

Konfigurationseinstellung stereogener
Stickstoffzentren: Koordination und Ringschluss
chiraler tertiärer Diamine

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von
Prisca K. Eckert
aus Erlangen

Dortmund 2012

Eingereicht am 16.05.2012 an der
Fakultät für Chemie der Technischen Universität Dortmund

Gutachter der Dissertation

- | | |
|--------------|-----------------------------|
| 1. Gutachter | Prof. Dr. Carsten Strohmann |
| 2. Gutachter | Prof. Dr. Klaus Jurkschat |

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

- | | |
|-------------|-----------------------------|
| 1. Prüfer | Prof. Dr. Carsten Strohmann |
| 2. Prüfer | Prof. Dr. Klaus Jurkschat |
| 3. Prüferin | Dr. Gabriele Trötscher-Kaus |

Vorsitzender der Prüfungskommission

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums

„Die wirklich erfolgreiche Durchführung anorganisch-chemischer Arbeiten ist aber nur demjenigen möglich, der nicht allein theoretischer Chemiker, sondern auch vollendeter Analytiker ist, und zwar nicht nur ein praktisch angelernter, mechanischer Arbeiter, sondern ein denkender, gestaltender Künstler, vor dem jede der durchgeführten Operationen in theoretischer Klarheit liegt, dem die Stöchiometrie in Fleisch und Blut übergegangen ist und der bei Allem, was er thut, von ästhetischem Geiste, dem Sinn für Ordnung und Sauberkeit, vor Allem aber vom Streben nach Wahrheit geleitet wird.“

Clemens Winkler, Auszug aus *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1900**, 33, 1693-1697.

Meinem Freund Julian Mager

Danksagung

Auf dem Weg zu dieser Doktorarbeit haben mich viele Menschen begleitet. Sie haben mir zugehört, mich unterstützt, mir zahlreiche Herausforderungen geboten und mir dadurch geholfen, dieses Werk zu entwickeln, zu verbessern und abzurunden. Die Arbeit an der Dissertation hat mir die Gelegenheit gegeben, viel zu lernen – über mich selbst und über meine Forschung. Sie hat es mir aber auch ermöglicht, viele besondere Menschen kennenzulernen und Freundschaften zu schließen. Allen Menschen zu danken, die mich auf dem Weg begleitet haben, würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen. Dennoch möchte ich die Gelegenheit nutzen und an dieser Stelle einige Personen schriftlich erwähnen.

Prof. Dr. Carsten Strohmann, in dessen Arbeitskreis ich diese Arbeit anfertigen konnte. Vielen Dank für die Möglichkeit, bei dir zu promovieren und für die vielen Freiräume, die ich bei der Gestaltung meines Themas hatte. Vielen Dank auch, dass du mein Engagement im JCF unterstützt hast und dass du mir die Gelegenheit gegeben hast, auf zahlreichen Tagungen meine Forschung zu präsentieren und mit anderen Wissenschaftlern ins Gespräch zu kommen. Vielen Dank, dass ich zum Forschen nach Frankreich fahren konnte, dass du die zahlreichen luftempfindlichen Kristalle gemessen hast, und dass du mir die Betreuung von Bachelorarbeiten und Forschungspraktikanten zugetraut und überlassen hast.

Jonathan Bauer. Vielen Dank für die guten Gespräche. Vielen Dank auch für das Messen mehrerer Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Dr. Victoria Colquhoun. Vielen Dank für die schöne Zeit und die guten Gespräche im Labor, im Büro, beim Kochen, beim Sport und auf den vielen langen Autofahrten. Vielen Dank auch für die zahlreichen Vorschläge, wie ich meine Doktorarbeit noch leserfreundlicher gestalten kann.

Ines dos Santos Vieira und *Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis*. Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit und das Testen meiner Zinkkomplexe als Katalysatoren für die Lactidpolymerisation.

Georg Dropalla, dessen Bachelorarbeit die erste Arbeit war, die ich im Rahmen der Doktorarbeit betreut habe. Die Ergebnisse seiner Arbeit machen Teile des Kapitels 4.1 aus und sind mit dem Verweis auf die Bachelorarbeit gekennzeichnet. Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit. Beim Betreuen deiner Arbeit habe ich sehr viel gelernt – unter anderem wie eine gute Danksagung aussieht.

Patricia Gollas und *Gina Kaczmarzik*. Vielen Dank für die gute Laune, die ihr stets verbreitet, die freundliche Versorgung mit leckerer Schokolade und das Organisieren zahlreicher schöner Arbeitskreis-Events.

Christopher Golz, in dessen Bachelorarbeit es uns gelungen ist, den Großteil des Kapitels 4.3 zu bearbeiten. Die Ergebnisse seiner Arbeit sind mit dem Verweis auf die Bachelorarbeit gekennzeichnet. Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit. Dank deiner schnellen Auffassungsgabe und deines großen Fleißes ist es gelungen, das Thema des Kapitels innerhalb kürzester Zeit nahezu vollständig zu bearbeiten.

Christa Hauschild. Vielen Dank für das Bereitstellen der Geräte zur Schmelzpunkt- und spezifischen Drehwertbestimmung. Vielen Dank auch für die Tipps zum Schreiben von Arbeitszeugnissen.

Jochen Heil, *Christoph Grebner* und *Prof. Dr. Claus Czeslik*. Vielen Dank für das unabhängig voneinander gegebene Feedback zu meinen quantenchemischen Berechnungen, die Hilfe bei der Klärung von Fachbegriffen und die Tipps zu geeigneten Fachbüchern.

Markus Hüfner und *Sylvia Marzian*. Vielen Dank für das Messen unzähliger Elementaranalysen beziehungsweise ESI-MS-Proben. Vielen Dank für die guten Tipps auch zur Probenvorbereitung und die kurzfristigen Messungen in letzter Minute. An dieser Stelle auch vielen Dank an den *Arbeitskreis Waldmann* für die Mitbenutzung des GC-MS-Geräts.

Prof. Dr. Klaus Jurkschat. Vielen Dank, dass Sie sich bereit erklärt haben, das Amt des zweiten Gutachters und zweiten Prüfers für diese Arbeit zu übernehmen.

Benjamin Kissel, Christa Nettelbeck, Mathias Hehn und Dr. Wolf Hiller. Vielen Dank für die Messungen meiner zahlreichen NMR-Proben, die Tipps zur Auswertung und die Sondertermine für die Proben, die sofort gemessen werden mussten.

Prof. Dr. Michael Knorr, in dessen Arbeitsgruppe in Frankreich ich einen Monat forschen konnte. Vielen Dank für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Hilfe bei der Organisation der Übernachtungsmöglichkeit und die motivierte und engagierte Betreuung.

Stephan Koller. Vielen Dank für dein offenes Ohr und deine Anregungen zu meinen quantenchemischen Berechnungen. Vielen Dank auch dafür, dass du durch den Aufbau und die Verwaltung unseres Clusters das quantenchemische Rechnen im Arbeitskreis überhaupt möglich gemacht hast.

Patrick Oberjat. Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit und deinen großen Fleiß. Durch die Synthese zahlreicher Liganden und die Probenvorbereitung für die Analytik hast du es mir ermöglicht, viel schneller viele Kapitel abzuschließen und neue zu erforschen.

Verena Schill, in deren Forschungspraktikum wir wichtige Schritte zur Optimierung der Synthese von *cis*-TMCDA verwirklichen konnten. Die Ergebnisse ihrer Arbeit machen Teile des Kapitels 4.2 aus und sind mit dem Verweis auf das Praktikum oder die Veröffentlichung gekennzeichnet. Danke für die gute Zusammenarbeit (auch im Saalpraktikum). Deine genaue Beobachtungsgabe und deine kritische Hinterfragung der Ergebnisse haben eine wichtige Grundlage für die gemeinsame Veröffentlichung gelegt.

Barbara Schnura, in deren Forschungspraktikum wir trotz technischer Widrigkeiten schöne Ergebnisse erhalten haben, die Teile der Kapitel 4.2.3 und 4.4.2 ausmachen und in der Arbeit mit dem Verweis auf das Praktikum gekennzeichnet sind. Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit und deine selbstständige Arbeit während des Praktikums. Vielen Dank auch, dass du unser Labor zum saubersten weit und breit umgestaltet hast.

Helga Schulte, Birgit Thormann und Peggy Sieg. Vielen Dank dafür, dass ihr durch eure zahlreichen organisatorischen Aufgaben und eure Hilfestellungen bei allem Uni-Organisatorischem einen reibungslosen Arbeitsalltag überhaupt erst möglich gemacht habt.

Michaela Schulte. Vielen Dank für die netten Gespräche und dein großes Engagement bei der Messung der Pulverdiffraktogramme und Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Dr. Gabriele Trötscher-Kaus. Vielen Dank für die engagierte Leitung des Praktikums und die Offenheit für neue Vorschläge. Vielen Dank auch, dass du dich bereiterklärst hast, das Amt der dritten Prüferin für diese Doktorarbeit zu übernehmen.

Christian Unkelbach. Vielen Dank, dass du stets für gute Laune im Labor und Büro gesorgt hast. Vielen Dank auch für deine große Hilfsbereitschaft und das Tauschen zahlreicher Termine.

Jens Warmers und Sarah Baumert, unseren Azubis. Vielen Dank, dass ihr mir zahlreiche Vorstufen und Liganden nachgekocht habt. Vielen Dank auch, Jens, für die leckere Pizza.

Cornelia Werner. Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit. Dank deines großen Engagements ist es uns in praktisch letzter Minute noch gelungen, das Kapitel 4.3 abzurunden und abzuschließen. Danke auch für das Messen zahlreicher Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Auch dem restlichen Arbeitskreis Strohmann, *Michaela Markert, Jana Becker und Irina Graf* sowie vielen ehemaligen Arbeitskreismitgliedern, den Mitgliedern der Arbeitskreise Jurkschat und Lippert und allen JCF-Mitgliedern möchte ich für die schöne gemeinsame Zeit danken.

Des Weiteren möchte ich einigen Personen von außerhalb der Uni danken:

Dr. Daniele Bruns, meiner Mentorin. Vielen Dank, dass Sie sich die Zeit genommen haben, um meinen Werdegang zu begleiten und mir mit Ihrer Ansicht zu vielen wichtigen Themen einen Blick über den Tellerrand zu ermöglichen.

Frank Eckert, meinem Bruder. Vielen Dank für die geniale Starthilfe mit LaTeX, das Programm zum Importieren der Tabellen, die Hilfe bei zahlreichen Fragen zur technischen Umsetzung des Layouts der Arbeit und das Adaptieren der Schriftart.

Barbara und Rudolf Eckert, meinen Eltern. Vielen Dank, dass ihr mich in meinem Wunsch, Chemie zu studieren und meine Doktorarbeit zu schreiben, stets bestärkt und unterstützt habt.

Waltraud Habelitz-Tkotz, meiner ehemaligen Chemielehrerin. Vielen Dank für den engagierten, didaktisch wertvollen Unterricht, der in mir das Interesse an der Chemie geweckt hat und mich dazu bewogen hat, Chemie zu studieren.

Julian Mager, meinem Freund, dank dessen Kochkünsten ich während des Schreibens der Doktorarbeit jeden Mittag und jedes Wochenende etwas leckeres zu essen hatte. Die große Dankbarkeit, die ich dir gegenüber empfinde, kann ich nicht mit Worten ausdrücken. In tiefster Liebe widme ich dir daher diese Arbeit.

Abkürzungen

Verwendete Abkürzungen

Å	Ångstrøm
Ac	Acetyl
Abb.	Abbildung
Ar	Aryl
b	breites Signal
B3LYP	Becke-style 3 Parameter Density Functional Theory (unter Verwendung des Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional)
Bn	Benzyl
Boc	tert-Butoxycarbonyl
Bu	Butyl
°C	Grad Celcius
CIPE	Complex-Induced Proximity Effect
COSMO	„COnductur like Screening MOdel“
Cp	Cylopentadienyl
d	Tage (days)
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuss (diastereomeric excess)
DoM	Dirigierte <i>ortho</i> -Metallierung

DMF	Dimethylformamid
d.r.	Diastereomerenverhältnis (diastereomeric ratio)
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess)
ECP	Pseudopotentiale („Effective Core Potential“)
e.r.	Enantionmerenverhältnis (enantiomeric ratio)
Hal	Halogenid
Kat.	Katalysator
Me	Methyl
Ms	Molsieb
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
PCM	„Polarizable Continuum Model“
Pr	Propyl
Ph	Phenyl
OTf	Trifluormethansulfonyl
RMSD	„Root Mean Square Deviation“
RT	Raumtemperatur
ÜZ	Übergangszustand
X	Halogen

Abkürzungen von Liganden und Kationen

Bis-TMCDA	(1 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,2' <i>R</i>)- <i>N</i> 1, <i>N</i> 1'-Ethan-1,2-diyl-bis-(<i>N</i> 1, <i>N</i> 2, <i>N</i> 2-trimethylcyclohexan-1,2-diamin)
-----------	--

(<i>R,R</i>)-CDEDMI	Cyclohexa[3a <i>R</i> ,7a <i>R</i>]-1,3-diethyl-1,3-dimethylimidazolidinium
(<i>R,R</i>)-CPrTMI	Cyclohexa[3a <i>R</i> ,7a <i>R</i>]-1-propyl-1,3,3-trimethylimidazolidinium
(<i>R,R</i>)-CPTMI	Cyclohexa[3a <i>R</i> ,7a <i>R</i>]-1-pentyl-1,3,3-trimethylimidazolidinium
(<i>R,R</i>)-CTrisTMI	Cyclohexa[3a <i>R</i> ,7a <i>R</i>]-1-trisdecyl-1,3,3-trimethylimidazolidinium
<i>cis</i> -CTMI	Cyclohexa[3a <i>S</i> ,7a <i>R</i>]-1,1,3,3-tetramethylimidazolidinium
(<i>R,R</i>)-CTMI	Cyclohexa[3a <i>R</i> ,7a <i>R</i>]-1,1,3,3-tetramethylimidazolidinium
(<i>R,R</i>)-DEDMCDA	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Diethyl- <i>N,N'</i> -dimethylcyclohexan-1,2-diamin
(<i>R,R</i>)-DiBDMCDA	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Di- <i>iso</i> -butyl- <i>N,N'</i> -dimethylcyclohexan-1,2-diamin
(<i>R,R</i>)-DISILAZAN	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(trimethylsilyl)cyclohexan-1,2-diamin
(<i>R,R</i>)-DMCDA	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Dimethylcyclohexan-1,2-diamin
<i>cis</i> -ETMCDA (<i>rac.</i>)	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)- <i>N</i> -Ethyl- <i>N,N,N'</i> -trimethylcyclohexan-1,2-diamin (<i>rac.</i>)
(<i>R,R</i>)-ETMCDA	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N</i> -Ethyl- <i>N,N,N'</i> -trimethylcyclohexan-1,2-diamin
(<i>R,R</i>)-iBDMCDA	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N iso</i> -Butyl- <i>N,N'</i> -dimethylcyclohexan-1,2-diamin
(<i>R,R</i>)-MTECDA	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N</i> -Methyl- <i>N,N,N'</i> -triethylcyclohexan-1,2-diamin
PMDTA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
(<i>R,R</i>)-PrTMCDA	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N</i> -Propyl- <i>N,N,N'</i> -trimethylcyclohexan-1,2-diamin
<i>cis</i> -PTMCDA (<i>rac.</i>)	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)- <i>N</i> -Pentyl- <i>N,N,N'</i> -trimethylcyclohexan-1,2-diamin (<i>rac.</i>)

(<i>R,R</i>)-PTMCDA	(1 <i>R,2R</i>)- <i>N</i> -Pentyl- <i>N,N'</i> -trimethylcyclohexan-1,2-diamin
(<i>R,R</i>)-MONOSILAZAN	(1 <i>R,2R</i>)- <i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)cyclohexan-1,2-diamin
(<i>R,R</i>)-TEEDA	(1 <i>R,2R</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylcyclohexan-1,2-diamin
<i>cis</i> -TMCDA	(1 <i>R,2S</i>)- <i>N,N,N',N',N'',N''</i> -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin
(<i>R,R</i>)-TMCDA	(1 <i>R,2R</i>)- <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen-1,2-diamin
TMS- <i>cis</i> -TMCDA (<i>rac.</i>)	(1 <i>R,2S</i>)- <i>N</i> -Trimethylsilylmethyl- <i>N,N,N'</i> -trimethylcyclohexan-1,2-diamin (<i>rac.</i>)
(<i>R,R</i>)-TrisTMCDA	(1 <i>R,2R</i>)- <i>N</i> -Trisdecyl- <i>N,N,N'</i> -trimethylcyclohexan-1,2-diamin

Erklärungen zu den Abkürzungen der Koordinationsverbindungen und Ringschlussprodukte

Um beim Lesen der Koordinationsverbindungen oder Ringschlussprodukte auf den ersten Blick zwischen der chiralen Information an den beiden stereogenen Kohlenstoffzentren des Cyclohexylrings und den beiden stereogenen Stickstoffzentren unterscheiden zu können, ist die Konfiguration der Kohlenstoffzentren direkt vor dem Liganden aufgelistet. Die für die folgende Arbeit besonders interessante Konfiguration der stereogenen Stickstoffzentren wird hingegen vor der eckigen Klammer des Komplexes oder Komplextions genannt. Im Komplex (*S*)-[CuCl₂{(*R,R*)-PTMCDA}] bezeichnet das blau eingefärbte *S* demnach die Konfiguration des stereogenen Stickstoffzentrums während die pink eingefärbten *Rs* die Konfiguration an den Kohlenstoffzentren des Liganden PTMCDA beschreiben.

Der Anhang zu dieser Doktorarbeit ist auf der beigefügten CD zu finden

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Hinführung zum Thema	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Hinführung zum Thema	4
2	Kenntnisstand	7
2.1	Spezifische Konfiguration durch Einbau des stereogenen Stickstoffzentrums in Ringe und anschließende Koordination an eine Metallverbindung: Spartein und seine Derivate	10
2.1.1	Koordinationsverbindungen mit (–)-Spartein (24)	10
2.1.2	Einsatz von (–)-Spartein (24) in asymmetrischen Synthesen	11
2.1.3	Grenzen bei der Verwendung von (–)-Spartein (24) und Lösungsansätze	14
2.2	Spezifische Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum durch ein chirales Rückgrat: Koordination von sekundären und tertiären (<i>1R,2R</i>)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten an Metallverbindungen	17
2.2.1	Koordinationsverbindungen mit sekundären (<i>1R,2R</i>)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten in der asymmetrischen Synthese	17
2.2.2	Kristallstrukturen von sekundären (<i>1R,2R</i>)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten mit Übergangsmetallverbindungen	20
2.2.3	Koordinationsverbindungen mit tertiären (<i>1R,2R</i>)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten mit stereogenen Stickstoffzentren in der asymmetrischen Synthese	23
2.2.4	Kristallstrukturen von tertiären (<i>R,R</i>)-TMCDA-Derivaten mit Übergangsmetallverbindungen	27
2.2.5	Synthese von sekundären und tertiären (<i>1R,2R</i>)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten mit stereogenen Stickstoffzentren	32

2.3	Ringschlussreaktionen von tertiären 1,2-Diaminen: Aufbau stereogener Stickstoffzentren spezifischer Konfiguration durch Quartärnisierung . . .	37
2.3.1	Darstellung von Imidazolidinium- und Piperaziniumsalzen durch Reaktion von tertiären 1,2-Diaminen mit 1,2-Dihalogenmethan . . .	37
2.3.2	Anwendung von Imidazolidiniumsalzen und ähnlichen Verbindungen	39
2.3.3	Verwendungsbeispiele für chirale Ammoniumsalze: Mögliche Anwendungsgebiete für Ringschlussprodukte mit stereogenen Stickstoffzentren spezifischer Konfiguration	41
3	Zielsetzung	43
4	Diskussion der Ergebnisse	47
4.1	Aufbau stereogener Stickstoffzentren mit spezifischer Konfiguration durch Koordination von (<i>R,R</i>)-TMCDA-Derivaten an Übergangsmetalle	47
4.1.1	Verbindungen ohne stereogenes Stickstoffzentrum: Koordination von (<i>R,R</i>)-TMCDA (6) an verschiedene Metallverbindungen	48
4.1.2	Verbindungen mit stereogenen Stickstoffzentren spezifischer Konfiguration: Koordination von (<i>R,R</i>)-TMCDA-Derivaten an Übergangsmetalle	67
4.1.3	Tetraaminliganden mit stereogenen Stickstoffzentren: Koordination von Bis-(<i>R,R</i>)-TMCDA (18) an Übergangsmetallhalogenide	105
4.1.4	Verbindungen mit schwach koordinierenden stereogenen Stickstoffzentren: Koordination von Silazanen an Übergangsmetallhalogenide	118
4.2	Auf dem Weg zu neuen TMCDA-Derivaten mit stereogenem Stickstoffzentrum: Synthese und Koordinationsverhalten von <i>cis</i> -TMCDA (158) und <i>cis</i> -TMCDA-Derivaten	128
4.2.1	Synthese von <i>cis</i> -TMCDA (158)	129
4.2.2	Verbindungen ohne stereogenes Stickstoffzentrum: Koordination von <i>cis</i> -TMCDA (158) an Übergangsmetalle	135
4.2.3	Verbindungen ohne stereogenes Stickstoffzentrum: Koordination von <i>cis</i> -TMCDA (158) an Lithiumorganyle	149

4.2.4	Synthese von <i>cis</i> -TMCDA-Derivaten mit stereogenem Stickstoffzentrum	165
4.2.5	Sauerstoffinsertion in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung	174
4.3	Aufbau stereogener Stickstoffzentren mit spezifischer Konfiguration durch Ringschlussreaktionen von (<i>R,R</i>)-TMCDA-Derivaten	178
4.3.1	Ringschlussreaktionen von <i>cis</i> -TMCDA (158) und (<i>R,R</i>)-TMCDA (6) mit Dihalogenmethan: Dikationen ohne stereogene Stickstoffzentren	179
4.3.2	Ringschlussreaktionen mit stereogenen Stickstoffzentren ohne spezifische Konfiguration	194
4.3.3	Ringschlussreaktionen mit ausgeprägter Isomerenanreicherung am stereogenen Stickstoffzentrum	207
4.4	Zusätzliche Projekte	220
4.4.1	Weitere Koordinationsverbindungen chiraler Diamine mit Übergangsmetallsalzen	220
4.4.2	Molekülstrukturen weiterer Verbindungen im Kristall	229
5	Zusammenfassung und Summary	236
5.1	Zusammenfassung	236
5.1.1	Selektive Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren durch die Koordination an Übergangsmetalle	236
5.1.2	Synthese, Koordinationsverhalten und α -Lithiierung des achiralen Liganden <i>cis</i> -TMCDA (158).	240
5.1.3	Isomerenangereicherte Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren durch die Reaktion mit Dichlor-, Dibrom- und Diiodmethan	244
5.2	Summary	247
5.2.1	Specific configurations at stereogenic nitrogen centres in coordination compounds with transition metals	247
5.2.2	Synthesis, coordination behaviour and α -lithiation of the achiral ligand <i>cis</i> -TMCDA (158).	250
5.2.3	Isomerically enriched configuration at stereogenic nitrogen centres via reaction with dichloromethane, dibromomethane and diiodomethane	254

6	Experimentalteil	257
6.1	Arbeits- und Messtechniken	257
6.1.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	257
6.1.2	Analytische Methoden	258
6.1.3	Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen	260
6.1.4	Quantenchemische Berechnungen	263
6.2	Darstellung der Koordinationsverbindungen von (<i>R,R</i>)-TMCDA mit Übergangsmetallen	263
6.2.1	Darstellung von trockenen Übergangsmetalldihalogeniden (Cobaltdichlorid, Kupferdichlorid und Nickeldichlorid)	263
6.2.2	Darstellung von [CoCl ₂ {(<i>R,R</i>)-TMCDA}] (161)	264
6.2.3	Darstellung von Kupfer(I)chlorid	264
6.2.4	Darstellung von [CuCl{(<i>R,R</i>)-TMCDA}] (165) und [{(<i>R,R</i>)-TMCDA}-Cu] ₂ (μ-CuCl ₂) ₂] (166)	265
6.2.5	Darstellung von [{H ₂ (<i>R,R</i>)-TMCDA}] ₂ [NiCl ₄]Cl ₂ (169)	266
6.2.6	Darstellung von [H(<i>R,R</i>)-TMCDA] ₂ [MgCl ₄] (174)	266
6.2.7	Darstellung von [ZnEt ₂ {(<i>R,R</i>)-TMCDA}] (175)	267
6.2.8	Darstellung von [HgBr ₂ {(<i>R,R</i>)-TMCDA}] (177)	267
6.2.9	Darstellung von Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (178)	268
6.2.10	Darstellung von [PdCl ₂ {(<i>R,R</i>)-TMCDA}] (179)	269
6.3	Synthese von (<i>R,R</i>)-TMCDA-Derivaten	270
6.3.1	Synthese von Diethyl-(<i>R,R</i>)-cyclohexan-1,2-diyldicarbamat (130)	270
6.3.2	Synthese von (<i>R,R</i>)-DMCDA (131)	271
6.3.3	Synthese von (<i>R,R</i>)-DiBDMCDA (121)	272
6.3.4	Synthese von (<i>R,R</i>)-DEDMCDA (120)	273
6.3.5	Synthese von (<i>R,R</i>)-PTMCDA (119)	274
6.3.6	Synthese von (<i>R,R</i>)-ETMCDA (116) und Bis-(<i>R,R</i>)-TMCDA (18)	276
6.3.7	Synthese von (<i>R,R</i>)-PrTMCDA (181)	278
6.4	Darstellung der Koordinationsverbindungen von (<i>R,R</i>)-TMCDA-Derivaten mit Zinkhalogeniden und Et ₂ Zn	279
6.4.1	Darstellung von (<i>S</i>)-[ZnBr ₂ {(<i>R,R</i>)-PrTMCDA}] (182)	279
6.4.2	Darstellung von (<i>S</i>)-[ZnEt ₂ {(<i>R,R</i>)-PTMCDA}] (183)	280
6.4.3	Darstellung von (<i>S,S</i>)-[Zn{(<i>R,R</i>)-DEDMCDA}Et ₂] (184)	281
6.4.4	Darstellung von (<i>S,S</i>)-[Zn{(<i>R,R</i>)-DiBDMCDA}Et ₂] (185)	281

6.5	Darstellung der Koordinationsverbindungen von (<i>R,R</i>)-TMCDA-Derivaten mit CuCl ₂	282
6.5.1	Darstellung von (<i>R,R</i>)-[H{(<i>R,R</i>)-DiBDMCDA}][CuCl ₂] (186) . . .	282
6.5.2	Darstellung der Komplexe (<i>S</i>)-[CuCl ₂ {(<i>R,R</i>)-PTMCDA}] (187) und (<i>S,S</i>)-[{(<i>R,R</i>)-PTMCDA}CuCl] ₂ (μ-Cl)[CuCl ₂] (188)	282
6.5.3	Darstellung von (<i>S,S</i>)-[CuCl ₂ {(<i>R,R</i>)-DEDMCDA}] (189)	283
6.6	Darstellung der Koordinationsverbindungen von (<i>R,R</i>)-TMCDA-Derivaten mit CoCl ₂	284
6.6.1	Darstellung von (<i>S,S</i>)-[CoCl ₂ {(<i>R,R</i>)-DEDMCDA}] (190)	284
6.6.2	Darstellung von (<i>S</i>)-[CoCl ₂ {(<i>R,R</i>)-ETMCDA}] (191)	284
6.7	Darstellung der Koordinationsverbindungen von (<i>R,R</i>)-TMCDA-Derivaten mit HgBr ₂	285
6.7.1	Darstellung von (<i>S</i>)-[HgBr ₂ {(<i>R,R</i>)-PrTMCDA}] (192)	285
6.7.2	Darstellung von (<i>S,S</i>)-[HgBr ₂ {(<i>R,R</i>)-DEDMCDA}] (193)	286
6.7.3	Darstellung von (<i>S</i>)-[HgBr ₂ {(<i>R,R</i>)-PTMCDA}] (194)	287
6.8	Darstellung der Koordinationsverbindungen von Bis-(<i>R,R</i>)-TMCDA (18) mit Übergangsmetallhalogeniden	288
6.8.1	Darstellung von (<i>R,R/S,S</i>)-[Co{Bis-(<i>R,R</i>)-TMCDA}Cl ₂] (195) . . .	288
6.8.2	Darstellung von (<i>S,S</i>)-[Hg{Bis-(<i>R,R</i>)-TMCDA}Br ₂] (196) und (<i>S,S</i>)-[Hg{Bis-(<i>R,R</i>)-TMCDA-κ ³ N,N',N'}Br ₂] (197)	289
6.8.3	Darstellung von (<i>R,S</i>)-[Cu{Bis-(<i>R,R</i>)-TMCDA}Cl][CuCl ₂] (198) . .	290
6.8.4	Darstellung von (<i>R,R</i>)-[Cu{Bis-(<i>R,R</i>)-TMCDA}I] (199)	290
6.9	Darstellung des Liganden (<i>R,R</i>)-DISILAZAN (201) und Koordination an Übergangsmetallverbindungen	291
6.9.1	Synthese von (<i>R,R</i>)-DISILAZAN (201)	291
6.9.2	Synthese von (<i>R,R</i>)-MONOSILAZAN (203)	292
6.9.3	Darstellung von Kristallen der Verbindungen (<i>R,S,R',S'</i>)-[ZnBr- {(<i>R,R</i>)-DMCDA} ₂]Br (204) und (<i>R,R</i>)-DISILAZAN (201)	293
6.9.4	Darstellung von (<i>R_N,S_{N'}</i>)-[ZnBr ₂ {(<i>R,R</i>)-MONOSILAZAN}] (205) .	293
6.9.5	Darstellung von (<i>R_N,S_{N'}</i>)-[CoCl ₂ {(<i>R,R</i>)-MONOSILAZAN}] (206) .	294
6.9.6	Darstellung von (<i>R,R</i>)-[Co{(<i>R,R</i>)-DISILAZAN}Cl ₂] (207)	295
6.10	Synthese von <i>cis</i> -TMCDA (158)	295
6.10.1	Synthese der Verbindung Bis(<i>cis</i> -cyclohexan-1,2-diamin)nickel(II)-chlorid (214)	295

6.10.2	Synthese von <i>cis</i> -Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (215)	296
6.10.3	Synthese von <i>cis</i> -Cyclohexan-1,2-diamin (159)	297
6.10.4	Synthese von <i>cis</i> -TMCDA (158)	298
6.11	Darstellung von Koordinationsverbindungen mit <i>cis</i> -TMCDA (158) und Übergangsmetallen	300
6.11.1	Darstellung von [CoCl ₂ (<i>cis</i> -TMCDA)] (217)	300
6.11.2	Darstellung von [CuCl ₂ (<i>cis</i> -TMCDA)] (218)	301
6.11.3	Darstellung von [CuI(<i>cis</i> -TMCDA)] ₂ (219)	301
6.11.4	Darstellung von [HgBr ₂ (<i>cis</i> -TMCDA)] (220)	302
6.11.5	Darstellung von [PdCl ₂ (<i>cis</i> -TMCDA)] (221)	302
6.11.6	Darstellung von [ZnEt ₂ (<i>cis</i> -TMCDA)] (222)	303
6.11.7	Darstellung von [ZnCl ₂ (<i>cis</i> -TMCDA)] (223)	304
6.11.8	Darstellung von [ZnBr ₂ (<i>cis</i> -TMCDA)] (224)	305
6.12	Darstellung von Koordinationsverbindungen mit zwei einfachen Lithiumalkylen sowie deren Vorstufen	306
6.12.1	Darstellung von [(<i>cis</i> -TMCDA)Li] ₂ (μ-Ph) ₂ (227)	306
6.12.2	Darstellung der Verbindung [(<i>cis</i> -TMCDA)Li(μ- <i>i</i> -Pr) ₂ Li(C ₃ H ₅)Li(<i>cis</i> -TMCDA)] (228)	306
6.12.3	Synthese von Allyltriphenylstannan (234)	307
6.12.4	Synthese von Allyllithium (229)	308
6.12.5	Darstellung von [(<i>cis</i> -TMCDA)Li(μ- <i>i</i> -Pr)(<i>i</i> -PrLi) ₄] (235)	309
6.12.6	Synthese von Cyclopentadienyllithium (236)	309
6.12.7	Darstellung von [Li(C ₃ H ₅){(<i>R,R</i>)-TMCDA}] (237)	310
6.12.8	Darstellung von [LiCp{(<i>R,R</i>)-TMCDA}] (238)	311
6.12.9	Darstellung von [LiCp(<i>cis</i> -TMCDA)] (239)	311
6.13	Synthese von <i>cis</i> -TMCDA-Derivaten	312
6.13.1	Darstellung von TMS- <i>cis</i> -TMCDA (<i>rac.</i>) (241)	312
6.13.2	Synthese von <i>cis</i> -PTMCDA (<i>rac.</i>) (245)	314
6.13.3	Synthese von <i>cis</i> -ETMCDA (<i>rac.</i>) (247) und Bis- <i>cis</i> -TMCDA (<i>Diastereomere</i> ngemisch) (246)	315
6.14	Darstellung von <i>N</i> -Lithiummethoxy- <i>N,N',N'</i> -trimethylcyclohexan-(<i>1R,2S</i>)-diamin (<i>rac.</i>) (248)	317
6.15	Synthese von Ringschlussprodukten von TMCDA und seinen Derivaten .	317
6.15.1	Darstellung von [<i>cis</i> -CTMI]Cl ₂ (251)	317

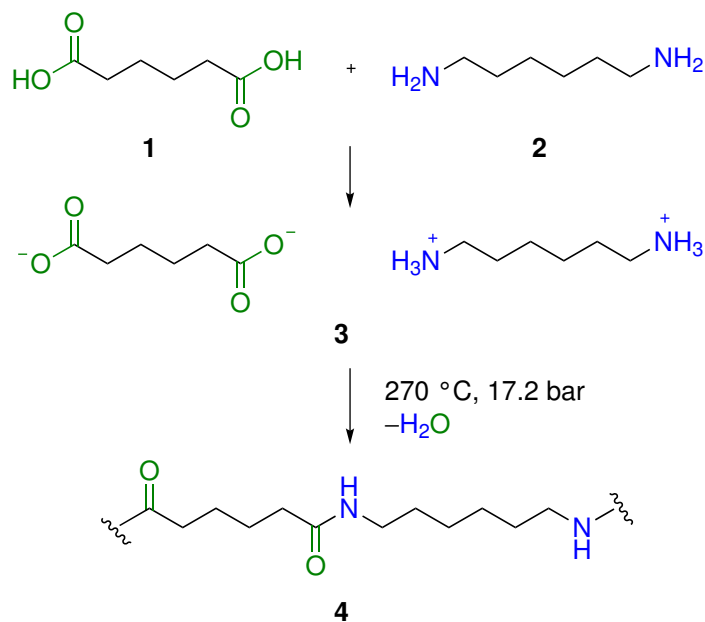
6.15.2	Darstellung von [<i>cis</i> -CTMI]Br ₂ (252)	318
6.15.3	Darstellung von [<i>cis</i> -CTMI]I ₂ (253)	319
6.15.4	Darstellung von [(<i>R,R</i>)-CTMI]Cl ₂ (254)	320
6.15.5	Darstellung von [(<i>R,R</i>)-CTMI]Br ₂ (255)	321
6.15.6	Darstellung von [(<i>R,R</i>)-CTMI]I ₂ (256)	322
6.15.7	Darstellung von [(<i>R,R</i>)-CTMI][I ₃]I (257)	323
6.15.8	Darstellung von [<i>cis</i> -CTMI][CuCl ₃] (258)	324
6.15.9	Darstellung von [(<i>R,R</i>)-CTMI][CuCl ₃] (259)	324
6.15.10	Darstellung von [(<i>R,R</i>)-CDEDMI]Cl ₂ (260)	325
6.15.11	Darstellung von [(<i>R,R</i>)-CDEDMI]Br ₂ (261)	326
6.15.12	Darstellung von [(<i>R,R</i>)-CDEDMI]I ₂ (262)	327
6.15.13	Synthese von (<i>R,R</i>)-TrisTMCDa (263)	328
6.15.14	Darstellung von [(<i>R,R</i>)-CPTMI]Cl ₂ (264)	330
6.15.15	Darstellung von [(<i>R,R</i>)-CPTMI]Br ₂ (265)	331
6.15.16	Darstellung von [(<i>R,R</i>)-CPTMI]I ₂ (266)	332
6.15.17	Synthese von [(<i>R,R</i>)-CTrisTMI]Cl ₂ (267)	333
6.15.18	Synthese von [(<i>R,R</i>)-CTrisTMI]Br ₂ (268)	334
6.15.19	Darstellung von (<i>S</i>)-[(<i>R,R</i>)-CPrTMI]Cl ₂ (269)	334
6.15.20	Darstellung von (<i>S</i>)-[(<i>R,R</i>)-CPrTMI]Br ₂ (270)	336
6.15.21	Darstellung von (<i>S</i>)-[(<i>R,R</i>)-CPrTMI]I ₂ (271)	337
6.16	Darstellung weiterer Verbindungen	338
6.16.1	Darstellung von (<i>S</i>)-[ZnBr ₂ {(<i>R,R</i>)-MTECDA}] (273)	338
6.16.2	Darstellung von (<i>S,S</i>)-[PdCl ₂ {(<i>R,R</i>)-iBDMCDA}] (275)	339
6.16.3	Darstellung von (<i>R,S,R',S'</i>)-[CuCl{(<i>R,R</i>)-DMCDA} ₂]Cl (276)	340
6.16.4	Darstellung von (<i>R,S,R',S'</i>)-[ZnBr{(<i>R,R</i>)-DMCDA} ₂]Br (204)	341
6.16.5	Darstellung von (<i>R,S,R',S'</i>)-[CoCl{(<i>R,R</i>)-DMCDA} ₂]Cl (277)	342
6.16.6	Darstellung von Kristallen von (<i>R,R</i>)-TMCDA (6)	342
6.16.7	Darstellung von [ZnBr ₂ (<i>cis</i> -PTMCDA)] (279)	343

8	Anhang	361
8.1	Weitere Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen, den quantenchemischen Berechnungen und den Pulverdiffraktogrammen von Kapitel 4.1	361
8.2	Weitere Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen und den quantenchemischen Berechnungen von Kapitel 4.2	382
8.3	Weitere Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen und den quantenchemischen Berechnungen von Kapitel 4.3	393
8.4	Weitere Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen und den quantenchemischen Berechnungen von Kapitel 4.4	403

1 Einleitung und Hinführung zum Thema

1.1 Einleitung

Im Jahr 1935 wurde von W. H. Carothers zum ersten Mal ein Polymer synthetisiert, das sich in den folgenden Jahrzehnten zu einem wichtigen Produkt der chemischen Industrie entwickeln würde. Der Chemiker setzte Adipinsäure (1) mit Hexan-1,6-diamin (2) zum entsprechenden Salz 3 um, welches anschließend in einer Polykondensationsreaktion unter hohen Temperaturen und hohem Druck zum entsprechenden Polymer, Nylon 6,6 (4) reagierte (Schema 1.1).^[1,2]



Schema 1.1: Synthese von Nylon 6,6 (4).^[1,2]

Innerhalb von 5 Jahren wurde die Produktion von Nylon 6,6 (4) im Tonnenmaßstab realisiert. Fasern der ersten vollkommen synthetischen Kunstfaser wurden dabei zunächst als Ersatz für Seide in Produkten wie Strumpfhosen eingesetzt. Inzwischen wird Nylon 6,6 (4) jedoch aufgrund seiner Reißfestigkeit (bedingt durch die Ausbildung von

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Polymerketten), seiner Elastizität sowie seiner Eigenschaft schnell zu trocknen, auch als Ausgangsmaterial für Kleidung, Zahnbürsten, Fallschirme, Heißluftballons oder Spritzen verwendet (Abb. 1.1).^[2]

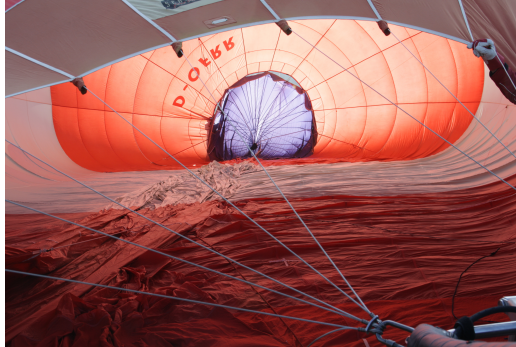


Abb. 1.1: Ein Anwendungsbeispiel für Nylon 6,6 (4).

Wie in Schema 1.1 gezeigt wurde, handelt es sich bei einem der Edukte der Polymerisation um ein Amin, Hexan-1,6-diamin (2). Dieses 1,6-Diamin zählt zu den sogenannten primären Aminen, da die Aminogruppen jeweils nur durch eine Organylgruppe substituiert sind. Daneben gibt es noch sekundäre Amine mit zwei und tertiäre Amine mit drei Organylresten. Tertiäre Amine des Typs **A**, deren Stickstoffzentren neben dem freien Elektronenpaar drei verschiedene Substituenten besitzen, weisen eine Besonderheit auf. Das sogenannte stereogene Stickstoffzentrum kann in zwei verschiedenen Konfigurationen vorliegen, die je nach Anordnung der Substituenten nach CAHN, INGOLD und PRELOG mit (*R*)- oder (*S*)-Konfiguration bezeichnet werden. Zwei Moleküle mit stereogenen Stickstoffzentren dieser beiden Konfigurationen verhalten sich (in Abwesenheit weiterer Chiralitätszentren) zueinander wie Bild und Spiegelbild (Abb. 1.2).^[1]

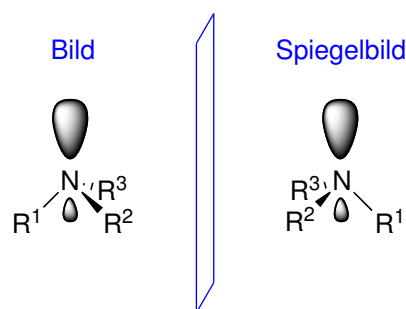
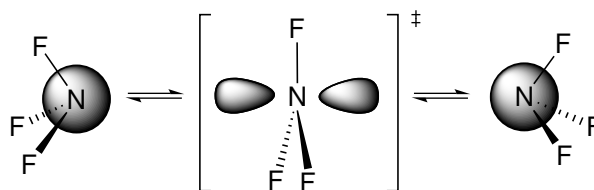


Abb. 1.2: Tertiäre Amine des Typs **A** mit stereogenen Stickstoffzentren.

Im Gegensatz zu kohlenstoffzentrierten Chiralitätszentren ist die Stereoinformation

am Stickstoffzentrum meistens nicht fixiert, da eine Inversion über einen planaren Übergangszustand möglich ist.^[1] Die Aktivierungsenergie für diese Inversion beträgt zum Beispiel für Ammoniak nur 24.5 kJ/mol (unter Berücksichtigung des Tunnel-Effekts nur 12.6 kJ/mol).^[3]

Auch bei tertiären Aminen ist die Inversionsbarriere sehr niedrig. So beträgt sie für Trimethylamin nur 31.4 kJ/mol.^[3] Um die Aktivierungsenergie für die Inversion einfacher tertiärer Amine signifikant zu erhöhen bedarf es zum Beispiel stark elektronegativer Substituenten wie Fluor. Dies lässt sich mit der Bent'schen Regel erklären, gemäß der N-F-Bindungen bevorzugt p-Charakter besitzen.^[4] Das freie Elektronenpaar besitzt daher s-Charakter (Schema 1.2). Im planaren Übergangszustand muss sich das freie Elektronenpaar jedoch in einem p-Orbital befinden. Die daraus resultierenden sp^2 -Hybridorbitale, die im planaren Übergangszustand die Bindungen zu den Fluorsubstituenten ausbilden, führen aufgrund des erhöhten s-Charakters zu einem ungünstigeren Übergangszustand. Die daraus resultierende erhöhte Inversionsbarriere von Trifluoramin (5) beträgt 250 kJ/mol und kann somit bei Raumtemperatur nicht überschritten werden.^[3]



Schema 1.2: Inversion von Trifluoramin (5).

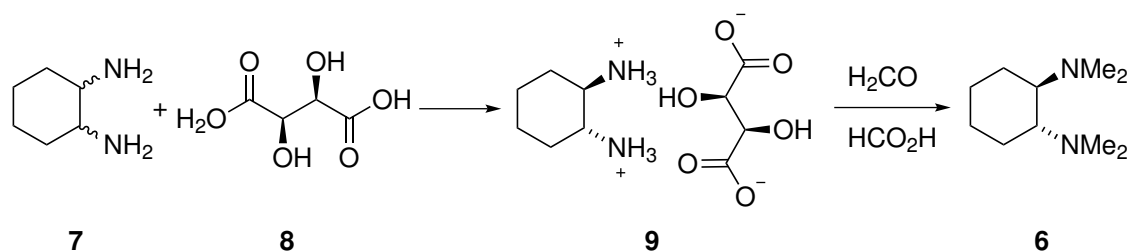
Bei den höheren Homologen der Amine, den Phosphanen, ist der Hybridisierungsdefekt der Grund für eine stabile Konfigurationseinstellung am stereogenen Phosphorzentrum. Er führt dazu, dass im Grundzustand keine Hybridorbitale gebildet werden.^[3] Da P-H-Bindungen am günstigsten durch die Überlappungen von $1s$ - und $3p$ -Orbitalen entstehen können, werden die Bindungen zu den Substituenten durch p -Orbitale ausgebildet, während das freie Elektronenpaar in einem s -Orbital liegt.^[4,5] Aufgrund des Hybridisierungsdefektes ist zudem der sp^2 -konfigurierte Übergangszustand besonders ungünstig. Daher beträgt die Aktivierungsenergie für die Inversion von PH_3 155 kJ/mol und führt zu einer stabilen Konfiguration von stereogenen Phosphorzentren.^[3]

Phosphane mit stereogenem Phosphorzentrum spezifischer Konfiguration wurden seit den 1970er Jahren erforscht und werden vorwiegend als Liganden in stereoselektiven Ruthenium- oder Rhodium-katalysierten Hydrierungen eingesetzt.^[6] Sie sind nützliche

Liganden für Katalysatoren, welche auch die Stereoselektivität von Synthesen erhöhen. Wie im Folgenden gezeigt werden soll, ist die Einstellung einer spezifischen Konfiguration jedoch nicht nur an Phosphor- sondern auch an Stickstoffzentren von großem Interesse.

1.2 Hinführung zum Thema

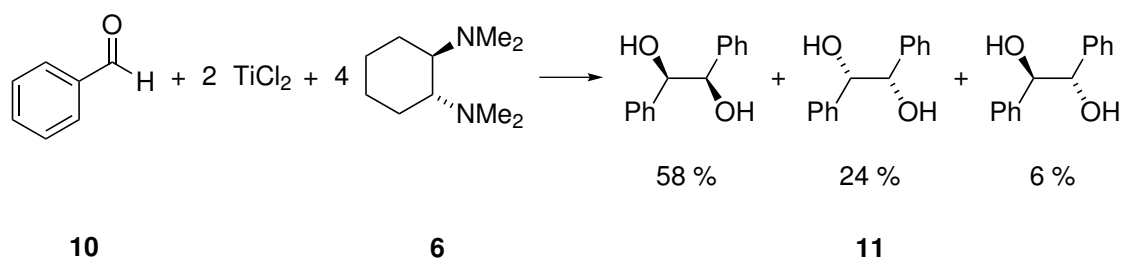
Chirale tertiäre Diamine werden in der präparativen Synthese häufig eingesetzt, um die Stereoselektivität einer Reaktion zu erhöhen. So werden sie unter anderem für Deprotonierungen und nucleophile Additionsreaktionen an Lithiumorganyle koordiniert, was zu einer chiralen Umgebung des Reagenzes und damit zur Stereoselektivität der Reaktion führt.^[7] Koordiniert an Übergangsmetalle werden sie als Katalysatoren für stereoselektive Redox- und Kreuzkupplungsreaktionen verwendet.^[7] Viele der eingesetzten chiralen Aminliganden sind Prolin- oder Bispindinderivate.^[7] Andere basieren auf dem Liganden (*R,R*)-TMCDA (**6**) (Die Namen aller Liganden sind im Abkürzungsverzeichnis erklärt). Dessen Vorstufe, Cyclohexan-1,2-diamin (**7**), ist ein günstiges Abfallprodukt der in Kapitel 1.1 beschriebenen Nylonsynthese.^[7,8] Aus einem Gemisch aller drei Isomere wird durch selektive Kristallisation mit L-(+)-Weinsäure (**8**) (*R,R*)-Cyclohexan-1,2-diammoniummono-(+)-tartrat (**9**) isoliert und anschließend in einer Eschweiler-Clarke-Reaktion zu (*R,R*)-TMCDA (**6**) methyliert (Schema 1.3).^[9,10]



Schema 1.3: Synthese von (*R,R*)-TMCDA (**6**).^[9,10]

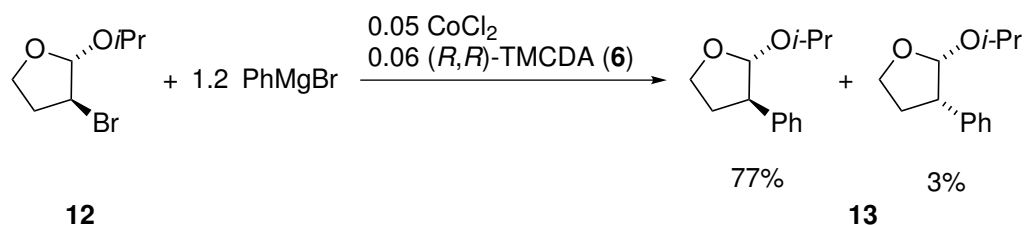
(*R,R*)-TMCDA (**6**) wurde bereits in vielen stereoselektiven Reaktionen eingesetzt. Die Koordination von (*R,R*)-TMCDA (**6**) an TiCl_2 ergibt Katalysatoren, die zu einer isomerenanreichernden Pinakolkupplung von Benzaldehyd (**10**) zum Produkt (**11**) führen (Schema 1.4).^[11]

Analog führt auch die Koordination von (*R,R*)-TMCDA (**6**) an CoCl_2 zu Katalysatoren. Diese können in der diastereomerenanreichernden Kreuzkupplung an halogensubstitu-



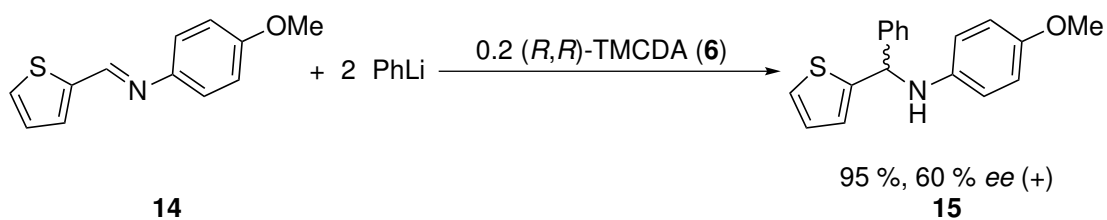
Schema 1.4: Isomerenanreicherung der Pinakolkupplung durch Zugabe von (R,R) -TMEDA (**6**).^[11]

ierten Acetalen eingesetzt werden, wie zum Beispiel bei der Umsetzung von Verbindung **12** zu Verbindung **13** (Schema 1.5).^[12]



Schema 1.5: Diastereomerenanreichernde Kreuzkupplung durch Zugabe von (R,R) -TMEDA (**6**).^[12]

Im Bereich der Koordination von chiralen Diaminliganden an Reagenzien sei die isomerenanreichernde Addition von Phenyllithium an das Imin **14** durch die Zugabe von (R,R) -TMEDA (**6**) unter Erhalt des Produktes **15** erwähnt (Schema 1.6).^[13] Das Koordinationsverhalten von (R,R) -TMEDA (**6**) an Lithiumorganyle wurde bereits umfassend untersucht, wird jedoch an dieser Stelle nicht weiter erläutert.^[14–16]



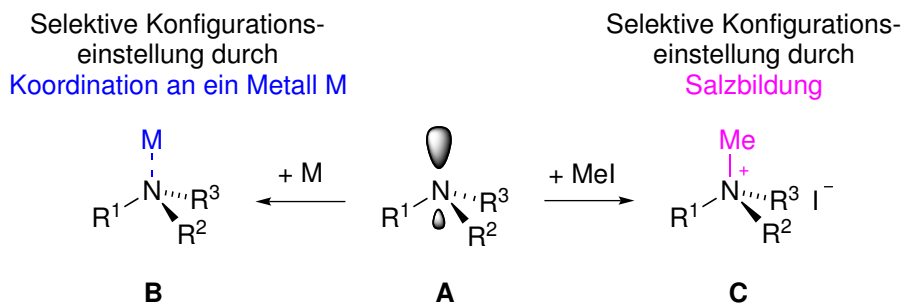
Schema 1.6: Durch Zugabe von (R,R) -TMEDA (**6**) enantiomerenangereichernde nucleophile Addition.^[13]

Bei allen genannten Reaktionen führt die Koordination des chiralen Diamins an ein Metall zur Anreicherung eines Isomers. Nun wäre es anzunehmen, dass diese Stereose-

lektivität noch erhöht werden könnte, wenn die stereogenen Zentren des Amins nicht, wie zum Beispiel bei (*R,R*)-TMCDA (**6**) am Cyclohexylring, sondern näher am Metall wären. Dazu wäre ein stereogenes Stickstoffzentrum mit spezifischer Konfiguration bestens geeignet. Welche Möglichkeiten es bereits gibt und welche es zusätzlich geben könnte, um ein chirales Diamin mit spezifischer Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum zu erhalten, wird im Kenntnisstand erörtert.

2 Kenntnisstand

Wie bereits in der Einleitung (Kapitel 1.1) erläutert wurde, kann die Konfiguration an stereogenen Stickstoffzentren nur dann selektiv eingestellt werden, wenn die Inversion desamins verhindert wird. Dies birgt einige Herausforderungen, ist jedoch, wie in Kapitel 1.2 erklärt wurde, für die präparative Chemie von großem Interesse. Grundsätzlich ist neben dem Einbau von elektronegativen Resten am Stickstoffzentrum eine weitere Möglichkeit denkbar, um eine spezifische Konfiguration einzustellen: Besitzt ein chiraler Aminligand kein freies Elektronenpaar am Stickstoffzentrum, kann eine Inversion über einen planaren Übergangszustand nicht mehr erfolgen. Um dies zu erreichen, könnte das stereogene Stickstoffzentrum des tertiärenamins des Typs **A** entweder über das freie Elektronenpaar an ein Metallzentrum koordiniert (**B**), oder unter Ausbildung eines Salzes (**C**) quartärnisiert werden (Schema 2.1).



Schema 2.1: Verhinderung der Inversion an einem Amin durch Koordination an ein Metall oder Salzbildung.

Eine selektive Konfigurationseinstellung durch Koordination wäre denkbar, wenn ein Diaminligand zusätzliche Koordinationszentren wie zum Beispiel Amin-, Alkohol- oder Ethergruppen enthält. Gäbe es nur eine geometrische Möglichkeit, alle funktionellen Gruppen an das Metallzentrum zu koordinieren oder zu binden, wäre die Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum selektiv eingestellt. Wie jedoch ein Beispiel aus dem eigenen Arbeitskreis zeigt, muss die Konfiguration nicht bei jedem koordinierenden Liganden im Komplex gleich sein. In den in Abbildung 2.1 dargestellten Komplexen **16** und

17 weist je ein stereogenes Stickstoffzentrum (*R*)- und (*S*)-Konfiguration auf.^[17,18]

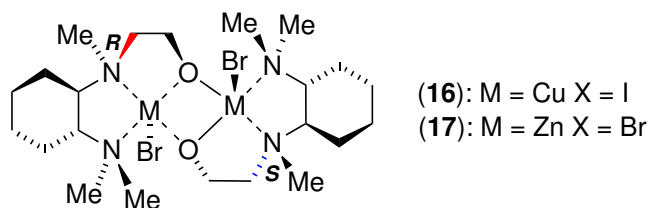


Abb. 2.1: Unterschiedliche Konfigurationen der stereogenen Stickstoffzentren der beiden Liganden.^[17,18]

In ähnlicher Weise führt die Koordination von Bis-(*R,R*)-TMCDAs (**18**) an Zinkbromid zu einem Gemisch aus (*R*)- und (*S*)-Konfiguration an den beiden stereogenen Stickstoffzentren der Verbindung **19**. In der Koordinationsverbindung mit Lithiumbromid weisen jedoch beide stereogenen Stickstoffzentren der Verbindung **20** (*S*)-Konfiguration auf (Abb. 2.2).^[18]

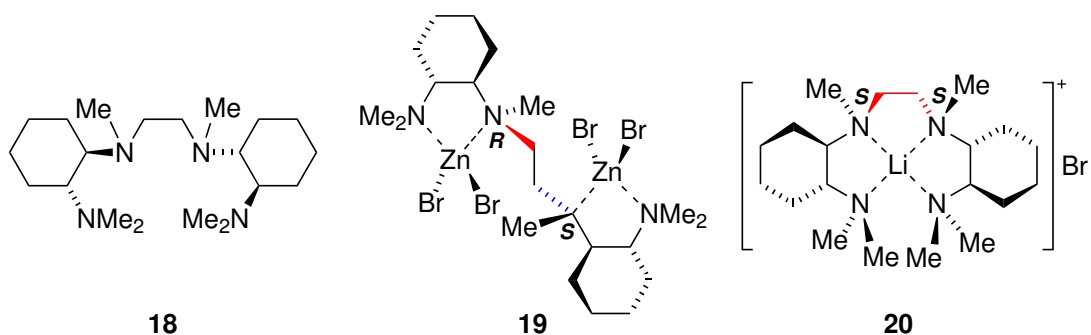
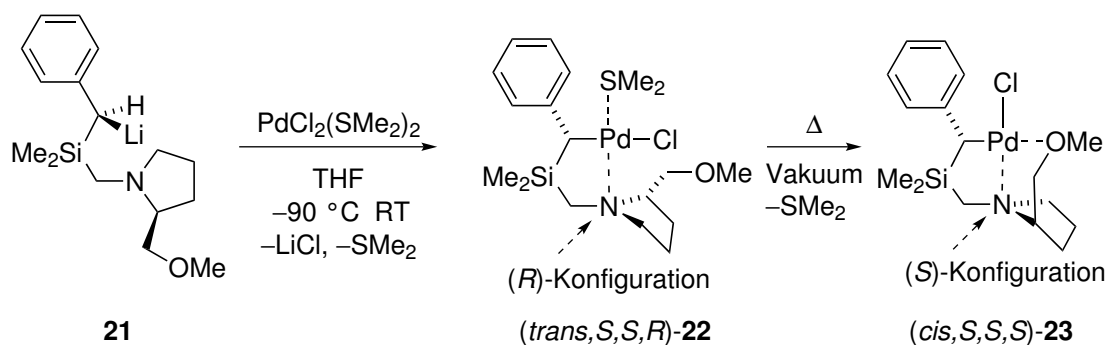


Abb. 2.2: Bis-(*R,R*)-TMCDAs (**18**) und dessen Koordinationsverbindungen **19** und **20**.^[18]

Für ein besseres Verständnis der selektiven - oder auch nicht selektiven - Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren, wäre es interessant zu wissen, ob es sich bei der Koordination um eine thermodynamische oder eine kinetische Produktbildung handelt. Bei den oben genannten Beispielen wurde nicht näher untersucht, um welche Art der Produktbildung es sich handelt. Dies kann jedoch für die Bildung einer selektiven Konfiguration entscheidend sein, wie das nächste Beispiel aus dem eigenen Arbeitskreis zeigt. Es handelt sich um die in Schema 2.2 dargestellte Reaktion, bei der aus der lithiierten Verbindung **21** je nach Reaktionsbedingungen das kinetische Produkt **22** mit (*R*)- oder das thermodynamische Produkt **23** mit (*S*)-Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum gebildet wird.^[19]



Schema 2.2: Unterschiedliche Konfiguration am Stickstoffzentrum je nach Reaktionsbedingungen.^[19]

Bei den bisher gezeigten Beispielen lagen neben dem koordinierenden stereogenen Stickstoffzentrum noch weitere Bindungen des Liganden an das Metallzentrum vor. Auch bei Diaminliganden die keine weitere funktionelle Gruppe aufweisen, ist die Einstellung einer spezifischen Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum möglich. Dies kann durch den Aufbau komplizierter Ringstrukturen, wie sie zum Beispiel Bispindinderivate aufweisen, oder durch chirale Informationen im Liganden geschehen.

Im Folgenden soll anhand von ausgewählten Beispielen ein Überblick über Koordinationsverbindungen mit stereogenem Stickstoffzentrum gegeben werden. Dabei werden nur Diaminliganden berücksichtigt, welche weder weitere Koordinationsstellen noch andere Möglichkeiten der Bindung an ein Metallzentrum aufweisen. Es werden Methoden zur Darstellung, Anwendungsmöglichkeiten sowie Vor- und Nachteile der jeweiligen Art der selektiven Konfigurationseinstellung erläutert. Die wenigen Beispiele, bei denen untersucht wurde, ob es sich um eine thermodynamische oder kinetische Produktbildung handelt, werden besonders herausgehoben.

Neben einer Unterbindung der Inversion am stereogenen Stickstoffzentrum durch Koordination an eine Metallverbindung wird auch die Möglichkeit der Quartärnisierung, einer kinetischen Produktbildung, diskutiert. Dies wird in Kapitel 4.3 näher erläutert.

2.1 Spezifische Konfiguration durch Einbau des stereogenen Stickstoffzentrums in Ringe und anschließende Koordination an eine Metallverbindung: Spartein und seine Derivate

Eine Möglichkeit der Darstellung chiraler Diamine mit spezifischer Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren ist der Einbau der Stickstoffzentren in Ringstrukturen mit anschließender Koordination an ein Metallzentrum. Ein bekanntes Beispiel, bei dem auf diesem Weg eine spezifische Konfiguration eingestellt werden kann, ist das Bispindinderivat (–)-Sparteinein (**24**) (Abb. 2.3).

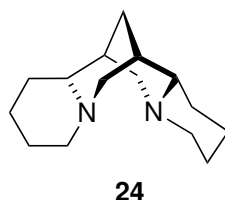


Abb. 2.3: Der chirale Diaminligand (–)-Sparteinein (**24**).

2.1.1 Koordinationsverbindungen mit (–)-Sparteinein (**24**)

Während bei (–)-Sparteinein (**24**) sowohl eine *cisoid*e als auch eine *transoid*e Konformation (bei der ein freies Elektronenpaar durch Inversion des Stickstoffzentrums in Richtung der CH₂-Brücke zeigt) denkbar wären, ist die *cisoid*e Konformation, bei der beide Elektronenpaare in die entgegengesetzte Richtung der CH₂-Brücke und damit in die gleiche Richtung zeigen, für eine Koordination an Metalle besonders günstig. Nur so kann (–)-Sparteinein (**24**) als zweizähliger Chelatligand über beide Stickstoffzentren an das Metall koordinieren. Zahlreiche Studien zeigen, dass stets nur das *cisoid*e Konformer in Koordinationsverbindungen mit Verbindung **24** gefunden wird. Die Strukturen der zahlreichen Koordinationsverbindungen mit (–)-Sparteinein (**24**) und Übergangsmetallsalzen sollen an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden, da es sich um Monomere ohne weitere Besonderheiten handelt. Die Koordination von (–)-Sparteinein (**24**) an *tert*-Butyllithium hingegen führte zur ersten monomeren Struktur eines Butyllithiums **25**.^[20] Im Gegensatz dazu werden mit *n*-Butyllithium, Methyllithium, Phenyllithium, Lithiumphenolat sowie einem Gemisch der beiden letzten Reagenzien die dimeren Aggregate **26**, **27**, **28**, **29** und **30** gebildet (Abb. 2.4).^[21–25] Dabei besagen quantenchemischen Berechnungen, dass das

Aggregat mit Phenyllithium und Lithiumphenolat etwas günstiger ist als das Aggregat mit jeweils nur einem der beiden Lithiumreagenzien.^[24] Mit Phenyllithium kann außerdem die Verbindung **31** mit einer seltenen, nichtzyklischen Leiterstruktur erhalten werden.^[22] Isopropyllithium bildet die dimere Verbindung **32** mit einem Gemisch aus (–)-Sparteïn (**24**) und Diethylether.^[21] Mit Diphenylallyllithium und (–)-Sparteïn (**24**) wird die monomere Verbindung **33** erhalten, bei der das Lithiumzentrum an die Allylgruppe η^3 -koordiniert ist.^[26] Diese η^3 -Koordination ist typisch für Verbindungen mit Diaminen und Allyllithiumderivaten.^[27]

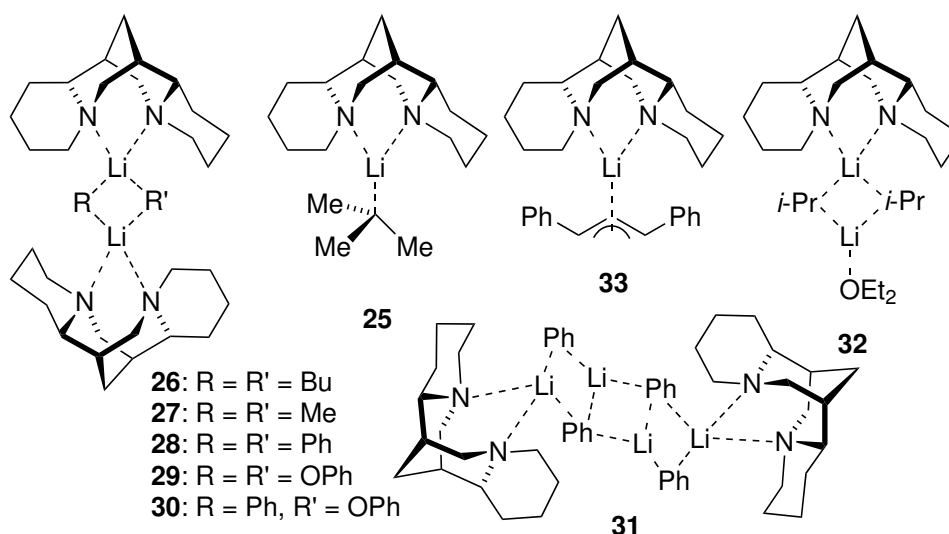
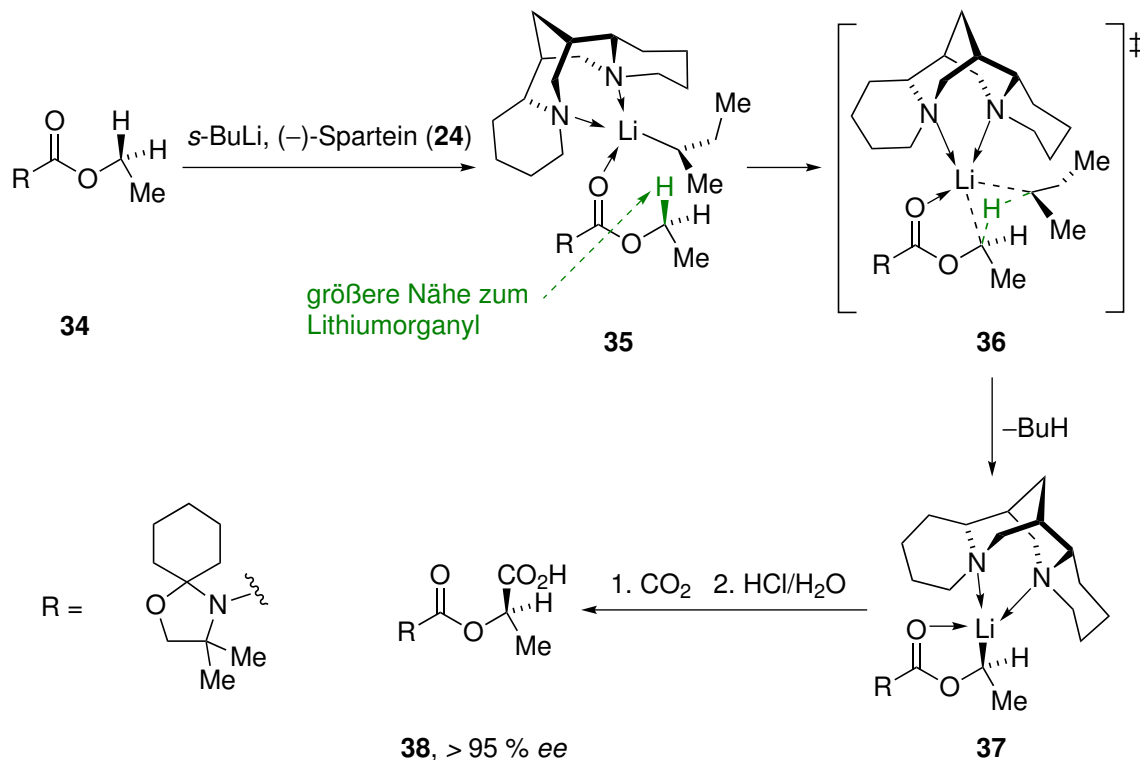


Abb. 2.4: Koordinationsverbindungen bestehend aus (–)-Sparteïn (**24**) und verschiedenen Lithiumorganylanen.^[20-25]

2.1.2 Einsatz von (–)-Sparteïn (**24**) in asymmetrischen Synthesen

(–)-Sparteïn (**24**) ist ein chiraler Diaminligand, der in großen Mengen aus Besenginster (*Cytisus scoparius*) extrahiert werden kann.^[28] Aufgrund dessen guter Verfügbarkeit kam der Ligand **24** als Koordinationsverbindung mit Lithiumorganylanen bereits früh in der asymmetrischen Synthese zum Einsatz. Eine bekannte Anwendung ist die stereoselektive Deprotonierung eines Carbamats aus dem Arbeitskreis HOPPE (Schema 2.3). Dabei entsteht zunächst durch die Koordination der Carbonylgruppe des Carbamats **34** und der beiden Aminfunktionen des chiralen Reagenzes (–)-Sparteïn (**24**) an *sec*-Butyllithium der Komplex **35**. Durch die chirale Umgebung des Lithiumorganyls in der Koordinationsverbindung **35** ist eines der beiden Protonen der CH₂-Gruppe in größerer räumlicher Nä-

he zum Deprotonierungsreagenz. Dies führt zu einer stereoselektiven Deprotonierung über den Übergangszustand **36** zur Verbindung **37**, welche anschließend zum Produkt **38** weiterreagieren kann. Laut der Veröffentlichung von HOPPE, HINTZE und TEBBEN kann das Produkt **38** mit über 95 % Enantiomerenüberschuss erhalten werden.^[29]

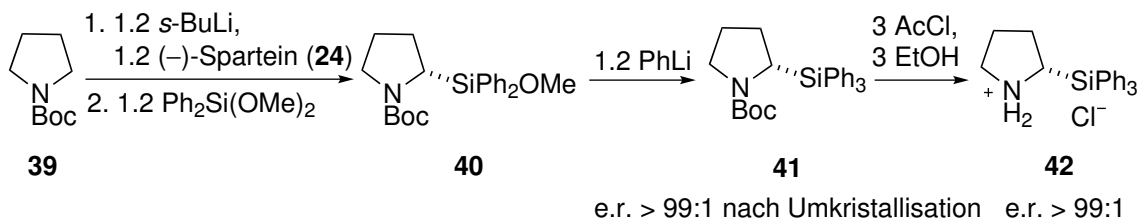


Schema 2.3: Deprotonierung des Carbamats **34** mit *sec*-Butyllithium und (-)-Sparteine (**24**).

Der hier beschriebene Ablauf der Vorkoordinierung des Lithiumorgananyls an das Carbamat mit resultierender Herabsenkung der Aktivierungsenergie für eine stereospezifische Deprotonierung ist ein typisches Beispiel für den sogenannten "Complex-Induced Proximity Effect" (CIPE). Dieser kann nicht nur zur Stereoselektivität, sondern auch zur Regioselektivität einer Reaktion beitragen, beispielsweise in der bekannten dirigierenden *ortho*-Metallierung (DoM).^[30]

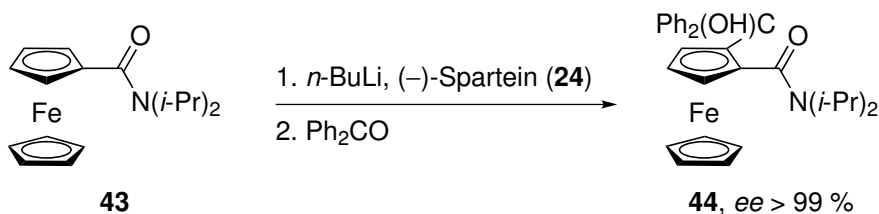
Auch in dem im Folgenden beschriebenen Beispiel führt die dirigierende *ortho*-Metallierung zu einer regio- und gleichzeitig stereoselektiven Reaktion. Die Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin (**39**) mit *sec*-Butyllithium in Gegenwart des chiralen Diaminliganden (-)-Sparteine (**24**) führt über das Intermediat **40** zu einer isomerenangereicherten Darstellung der Verbindung (*S*)-**41**. Dieser Reaktionstyp wurde erstmals im Arbeitskreis

BEAK erforscht und kürzlich optimiert, um das enantiomerenreine Salz **42** als Katalysator für eine asymmetrische Michaeladdition zu erhalten (Schema 2.4).^[31,32]



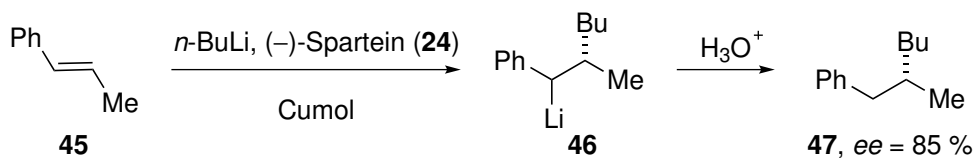
Schema 2.4: Stereoselektive Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin (**39**).^[32]

Ein weiteres Beispiel für eine dirigierende *ortho*-Metallierung mit (–)-Sparteinein (**24**) ist die Lithiierung von *N,N*-Diisopropylferrocencarboxamid (**43**) mit Butyllithium. Hierbei kann die planarchirale Verbindung **44** enantioselektiv dargestellt werden (Schema 2.5).^[33]



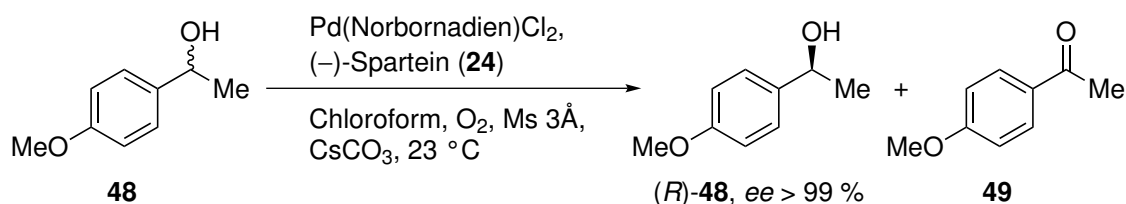
Schema 2.5: Stereoselektive Deprotonierung von *N,N*-Diisopropylferrocencarboxamid (**43**) zur Darstellung der planarchiralen Verbindung **44**.^[33]

Die Koordination von (–)-Sparteinein (**24**) an Lithiumorganyle eignet sich nicht nur für stereoselektive Deprotonierungsreaktionen. Ein Beispiel für eine enantiomerenangereichende nucleophile Additionsreaktion ist die Carbolithiierung von β -Methylstyrol (**45**) mit (–)-Sparteinein (**24**) und Butyllithium (Schema 2.6) über die lithiierte Verbindung **46** zum Produkt **47**.^[34] Hier konnte vor Kurzem mittels quantenchemischer Berechnungen der möglichen Übergangszustände die Stereoselektivität der Reaktion geklärt werden.^[35]



Schema 2.6: Carbolithiierung von β -Methylstyrol (**45**) mit (–)-Sparteinein (**24**) und *n*-Butyllithium.^[34]

Zudem lässt sich (–)-Sparteïn (24) als chiraler Diaminligand mit spezifischer Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren auch an Palladiumsalze koordinieren, woraufhin eine Racematspaltung von Alkoholen durchgeführt werden kann. Dabei wird das (*S*)-konfigurierte Enantiomer der Verbindung 48 selektiv durch Oxidation in das Keton 49 überführt und somit der (*R*)-konfigurierte Alkohol (*R*)-48 selektiv erhalten (Schema 2.7).^[36]



Schema 2.7: Selektive Oxidation zur Racematspaltung von Alkoholen.^[36]

2.1.3 Grenzen bei der Verwendung von (–)-Sparteïn (24) und Lösungsansätze

Wie gezeigt werden konnte, wird (–)-Sparteïn (24) in einer Vielzahl von asymmetrischen Synthesen zur Isomerenanreicherung verwendet. Jedoch hat der chirale Ligand auch einen Nachteil. Während (–)-Sparteïn (24) aus der Natur gewonnen und einfach zu (–)- α -Isosparteïn (50) umgesetzt werden kann,^[37] sind die Isomere (+)-Sparteïn (51), (+)- α -Isosparteïn (52), (+)- β -Isosparteïn (53) und (–)- β -Isosparteïn (54) nicht so leicht zugänglich (Abb. 2.5).^[38]

So kommt das rechtsdrehende (+)-Sparteïn (51) in der Natur nur in kleinen Mengen vor und muss entweder in einer aufwändigen 15-stufigen Synthese aus 2,5-Norbornadien oder aus (\pm)-Lupanin synthetisiert werden.^[39,40] Diese aufwendigen Darstellungsmethoden und die daraus resultierende schlechte Verfügbarkeit führen dazu, dass (–)-Sparteïn (24) in einer asymmetrischen Synthese nicht einfach durch ein rechtsdrehendes Isomer ausgetauscht werden kann, um das andere Produktisomer stereoselektiv zu erhalten.

Ein Ansatz, um dieses Problem zu beheben und auch die Eigenschaften des Liganden besser steuern zu können ist die Synthese von Sparteinderivaten.^[41] Das erste und auch erfolgreichste (+)-Sparteinderivat 55 wurde im Arbeitskreis O'BRIEN aus dem in großen Mengen isolierbaren Naturstoff (–)-Cytisin (56) synthetisiert (Abb. 2.6). Der Ligand 55 führt in der stereoselektiven Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin (39) (vergleiche Schema 2.4) mit einem Isomerenverhältnis von 95:5 zu der Verbindung (*R*)-41.

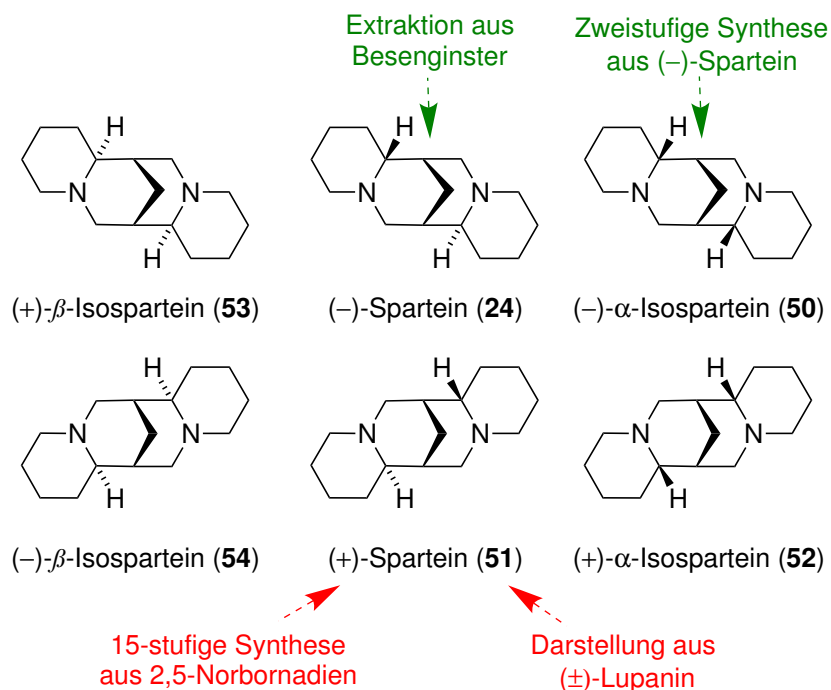


Abb. 2.5: Isomere von (-)-Sparteine (24)^[38] und deren Darstellungsmöglichkeiten.

Bei der Verwendung von (-)-Sparteine (24) wird das (*S*)-Isomer erhalten.^[42] Neben der Synthese von Sparteinderivaten ist auch die Synthese von Oxabispidinderivaten wie zum Beispiel der Verbindung 57 möglich (Abb. 2.6). Koordiniert an Kupferdichlorid können Oxabispidinderivate die Enantioselektivität der Henry-Reaktion erhöhen.^[43]

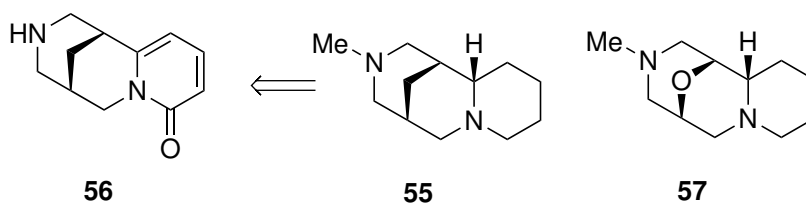
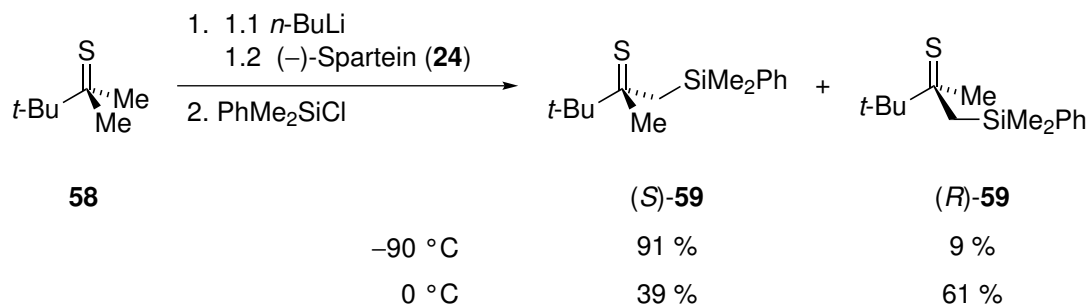


Abb. 2.6: (-)-Cytisin (56), das (+)-Sparteinderivat 55 und das Oxabispidin 57.^[41,43]

Eine weitere Möglichkeit, um bei einer Reaktion mit (-)-Sparteine (24) beide Produktisomere selektiv zu erhalten, ist das Einstellen der Reaktionsbedingungen. So wird zum Beispiel, je nach Reaktionsbedingungen, bei der Deprotonierung des Phosphinsulfids 58 mit (-)-Sparteine (24) das kinetisch bevorzugte (*S*)- oder das thermodynamisch bevorzugte (*R*)-konfigurierte Isomer 59 als Hauptprodukt gebildet (Schema 2.8).^[44]

Wie gezeigt wurde, gibt es bereits zahlreiche Lösungsansätze, um für die stereoselek-



Schema 2.8: Umkehr der Stereoselektivität der Reaktion durch den Wechsel von kinetischen zu thermodynamischen Reaktionsbedingungen.^[44]

tive Synthese einen Ersatz für (+)-Sparteïn (**51**) zu finden. Die Synthese von rechtsdrehenden Sparteinderivaten ist jedoch präparativ sehr aufwändig und die selektive Umkehr der Stereoselektivität einer Deprotonierungsreaktion durch Wechsel von kinetischen zu thermodynamischen Bedingungen bedeutet, dass die Reaktionsbedingungen für jede neue Reaktion genau eingestellt werden müssen, falls eine Umkehr der Stereoselektivität überhaupt möglich ist. Ein guter Ausweg wäre deshalb der Wechsel zu einem Liganden mit stereogenem Stickstoffzentrum spezifischer Konfiguration, von dem sowohl das rechts- als auch das linksdrehende Isomer leicht zugänglich ist.

2.2 Spezifische Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum durch ein chirales Rückgrat: Koordination von sekundären und tertiären (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten an Metallverbindungen

Als gute Alternative zu (–)-Sparteïn (24) sind Derivate des chiralen Diaminliganden (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamin (60) denkbar. Wie bereits in Kapitel 1.2 erwähnt, lässt sich Verbindung 60 selektiv, einfach und kostengünstig mit L-(+)-Weinsäure (8) aus einem Isomerengemisch isolieren (Schema 1.3). Aus demselben Isomerengemisch kann anschließend auch das Enantiomer (1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diamin (61) selektiv isoliert werden (Abb. 2.7).^[45]

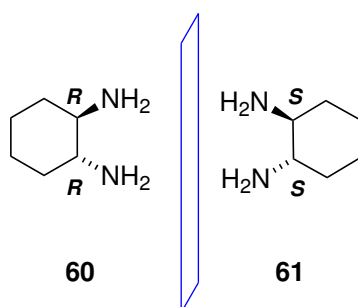


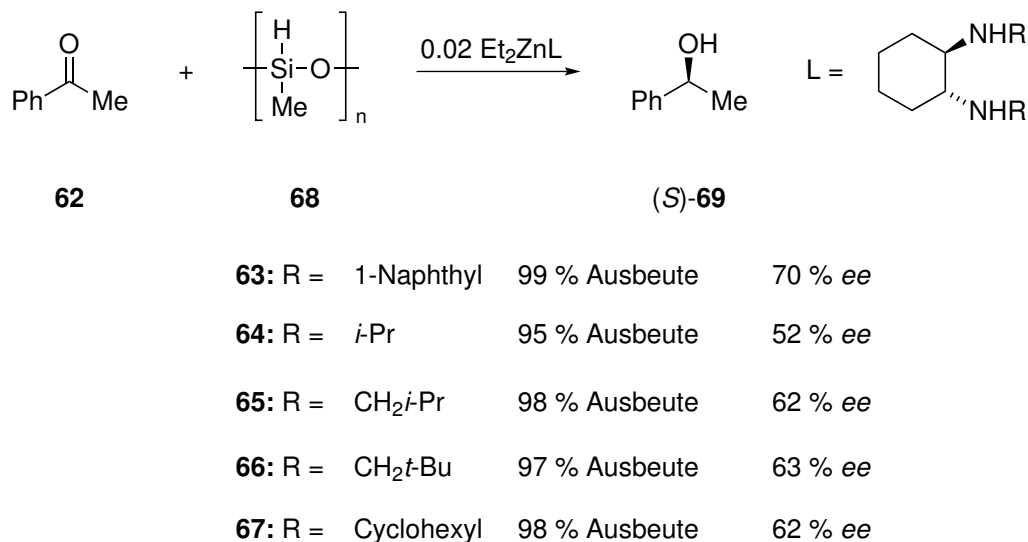
Abb. 2.7: Die beiden Enantiomere (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diamin (60) und (1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diamin (61).

Diese chiralen primären Diamine können anschließend, wie in Kapitel 2.2.3 gezeigt wird, einfach zu sekundären und tertiären Diaminen mit stereogenen Stickstoffzentren umgesetzt werden. Die so entstandenen Derivate finden, koordiniert an Metallverbindungen, in zahlreichen asymmetrischen Synthesen Anwendung.

2.2.1 Koordinationsverbindungen mit sekundären(1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten in der asymmetrischen Synthese

Sekundäre (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivate wurden bereits erfolgreich als Liganden für Katalysatoren verwendet, welche die Stereoselektivität von Reaktionen erhöhen. Zu den untersuchten Synthesen gehören die Reduktion von Acetophenon (62) sowie Henry- und weitere Additionsreaktionen. Die enantioselektive Reduktion von Acetophenon (62) mittels sekundärer, an Zinkorganyle koordinierter (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-

diaminderivate wurde bereits mehrfach untersucht. Im Arbeitskreis MIMOUN wurden Diethylzinkverbindungen mit diversen chiralen Liganden (**63**, **64**, **65**, **66** und **67**) eingesetzt, um exzellente Ausbeuten und eine hohe Enantioselektivität der Reduktion von Acetophenon (**62**) Hilfe von Polymethylhydrosiloxan (**68**) zum Alkohol **69** zu erhalten (Schema 2.9). Der Ligand wird dabei nicht nur zur Erhöhung der Enantioselektivität, sondern auch zur Aktivierung des Diethylzinks verwendet.^[46]

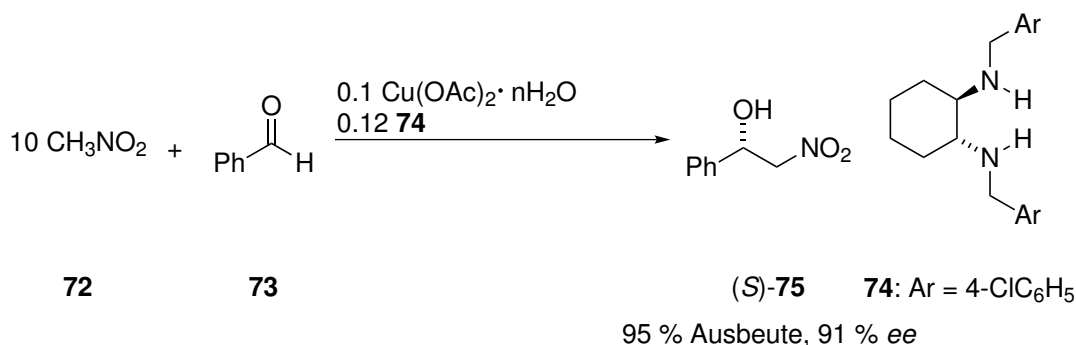


Schema 2.9: Enantiomerenanreichernde Reduktion von Acetophenon (**62**).^[46]

Im Arbeitskreis JEONG wurde die gleiche Reduktion mit Catecholboran (**70**), Zinktriflat und dem sekundären (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivat **71**, welches an jedem Stickstoffzentrum mit einer *p*-Methoxybenzylgruppe substituiert ist, durchgeführt. Der (*S*)-konfigurierte Alkohol **69** wurde mit 77 % Ausbeute und 48 % Enantiomerenüberschuss erhalten.^[47]

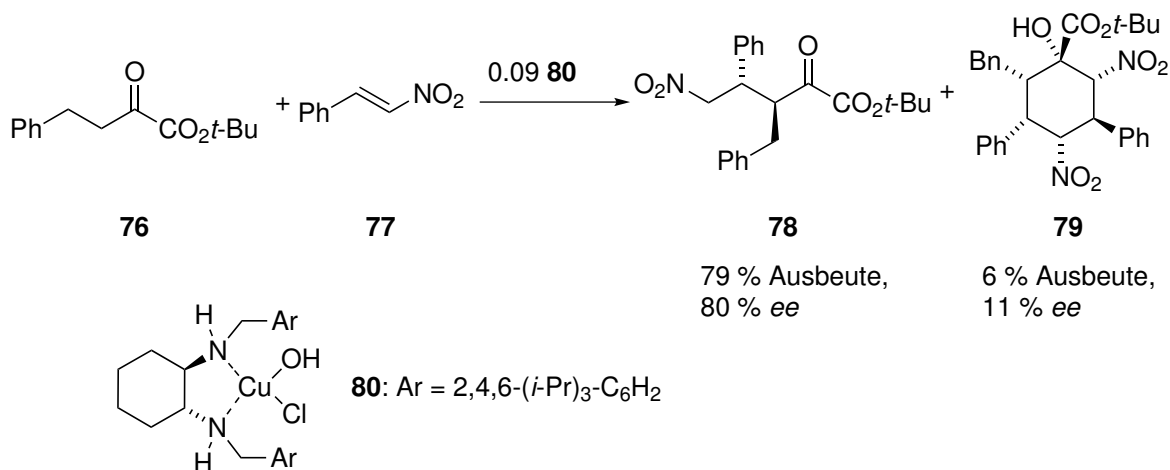
Sekundäre (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivate kommen auch in der bereits in Kapitel 2.1.3 erwähnten Henryreaktion zum Einsatz. Hierzu werden die Diaminliganden an Kupferacetat koordiniert, um anschließend als chirale Katalysatoren die Enantioselektivität der Reaktion von Nitromethan (**72**) mit Benzaldehyd (**73**) zu erhöhen. In Schema 2.10 ist der Ligand **74** gezeigt, der zur besten Ausbeute und Enantioselektivität des Produktes **75** führt.^[48]

Auch in der in Schema 2.11 gezeigten Additionsreaktion der Verbindungen **76** und **77** werden chirale Diamin-Kupferverbindungen erfolgreich eingesetzt, um die Stereoselektivität dieser Reaktion zu erhöhen. Während mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) und dessen Deriva-



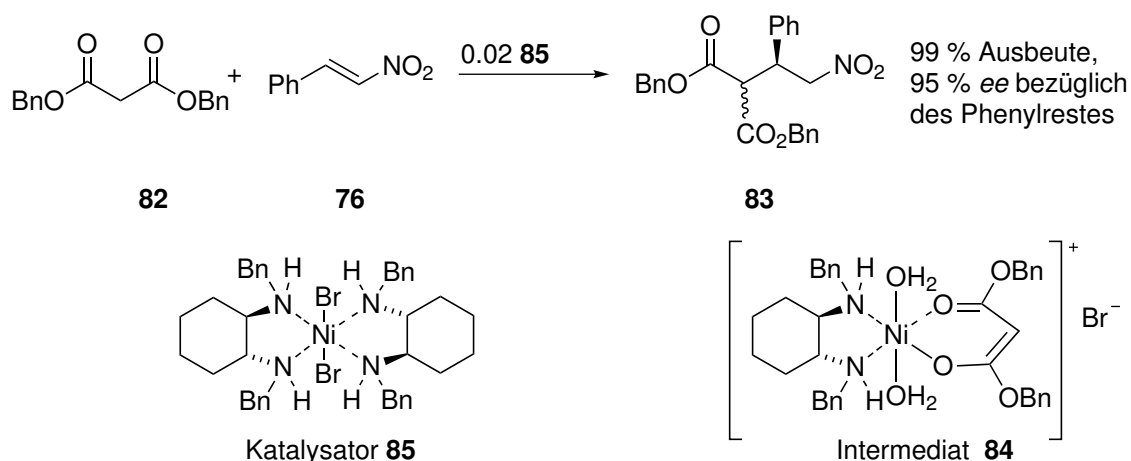
Schema 2.10: Enantiomerenanreichernde Henryreaktion.^[48]

ten ein Racemat des Produktes **78** gebildet wird, führt der Einsatz sekundärer Benzylsubstituierter (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivate zu guten Enantioselektivitäten. Die höchste Ausbeute, Enantioselektivität und gleichzeitig niedrigste Ausbeute des Nebenproduktes **79** wird durch den Katalysator **80** erreicht.^[49]



Schema 2.11: Enantiomerenanreichernde Additionsreaktion.^[49]

Neben dem Einsatz in zink- und kupferkatalysierten Reaktionen wird das Benzylsubstituierte sekundäre (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivat **81** auch in nickelkatalysierten Michael-Additionen verwendet. Dabei deuten NMR-Studien darauf hin, dass die in Schema 2.12 beschriebene Reaktion der Edukte **76** und **82** zur Verbindung **83** wahrscheinlich über das Intermediat **84** verläuft.^[50,51] Die Kristallstrukturen des Intermediats **84** und einer dem Nickelkatalysator **85** ähnlichen Verbindung werden in Kapitel 2.2.2 beschrieben.



Schema 2.12: Enantiomerenanreichernde Michaeladdition.^[51]

2.2.2 Kristallstrukturen von sekundären (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten mit Übergangsmetallverbindungen

Wie gezeigt werden konnte, werden Koordinationsverbindungen bestehend aus sekundären (1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten und verschiedenen Übergangsmetallverbindungen in vielen asymmetrischen Synthesen eingesetzt. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die stereogenen Stickstoffzentren in diesen Koordinationsverbindungen überhaupt eine spezifische Konfiguration besitzen, denn grundsätzlich ist die Bildung von drei Isomeren denkbar (Abb. 2.8).

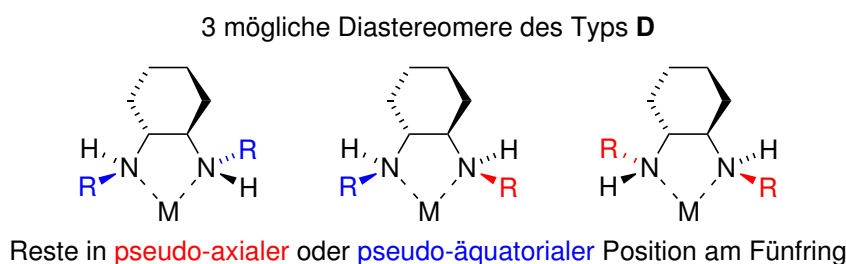


Abb. 2.8: Durch Koordination der sekundären Amine an Metallverbindungen ist die Bildung von drei Diastereomeren des Typs **D** möglich.

Von dem in Kapitel 2.2.1, Schema 2.12 beschriebenen Nickelkatalysator **85** existiert eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. Aus dieser ist ersichtlich, dass die Benzylgruppen an den Stickstoffzentren in der Koordinationsverbindung dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings ausweichen. (Abb. 2.9).

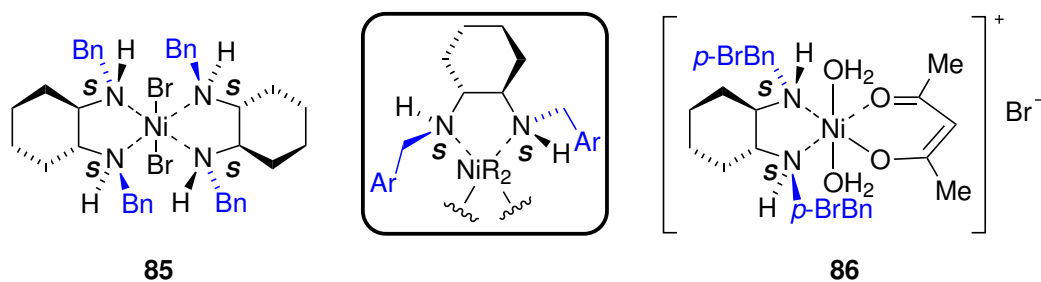


Abb. 2.9: Verbindungen mit (S)-Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren.

Sie zeigen jeweils in die entgegengesetzte Richtung und befinden sich in der für sterisch anspruchsvolle Reste günstigeren pseudoäquatorialen Position im entstandenen Fünfring. Beide stereogenen Stickstoffzentren besitzen demnach (S)-Konfiguration. Die gleiche Konfiguration ist in der Kristallstruktur der Verbindung **86** zu finden, welche dem für die Michael-Addition angenommenen Intermediat **84** gleicht.^[51]

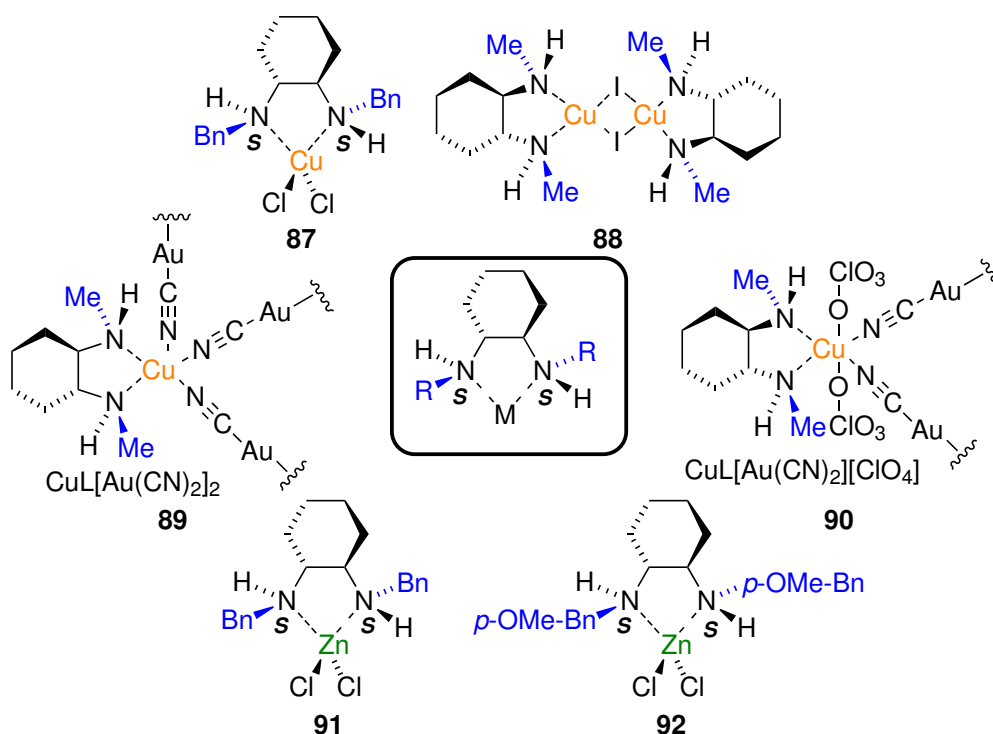


Abb. 2.10: Kupfer- und Zinkverbindungen mit stereogenen Stickstoffzentren spezifischer Konfiguration.^[47,52-54]

Auch mit anderen Nebengruppenelementen werden Koordinationsverbindungen mit einer selektiven Konfiguration [(S)-Konfiguration] am stereogenen Stickstoffzentrum

des sekundären (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivats ausgebildet. Es handelt sich um die in Abbildung 2.10 schematisch dargestellten Kupferverbindungen **87**, **88**, **89** und **90** sowie die Zinkverbindungen **91** und **92** (Abb. 2.10).^[47,52-54] Die absolute Konfiguration der Verbindung **88** ist jedoch nur aus der auf der Cambridge Crystallographic Database hinterlegten Struktur, nicht aus der Literatur ersichtlich.^[54]

Des Weiteren wird auch in Koordinationsverbindungen aus sekundären (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten und Hauptgruppenelementen am stereogenen Stickstoffzentrum stets selektiv eine spezifische Konfiguration eingestellt. Wie in den zuvor genannten Verbindungen weicht der Rest am Stickstoffzentrum in den Koordinationskomplexen **93**, **94**, **95** und **96** stets dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings aus und befindet sich in pseudoäquatorialer Position in dem durch die Koordination gebildeten Fünfring (Abb. 2.11).^[55,56]

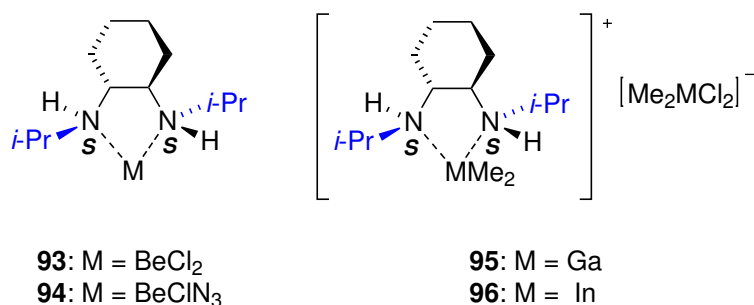


Abb. 2.11: Die stereogenen Stickstoffzentren der Koordinationsverbindungen **93-96** mit Hauptgruppenmetallverbindungen weisen stets dieselbe Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum auf.^[55,56]

Mit den gleichen Liganden können jedoch auch Koordinationsverbindungen mit zwei unterschiedlichen Konfigurationen an den beiden stereogenen Stickstoffzentren gebildet werden. In solchen Komplexen zeigen demnach die Organylreste an den beiden stereogenen Stickstoffzentren in dieselbe Richtung und die C_2 -Symmetrie wird aufgehoben. Beispiele hierfür sind die Koordinationsverbindungen **97**, **98** und **99** mit Palladium- und Cobaltchlorid (Abb. 2.12).^[57-59]

Zusammenfassend kann demnach festgestellt werden, dass bei Koordinationsverbindungen mit sekundären (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten je nach Metall entweder eine spezifische Konfiguration an beiden stereogenen Stickstoffzentren oder ein Gemisch der möglichen Konfigurationen entsteht. Bei der in (Abb. 2.12) vorgestellten Verbindung **98** wurde mittels NMR-Spektroskopie festgestellt, dass nur die Verbindung mit

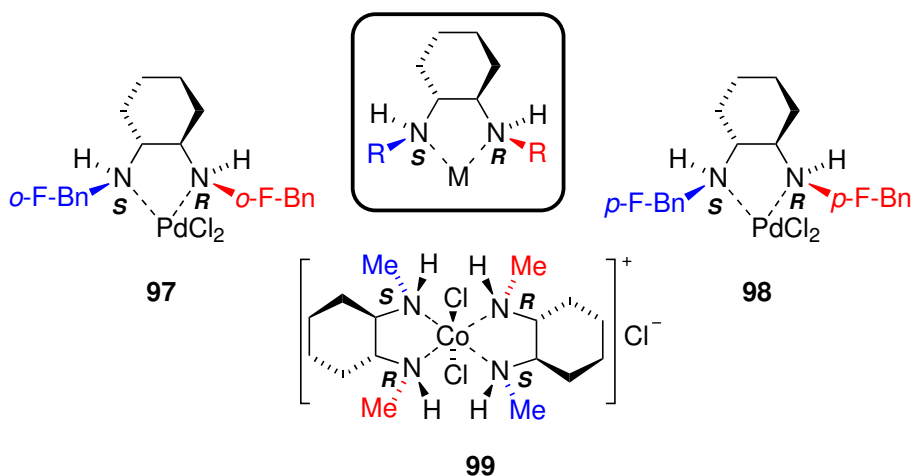


Abb. 2.12: Die Reste an den stereogenen Stickstoffzentren weisen bei Palladium- und Cobaltverbindungen nicht dieselbe Konfiguration auf sondern zeigen alle in dieselbe Richtung.^[57–59]

(*R*)- und (*S*)-Konfiguration vorliegt. Leider wurde in keinem der Fälle untersucht, ob es sich um eine kinetische oder eine thermodynamische Produktbildung handelt.

Eine selektive Konfigurationseinstellung der stereogenen Stickstoffzentren bei der Koordination an Kupfer-, Zink- und Nickelverbindungen könnte erklären, warum diese Komplexe erfolgreich in der asymmetrischen Synthese eingesetzt werden (Kapitel 2.2.1). Es wurde jedoch in keinem der Beispiele mit selektiver Konfigurationseinstellung untersucht, ob tatsächlich alle Kristalle der Verbindung dieselbe spezifische Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren aufweisen. Dazu hätten zum Beispiel Pulverdiffraktogramme oder NMR-Spektren aufgenommen werden können.

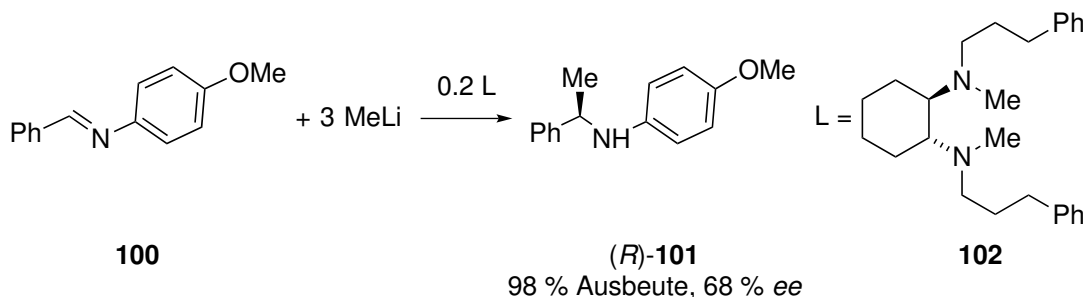
2.2.3 Koordinationsverbindungen mit tertiären (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten mit stereogenen Stickstoffzentren in der asymmetrischen Synthese

Auch tertiäre (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivate [die in diesem Fall ebenfalls (*R,R*)-TMCDA-Derivate sind, da keine Derivate mit Heteroatomresten am stereogenen Stickstoffzentrum diskutiert werden] können ein oder zwei stereogene Stickstoffzentren besitzen. Es sollte daher auch bei (*R,R*)-TMCDA-Derivaten grundsätzlich möglich sein, durch die Stereoinformation des Cyclohexylrings eine spezifische Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum einzustellen und somit eine chirale Information in größerer

Nähe zum Metall zu erhalten.

(*R,R*)-TMCDA-Derivate mit stereogenen Stickstoffzentren finden in zahlreichen Synthesen Anwendung, wobei die chiralen Liganden nur selten in Reaktionen eingesetzt werden, ohne dass eine Übertragung der Stereoinformation an das Produkt stattfindet. Beispiele hierfür sind Koordinationsverbindungen mit Kupfer(III)- und Zink(II)salzen in Kupplungs- und Redoxreaktionen oder in der Lactidpolymerisation.^[60–62] Am häufigsten werden (*R,R*)-TMCDA-Derivate mit stereogenen Stickstoffzentren in asymmetrischen Additions- und Deprotonierungsreaktionen mit Lithiumorganylen eingesetzt.^[7] Koordiniert an Kupferverbindungen können sie zudem einen Katalysator bilden, der die Stereoselektivität von Henryreaktionen erhöht.^[48] Diese asymmetrischen Synthesen sollen im Folgenden näher erläutert werden.

Wie bereits in Kapitel 1.2, Schema 1.6 beschrieben, können chirale Diaminliganden an Lithiumorganyle koordiniert in nukleophilen Additionsreaktionen zur Erhöhung der Stereoselektivität eingesetzt werden. Im Arbeitskreis ALEXAKIS wurden dazu zahlreiche (*R,R*)-TMCDA-Derivate mit stereogenen Stickstoffzentren im Vergleich zu den zuvor bereits erwähnten chiralen Liganden untersucht. Dazu wurden die Liganden zunächst in der Addition von Methylolithium an das Imin **100** eingesetzt (Schema 2.13).^[10,63]



Schema 2.13: Enantiomerenanreichernde nucleophile Additionsreaktion.^[10,63]

Das Produkt **101** wurde mit bis zu 68 % Enantiomerenüberschuss (bei Verwendung des Liganden **102**) erhalten. Damit ist die Stereoselektivität der Reaktion gegenüber dem Einsatz von (*R,R*)-TMCDA (**6**) deutlich verbessert.^[10,63] Variationen im Edukt ergaben keine höheren Selektivitäten.^[10] Ein Vergleich der verschiedenen (*R,R*)-TMCDA-Derivate untereinander zeigt, dass Liganden mit Methylsubstituierten Benzylgruppen, mit 2-Methylpropyl- oder mit 2,2-Dimethylpropylgruppen am stereogenen Stickstoffzentrum zu einem racemischen Produktgemisch führen, während andere (*R,R*)-TMCDA-Derivate eine hervorragende Selektivität aufweisen.^[10,63] Hier stellt sich die Frage, inwiefern die

Koordination an Lithiumorganyle zur Einstellung einer selektiven Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren führt.

Im Arbeitskreis ALEKAXIS wurde außerdem der Ligand **103** mit dem Pseudoephedrinderivat **104** verglichen. In Additionsreaktionen an verschiedene Imine mit aromatischen Resten führt der Ligand **103** zwar zum Teil zu einer schlechteren Ausbeute, die Enantioselectivität der Reaktion ist jedoch mindestens ebenso gut, meist sogar deutlich besser, als beim Einsatz des Pseudoephedrinderivats **104** (Abb. 2.13).^[64]

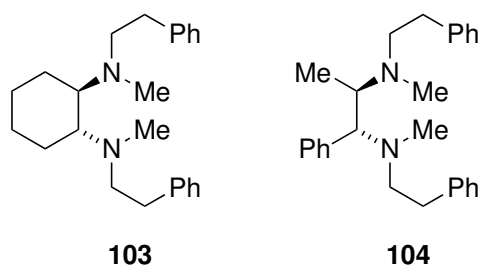
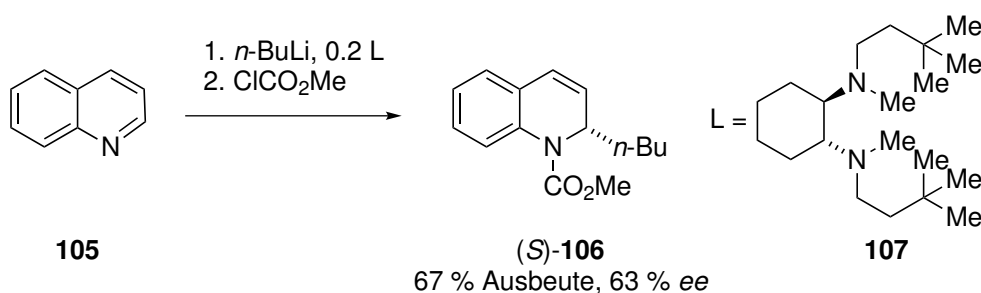


Abb. 2.13: Das (*R,R*)-TMCDAD-Derivat **103** und das Pseudoephedrinderivat **104**.^[64]

In der nucleophilen Additionsreaktion von Lithiumorganylen an Chinolin (**105**) kann bei der Synthese der Verbindung **106** unter Verwendung des Liganden **107** ebenfalls ein Enantiomerenüberschuss von bis zu 63 % erreicht werden (Schema 2.14). Dieser ist zwar im Vergleich zu anderen Diaminliganden erhöht, kann jedoch durch den Einsatz von (–)-Sparteïn (**24**) noch deutlich verbessert werden (74 % *ee*).^[65]

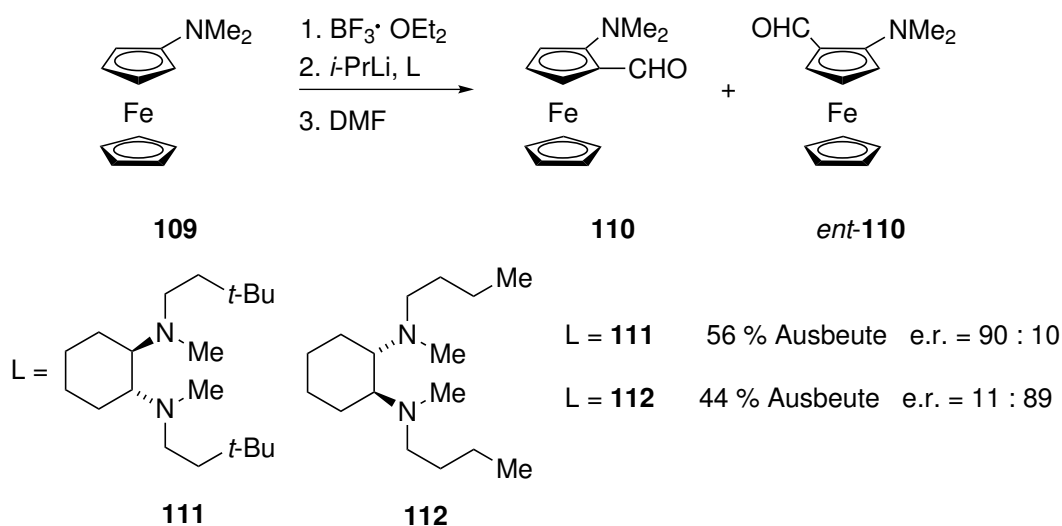


Schema 2.14: Enantiomerenanreichernde nucleophile Additionsreaktion an Chinolin (**105**).^[65]

(*R,R*)-TMCDAD-Derivate mit stereogenen Stickstoffzentren können auch an Lithiumorganyle koordiniert werden, um die Stereoselektivität von Deprotonierungsreaktionen zu erhöhen. So führt zum Beispiel die bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnte *ortho*-Lithiierung

von *N*-Boc-Pyrrolidin (**39**) zum stark isomerenangereicherten Produkt **108** (bis zu einem Enantiomerenverhältnis von 95:5), womit eine ähnliche Stereoselektivität wie bei der Deprotonierung mit (–)-Sparteïn (**24**) und (+)-Sparteinderivaten erreicht wird.^[66,67]

Ein neues Einsatzgebiet für (*R,R*)-TMCDA-Derivate mit stereogenen Stickstoffzentren ist die stereoselektive Deprotonierung von Dimethylaminoferrocen (**109**). In Gegenwart von Trifluorboran ergibt sich so die stark isomerenangereicherte Verbindung **110** (zum Beispiel mit dem Liganden **111**). Diese Reaktion ist ein schönes Beispiel in dem in einem zweiten Schritt mit dem (*S,S*)-TMCDA-Derivat **112** das andere Isomer stark angereichert gebildet wurde (Schema 2.15).^[68] Wird das lithiierte Ferrocenderivat **113** nicht mit Dimethylformamid sondern mit Phosphanen abgefangen, werden chirale N-P-Liganden für stereoselektive, iridiumkatalysierte Hydrierungen erhalten.^[69]



Schema 2.15: Enantiomerenangereichende Lithiierung von Dimethylaminoferrocen (**109**).^[68]

Wie gezeigt werden konnte, gibt es zahlreiche Reaktionen, in denen (*R,R*)-TMCDA-Derivate mit stereogenen Stickstoffzentren an Lithiumorganyle koordiniert die Stereoselektivität einer Reaktion erhöhen. An Kupferverbindungen koordiniert können die chiralen Diaminliganden verwendet werden, um die Stereoselektivität der Henryreaktion zu erhöhen. Die in Kapitel 2.2.1, Schema 2.10 beschriebene Reaktion verläuft mit dem tertiären, *p*-Brombenzyl-substituierten (*R,R*)-TMCDA-Derivat mit einer Ausbeute von 42 % und einem Enantiomerenüberschuss von 77 %.^[48]

2.2.4 Kristallstrukturen von tertiären (*R,R*)-TMCDA-Derivaten mit Übergangsmetallverbindungen

Wie in Kapitel 2.2.3 gezeigt wurde, wird je nach Ligand und Reaktion auch beim Einsatz von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten mit stereogenen Stickstoffzentren eine hohe Stereoselektivität in Reaktionen erreicht. Ob die in diesen Reaktionen eingesetzten Koordinationsverbindungen auch tatsächlich eine spezifische Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren aufweisen, wird in keiner der genannten Veröffentlichungen näher untersucht, wengleich dies, zumindest in den Veröffentlichungen des Arbeitskreises ALEXAKIS, angenommen wird.^[10,63,64]

Es existieren jedoch Einkristallröntgenstrukturanalysen anderer Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCDA-Derivaten. Inwiefern in diesen Strukturen an den stereogenen Stickstoffzentren eine spezifische Konfiguration gebildet wird, und ob es sich bei der Koordination um eine kinetische oder thermodynamische Produktbildung handelt, soll im Folgenden erläutert werden.

In Fachzeitschriften wurde von anderen Arbeitskreisen bis dato nur eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von einer Koordinationsverbindung eines (*R,R*)-TMCDA-Derivats mit stereogenen Stickstoffzentren aber ohne zusätzliche Koordinations- oder Bindungsstellen veröffentlicht. Es handelt sich um die in Abbildung 2.14 dargestellte Kupfer-Verbindung **114**. An jedem der vier stereogenen Stickstoffzentren weicht die Ethylgruppe dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings aus und befindet sich in pseudoäquatorialer Position im durch die Koordination gebildeten Fünfring. Dies führt zu einer (*S*)-Konfiguration an allen stereogenen Stickstoffzentren.^[60,70]

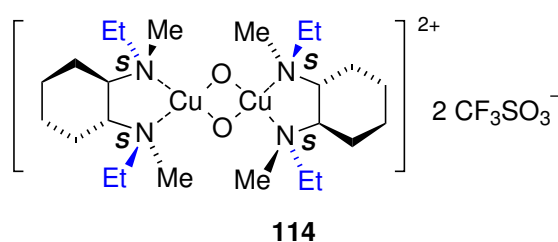


Abb. 2.14: Die einzige literaturbekannte Struktur einer Koordinationsverbindung eines (*R,R*)-TMCDA-Derivats mit spezifischer Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren.^[60,70]

Neben der Verbindung **114**, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurde, wurde der Komplex **115** mittels NMR-Spektroskopie studiert. Hier weisen

die gefundenen Signale jedoch darauf hin, dass ein Gemisch aller drei möglichen Isomere in einem Verhältnis von 2:5:2 vorliegt (Abb. 2.15).^[58]

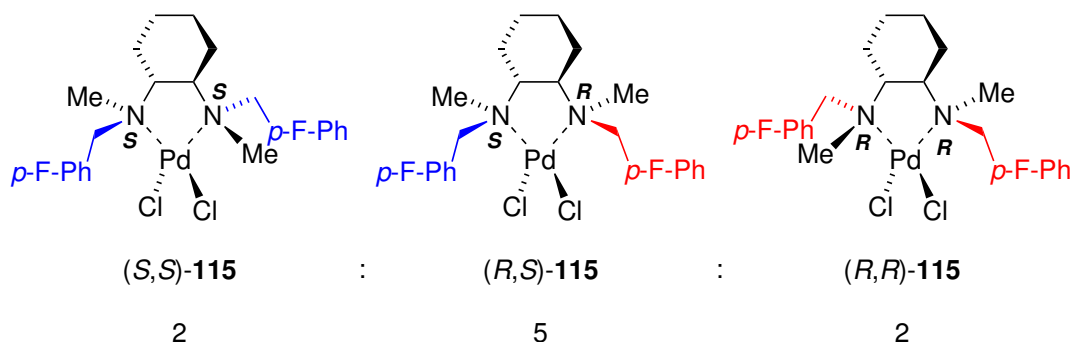


Abb. 2.15: NMR-Spektroskopische Untersuchung des Isomerenverhältnisses der Koordinationsverbindung **115**.^[58]

Ausgehend von diesen wenigen literaturbekannten Koordinationsverbindungsbeispielen wurde in der Diplomarbeit bereits untersucht, inwiefern durch die Koordination an andere Metallverbindungen eine selektive Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten eingestellt wird. Dazu wurden verschiedene Derivate synthetisiert (siehe Kapitel 2.2.5) und deren Koordinationsverhalten an Lithiumorganyle und Zinkhalogenide untersucht.^[71]

Bei der Koordination von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten mit stereogenen Stickstoffzentren an Lithiumorganyle sind je nach Ligand unterschiedliche Konfigurationen der Stickstoffzentren zu finden. Mit (*R,R*)-ETMCDA (**116**) und Methylithium entsteht die dimere Verbindung **117** mit einer Fehlordnung am zweiten Diaminliganden (Abb. 2.16). Während der erste Ligand am stereogenen Stickstoffzentrum nur (*R*)-Konfiguration aufweist und damit dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings ausweicht, besitzt das stereogene Stickstoffzentrum des zweiten Liganden nur zu 70 % (*R*)-Konfiguration. Das stereogene Stickstoffzentrum des zweiten Liganden liegt zu 50 % dem stereogenen Stickstoffzentrum des ersten Liganden gegenüber (*cis*-**117**) und weist in dieser Anordnung ausschließlich (*R*)-Konfiguration auf. Zu 50 % ist das stereogene Stickstoffzentrum im zweiten Liganden gegenüber der NMe₂-Gruppe des ersten Liganden angeordnet (*trans*-**117**). In dieser Anordnung weist das stereogenen Stickstoffzentrum zu zwei Fünfteln (*R*)- und zu drei Fünfteln (*S*)-Konfiguration auf. In der Koordinationsverbindung **117** wird also keine spezifische Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum eingestellt. In ähnlicher Weise weist die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Koordinationsverbindung **118** aus (*R,R*)-

PTMCDA (**119**) und *tert*-Butyllithium eine Fehlordnung am stereogenen Stickstoffzentrum auf, welches zu je 50 % (*R*)- und (*S*)-Konfiguration besitzt (Abb. 2.16).^[71]

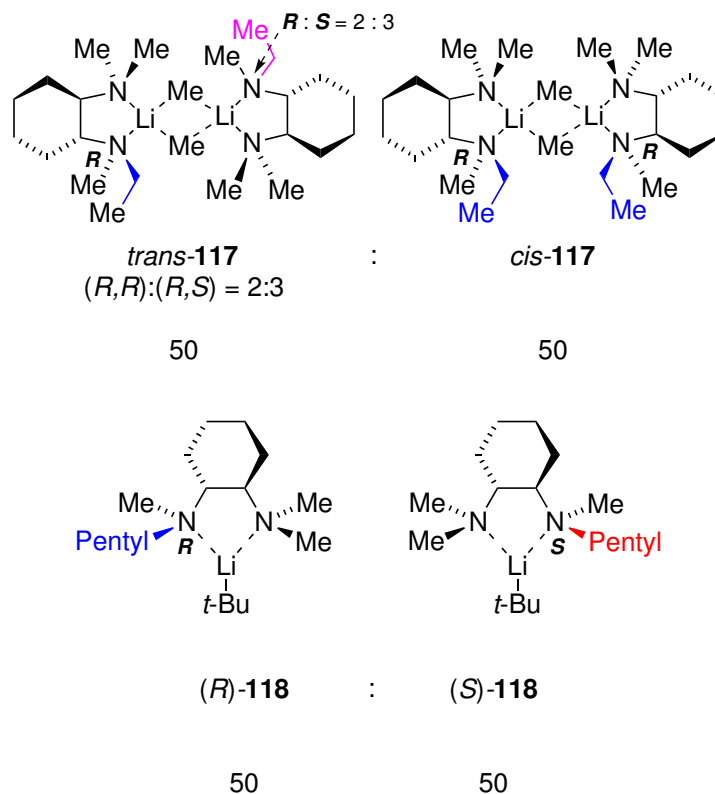


Abb. 2.16: Gemischte Konfigurationen an den stereogenen Stickstoffzentren von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten koordiniert an Lithiumorganyle.^[71]

Im Gegensatz hierzu ist bei zwei anderen untersuchten (*R,R*)-TMCDA-Derivaten, (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) und (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**), welche zwei stereogene Stickstoffzentren besitzen, in der Einkristallröntgenstrukturanalyse keine Fehlordnung zu finden. Während der Ligand (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) mit *tert*-Butyllithium die Koordinationsverbindung **122** bildet, bei der beide *iso*-Butylgruppen in dieselbe Richtung zeigen und die stereogenen Stickstoffzentren einmal (*R*)- und einmal (*S*)-Konfiguration aufweisen, besitzen die beiden stereogenen Stickstoffzentren in der Koordinationsverbindung **123** [bestehend aus dem Liganden (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) und *tert*-Butyllithium] (*R*)-Konfiguration, bei der die Ethylreste dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings ausweichen (Abb. 2.17).^[71] Ob jedoch alle Kristalle der Verbindung **123** dieselbe selektive Konfigurationseinstellung aufweisen, konnte nicht geklärt werden. Berechnungen der Energien der verschiedenen möglichen Isomere weisen jedoch darauf hin, dass bei der

erwarteten thermodynamischen Produktbildung ein Isomerengemisch entstehen könnten. Nur bei der Koordinationsverbindung **123** könnte laut quantenchemischen Berechnungen selektiv ein Isomer vorliegen.^[71]

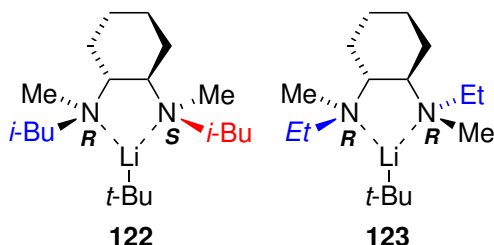


Abb. 2.17: Konfigurationen an den stereogenen Stickstoffzentren von (*R,R*)-TCDA-Derivaten koordiniert an Lithiumorganyle.^[71]

Im Gegensatz zu Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TCDA-Derivaten und Lithiumorganylen wird in Koordinationsverbindungen der gleichen Liganden mit Zinkhalogeniden stets die Einstellung einer spezifischen Konfiguration an dem oder den stereogenen Stickstoffzentren beobachtet, bei der die größeren Reste dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings ausweichen und sich im gebildeten Fünfring in pseudo-äquatorialer Position befinden. In den Kristallstrukturen der Verbindungen **124**, **125**, **126** und **127** (Abb. 2.18) weisen die stereogenen Stickstoffzentren stets (*S*)-Konfiguration auf.^[71] Diese selektive Konfigurationseinstellung am stereogenen Stickstoffzentrum ist auch in den kürzlich veröffentlichten Koordinationsverbindungen mit silylsubstituierten (*R,R*)-TCDA Derivaten und Zinkbromid aus dem eigenen Arbeitskreis zu beobachten.^[72]

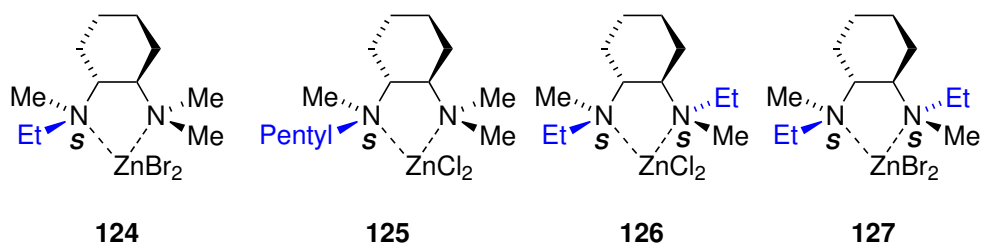
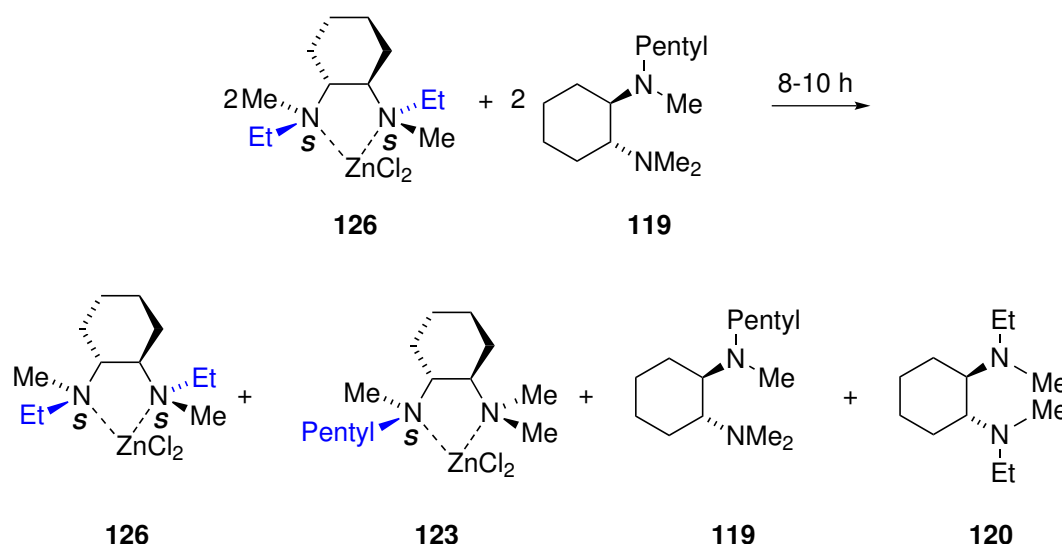


Abb. 2.18: Selektive Konfigurationseinstellung an den stereogenen Stickstoffzentren bei der Koordination an Zinkhalogenide.^[71]

Um sicherzugehen, dass die Zinkverbindungen stets dieselbe Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren aufweisen, wurden in der Diplomarbeit NMR-Spektren

aufgenommen, welche auch bei tiefen Temperaturen nur einen Signalsatz zeigen. Da für unterschiedliche Isomere eine unterschiedliche Verschiebung der Signale im NMR-Spektrum erwartet würde, ist dies ein guter Hinweis darauf, dass an den stereogenen Stickstoffzentren durch Koordination an Zinkhalogenide selektiv eine Konfiguration eingestellt wird.

Um herauszufinden, ob es sich bei den Koordinationsverbindungen mit Zinkhalogeniden um eine kinetische oder thermodynamische Produktbildung handelt, wurde zu der Verbindung **126** in deuteriertem Chloroform zusätzlich (*R,R*)-PTMCDA (**119**) gegeben. Es stellte sich innerhalb von 8-10 h ein Gleichgewicht ein, das beide möglichen Koordinationsverbindungen und beide freien Liganden enthielt (Schema 2.16). Aufgrund dieser Gleichgewichtseinstellung kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Entstehung der Koordinationsverbindungen mit Zinkhalogeniden um eine thermodynamische Produktbildung handelt.^[71]



Schema 2.16: Thermodynamisches Gleichgewicht bei Koordinationsverbindungen mit Zinkhalogeniden.^[71]

Da es sich bei der Synthese der Diamin-Zinkverbindungen um eine thermodynamische Produktbildung handelt, kann die Konfigurationseinstellung am stereogenen Stickstoffzentrum mittels quantenchemischer Berechnungen erklärt werden. Bei einem signifikanten Energieunterschied der verschiedenen möglichen Isomeren, sollte das günstigste Isomer selektiv gebildet werden. In der Diplomarbeit wurde jedoch festgestellt, dass die üblicherweise genutzte Kombination aus der Rechenmethode B3LYP und dem Ba-

sissatz 6-31+G(d) für die Berechnung der Zinkaggregate nicht geeignet ist, da die aus den Kristallstrukturen bekannten Bindungslängen und -winkel um das Zinkzentrum im berechneten Aggregat nicht korrekt wiedergegeben werden.^[71]

Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, müsste zunächst eine geeignete Kombination aus Methode und Basisatz für die quantenchemischen Berechnungen der Zinkaggregate gefunden werden. Des Weiteren wäre es interessant herauszufinden, ob eine selektive Konfigurationseinstellung der stereogenen Stickstoffzentren auch bei der Koordination von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten an weitere Übergangsmetalle eintritt.

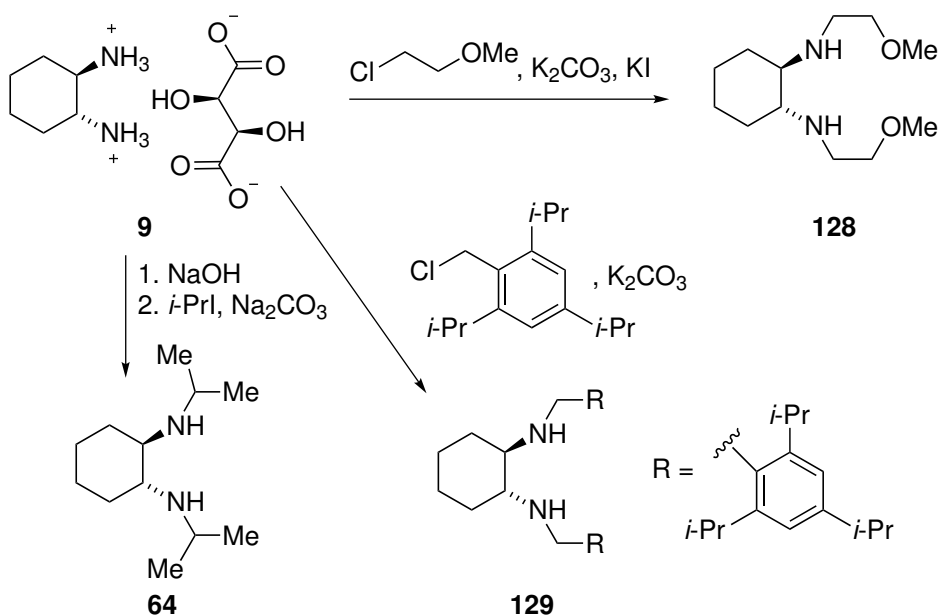
2.2.5 Synthese von sekundären und tertiären (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivaten mit stereogenen Stickstoffzentren

Sekundäre und tertiäre (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivate können ausgehend von (*R,R*)-Cyclohexan-1,2-diammoniummono-(+)-tartrat (**9**) auf verschiedene Weisen dargestellt werden. Üblicherweise wird an jedem Stickstoffzentrum zunächst eine Alkylgruppe eingeführt. Anschließend können die so entstandenen sekundären Amine methyliert werden. Im ersten Schritt, der Einführung der Alkylgruppe, sind zwei Reaktionsmöglichkeiten bekannt. Bei der ersten Variante wird mittels einer Base direkt eine Substitution an einem Alkylhalogenid durchgeführt. Beispiele hierfür sind die Synthesen der sekundären Diamine **128**, **129** und **64** (Schema 2.17).^[49,73,74]

Weit häufiger wird jedoch die Reaktion des primärenamins mit einem Säurechlorid oder Chlorester eingesetzt, wobei das entstehende Amid oder Carbamat anschließend reduziert wird. Eine Beispielreaktion ist die Reaktion des Tartrats **9** zu Diethyl-(*R,R*)-cyclohexan-1,2-diylldicarbamat (**130**) und die anschließende Reduktion zum sekundären Amin (*R,R*)-DMCDA (**131**) (Schema 2.18).^[73] Ähnlich erfolgen die Reaktionen mit Pivaloylchlorid, *iso*-Butyrylchlorid und Essigsäureanhydrid, wobei in letzterem Fall mit BH_3 reduziert wird.^[60,63,75]

Soll an nur einem der beiden Stickstoffzentren eine Ethylgruppe eingeführt werden, so muss (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diamin (**60**) mit der Verbindung **132** zum Amin **133** umgesetzt werden. Auch hier erfolgt die anschließende Reduktion zur Verbindung **134** mit BH_3 (Schema 2.19).^[60]

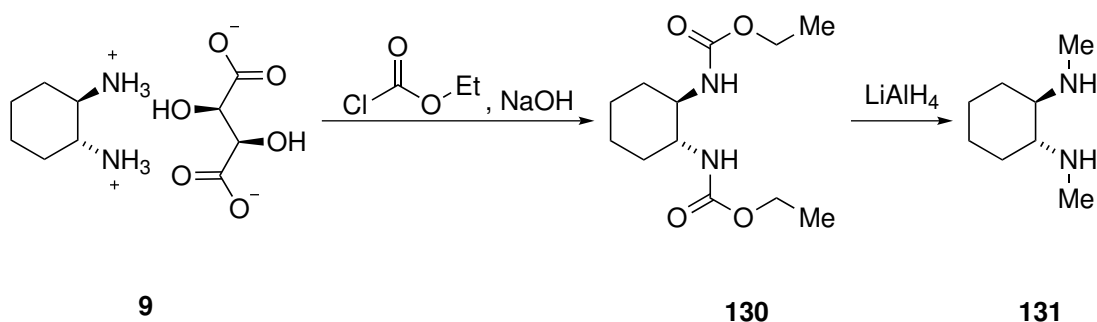
Mit den hier vorgestellten Methoden können sekundäre (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diaminderivate dargestellt werden. Für die anschließende Methylierung zum (*R,R*)-TMCDA-Derivat mit stereogenen Stickstoffzentren kann eine Umsetzung mit Paraformal-



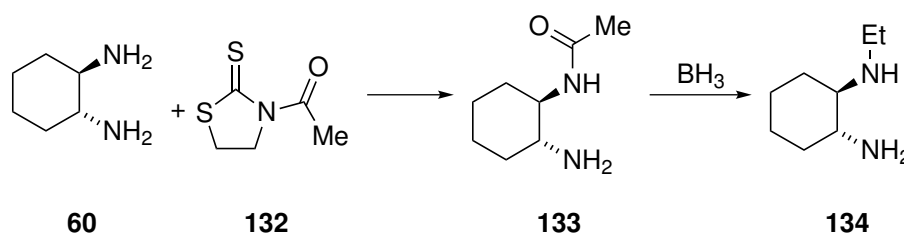
Schema 2.17: Darstellung sekundärer Amine durch Substitutionsreaktion mit einem Organylhalogenid.^[49,73,74]

dehyd und Natriumcyanoborhydrid,^[75] mit Methyljodid und Lithiumhydroxid^[58] oder auch mit Formaldehyd und Ameisensäure (die bereits in Kapitel 1.2, Schema 1.3 erwähnte Eschweiler-Clarke-Reaktion)^[60,76,77] erfolgen.

In den oben genannten Beispielen wird zunächst eine Alkyl- oder Arylgruppe am primären Amin eingeführt, bevor anschließend durch Methylierung das tertiäre Amin gebildet wird. Um die Ausbeute dieser Synthesen zu erhöhen, müssen demnach für jede gewünschte Alkylgruppe stets beide Reaktionsschritte optimiert werden. Einfacher wä-



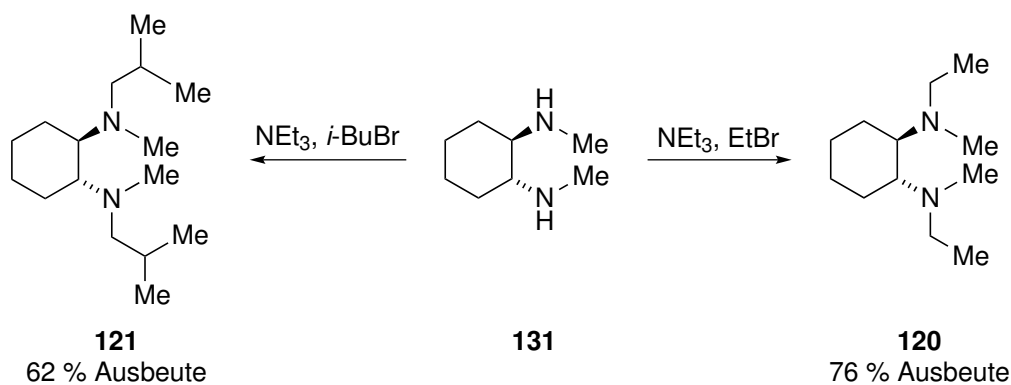
Schema 2.18: Darstellung des sekundären Amins 131 durch eine Substitutionsreaktion mit Chlorameisensäureethylester und anschließender Reduktion.^[73]



Schema 2.19: Darstellung des Amins **134** durch Substitutionsreaktion mit der Verbindung **132** und anschließende Reduktion mit Boran.^[60]

re es, zunächst die Methylgruppen am primären Amin einzuführen und nur den zweiten Reaktionsschritt für jeden Organylrest neu zu optimieren. Dies wurde bereits im Arbeitskreis O'BRIEN durchgeführt, wo zunächst, wie in Schema 2.18 beschrieben, das sekundäre Amin (*R,R*)-DMCDA (**131**) dargestellt wurde.^[73] Dieses reagierte dann im zweiten Schritt mit einem Säurechlorid, welches anschließend reduziert wurde.^[66]

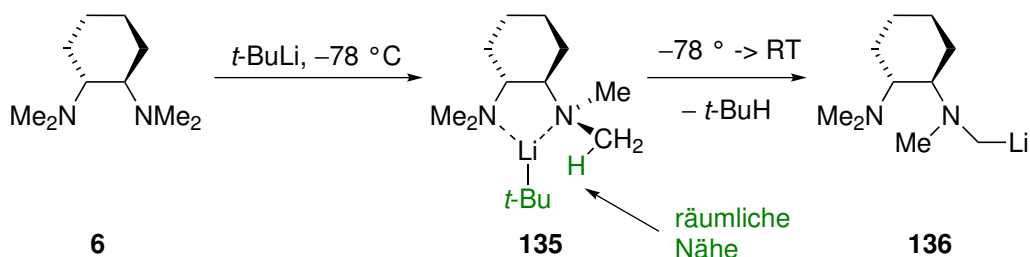
Durch Anwendung dieser Methode konnten in früheren Arbeiten bereits zahlreiche Liganden dargestellt werden. Die Darstellung der beiden Liganden (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) und (*R,R*)-DEDMCDA (**120**)^[78] erfolgte ausgehend vom sekundären Amin **131** mit Triethylamin und dem entsprechenden Alkylchlorid (Schema 2.20).^[71]



Schema 2.20: Darstellung von (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) und (*R,R*)-DEDMCDA (**120**).^[71]

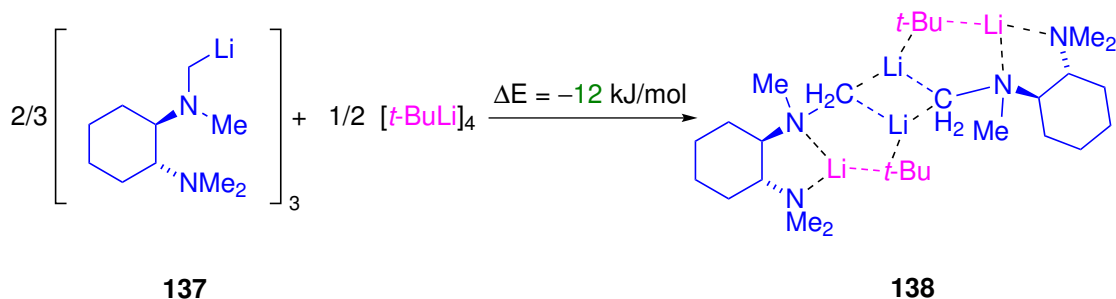
Neben den vielen, oben genannten, symmetrischen (*1R,2R*)-TMCDA-Derivaten, welche C_2 -symmetrisch sind und an jedem stereogenen Stickstoffzentrum eine Methyl- und eine Alkyl- oder Organylgruppe besitzen, ist auch die Derivatisierung an nur einem der beiden Stickstoffzentren möglich. Dies funktioniert bestens durch die α -Lithiierung von (*R,R*)-TMCDA (**6**). Die Deprotonierung von 1,2-Diaminen in α -Position zur Aminogruppe wurde erstmals 1987 beobachtet.^[79] Während eine solche Deprotonierung in

α -Position zu einer Aminogruppe normalerweise aufgrund der zu niedrigen Acidität nicht möglich ist, funktioniert dies bei 1,2-Diaminen unter Ausnutzung des bereits in Kapitel 2.1.2 beschriebenen CIP-Effekts.^[18] Quantenchemische Berechnungen bestätigen, dass die α -Deprotonierung von (*R,R*)-TMCDA (**6**) über das Aggregat **135** zum lithiierten Diamin **136** bei Raumtemperatur abläuft (Schema 2.21).^[80]



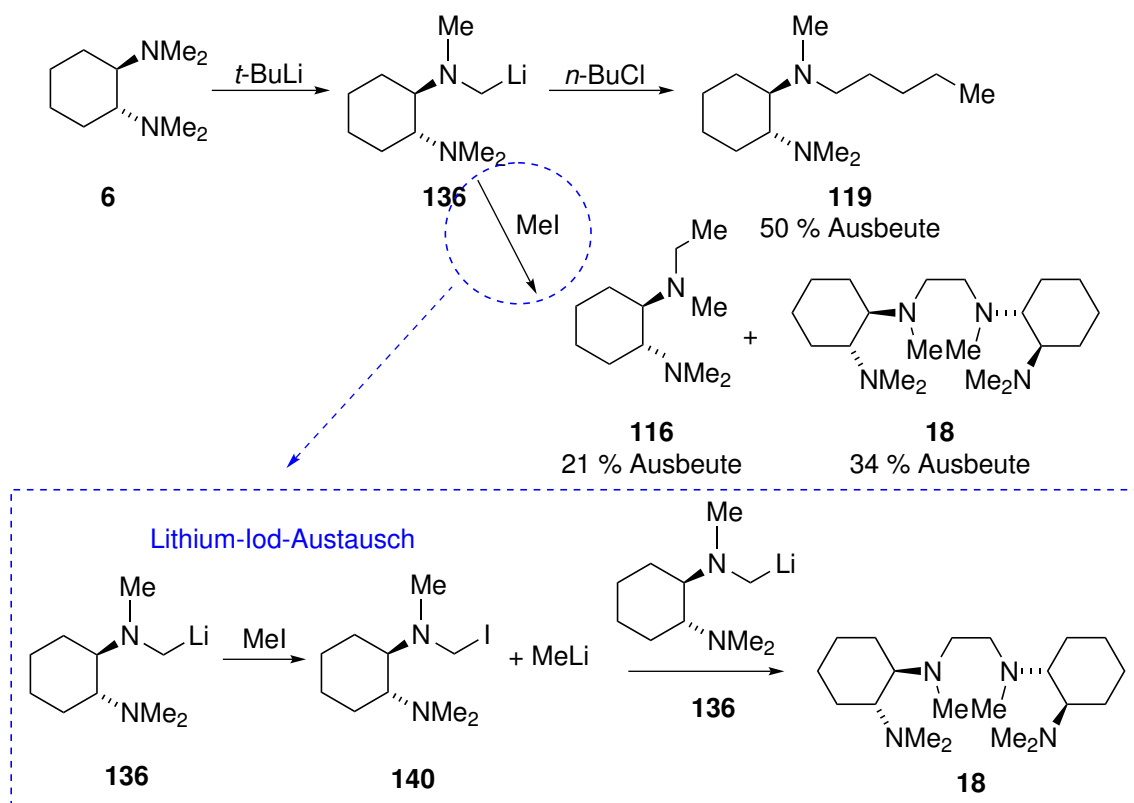
Schema 2.21: α -Deprotonierung von (*R,R*)-TMCDA (**6**).^[80]

Der lithiierte Ligand **136** kann sowohl die trimere Verbindung **137**, als auch mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium das Aggregat **138** bilden (Schema 2.22), wobei letzteres um 12 kJ/mol günstiger ist.^[17,80] Ein racemisches Gemisch aus (*R,R*)-TMCDA (**6**) und (*S,S*)-TMCDA (**139**) bildet lithiiert ein tetrameres Aggregat.^[17]



Schema 2.22: Energiedifferenz zwischen den Verbindungen **137** und **138**.^[17]

In der Literatur wurden mittels α -Lithiierung bereits mehrere (*1R,2R*)-TMCDA-Derivate synthetisiert.^[17,80] Auch in der Diplomarbeit wurde dieser Syntheseschritt zur Darstellung der beiden Derivate (*R,R*)-ETMCDA (**116**) und (*R,R*)-PTMCDA (**119**) angewandt. Bei der Synthese des Liganden **116** tritt zudem bei der Zugabe von Methyljodid ein Lithium-Iod-Austausch am lithiierten (*1R,2R*)-TMCDA **136** auf. Das substituierte Amin **140** reagiert anschließend mit einem weiteren Äquivalent der Verbindung **136** zum Tetraaminliganden Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) (Schema 2.23).^[71]



Schema 2.23: Synthese von (*R,R*)-ETMCDA (**116**), (*R,R*)-PTMCDA (**119**) und Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**).^[71]

Andere Darstellungsmöglichkeiten für die Liganden (*R,R*)-ETMCDA (**116**) und Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) sind bereits vorhanden. Die ersten Schritte zur Literatursynthese von (*R,R*)-ETMCDA (**116**) wurden bereits in Schema 2.19 vorgestellt, wobei beide Darstellungsmöglichkeiten zu einer ähnlichen Ausbeute (circa 20 %) führen.^[60,71] Das Tetraamin Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) kann auch durch Lithiierung von (*R,R*)-TMCDA (**6**) und anschließende Reaktion mit 1,2-Dibromethan dargestellt werden.^[18]

Wie gezeigt werden konnte, können (*1R,2R*)-TMCDA-Derivate mit einem oder zwei stereogenen Stickstoffzentren auf unterschiedliche Art einfach, isomerenrein und mit guten Ausbeuten dargestellt werden. Sie sind damit ideale Liganden sowohl für den Einsatz in asymmetrischen Synthesen als auch zur Einstellung einer spezifischen Konfiguration des stereogenen Stickstoffzentrums bei dessen Koordination an eine Metallverbindung.

2.3 Ringschlussreaktionen von tertiären 1,2-Diaminen: Aufbau stereogener Stickstoffzentren spezifischer Konfiguration durch Quartärnisierung

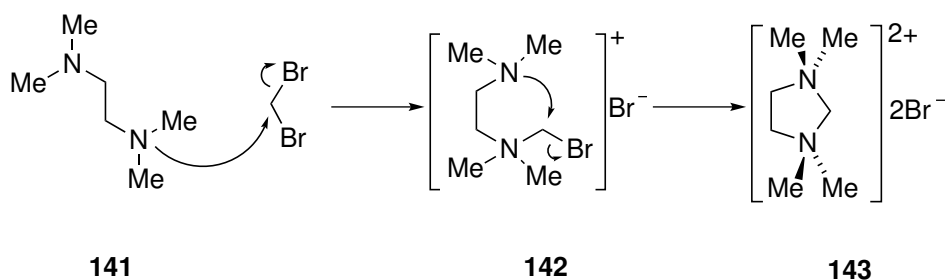
Neben der Koordination stereogener Stickstoffzentren an Metallverbindungen ist auch eine Quartärnisierung denkbar, um eine selektive Konfiguration einzustellen. Eine Quartärnisierung mit Methyljodid findet aufgrund sterischer Ansprüche nur an einem der beiden stereogenen Stickstoffzentren eines chiralen Diaminliganden [wie zum Beispiel (–)- α -Isosparteïn (**50**)] statt.^[81] Eine Ringschlussreaktion mit Dihalogenmethan, bei der beide Stickstoffzentren quartärnisert werden, ist für tertiäre 1,2-Diamine ohne chirales Rückrat bereits erprobt. Diese Art der Ringschlussreaktion soll im Folgenden vorgestellt werden.

2.3.1 Darstellung von Imidazolidinium- und Piperaziniumsalzen durch Reaktion von tertiären 1,2-Diaminen mit 1,2-Dihalogenmethan

Imidazolidinium- und Piperaziniumdikationen lassen sich durch die Reaktion von Diaminen mit Dihalogenmethan oder 1,2-Dihalogenethan unter Ringschluss darstellen. Dies wurde bereits in den 1970er Jahren beobachtet. Nach einer Studie von REMBAUM und NOGUCHI, die auf die Darstellung von kationischen Polymeren ausgerichtet war, entstehen je nach Kettenlänge des Diamins und des Dihalogenmethans verschiedene Produkte. Bei großen Kettenlängen beider Reagenzien bilden sich die erwünschten Polymere, bei kurzen Kettenlängen entstehen Ringschlussprodukte.^[82–84] Auf diese soll im Folgenden eingegangen werden.

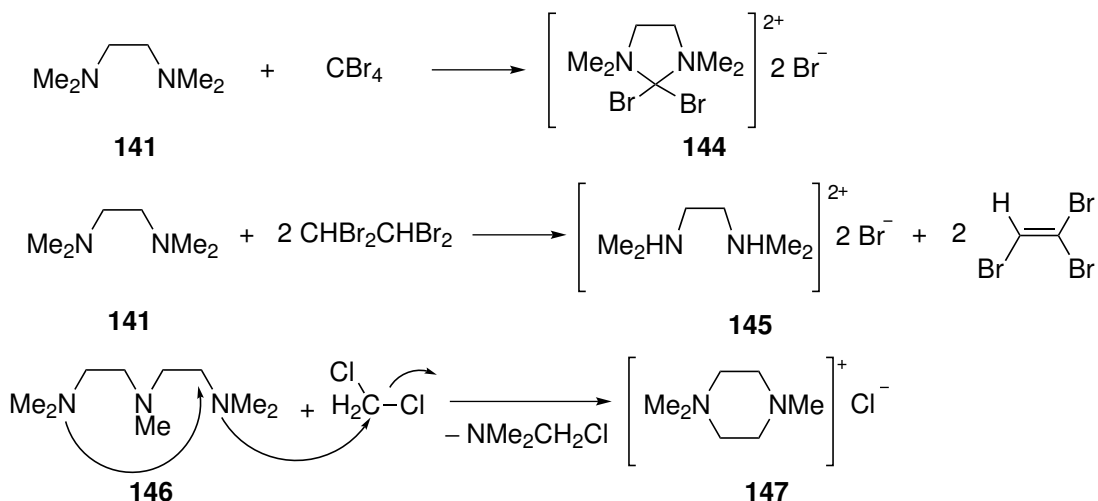
TMEDA (**141**) reagiert mit Dibrommethan in einer zweifachen Menshutkinreaktion bei Raumtemperatur in DMF und Methanol unter Ringschluss über das Intermediat **142** zu *N,N,N',N'*-Tetramethylimidazolidiniumbromid (**143**) (Schema 2.24). Analog erfolgt die Reaktion mit 1,2-Dibromethan und 1,3-Dibrompropan zu Sechs- und Siebenringen.^[82,83] Diese praktische, einfache und ungefährliche Reaktion wurde in den 1980er Jahren wieder aufgegriffen und es wurde gezeigt, dass TMEDA (**141**) auch mit Dichlormethan und Diiodmethan sowie mit 1,2-Dichlorethan reagiert, wobei Salze entstehen, welche in Wasser gut löslich sind.^[85]

Versuche, durch die Reaktion mit Tetrabrommethan eine Spiroverbindung zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Statt dessen wurde das Produkt **144** gebildet. Unerwartet ist



Schema 2.24: Synthese von *N,N,N',N'*-Tetramethylimidazolidiniumbromid (**143**).^[82,83]

auch der Reaktionsverlauf von TMEDA (**141**), welches mit 1,1,2,2-Tetrabromethan zur zweifach protonierten Verbindung **145** reagiert sowie von PMDTA (**146**), welches mit Dichlormethan das Produkt **147** bildet (Schema 2.25).^[85,86]



Schema 2.25: Reaktionen, die nicht zum erwarteten Produkt führen.^[85,86]

Vom Imidazolidiniumdication wurde erstmals 1984 im Arbeitskreis TUCK eine Kristallstruktur erhalten, wobei zur Darstellung des Iodidsalzes eine Umsetzung von TMEDA (**141**) mit Dichlormethan, Indiumchlorid und Indiumiodid erfolgte.^[87] Die Struktur des entsprechenden Chloridsalzes **148** wurde später von den Arbeitskreisen EMGE (Kristallisation aus Methanol und Aceton) sowie DEHNICKE (Kristallisation aus Dichlormethan) veröffentlicht.^[86,88] Dabei konnte mittels quantenchemischer Berechnungen gezeigt werden, dass die in der Kristallstruktur gefundene Geometrie des Kations, bei der der Fünfring eine Briefumschlagkonformation annimmt und eine der CH₂-Gruppen an der Ethylenbrücke die nach oben geknickte Ecke inne hat, auch die energetisch güns-

tigste Geometrie ist (Abb. 2.19).^[88]

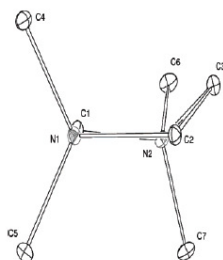


Abb. 2.19: Briefumschlagkonformation mit Knick an einer der CH₂-Gruppen an der Ethylenbrücke in der Kristallstruktur von *N,N,N',N'*-Tetramethylimidazolidiniumchlorid (**148**).^[88]

Dass ein Ringschluss auch mit chiralen Diaminen mit stereogenen Stickstoffzentren möglich ist, zeigt die Reaktion von (–)- α -Isosparteïn (**50**) mit Diiodmethan. Die Kristallstruktur der Verbindung **149** weist, wie auch bei den in Kapitel 2.1.1 gezeigten Verbindungen, eine *cisoid*e Konformation des Sparteinderivats mit einer Verbrückung der beiden Amingruppen über eine CH₂-Gruppe auf.^[81] Diese Ringschlussreaktion wurde bereits im Jahre 1980 durch NMR-Studien der Reaktion von (+)-Sparteïn (**51**) mit Dichlormethan oder Diiodmethan ermittelt.^[89]

2.3.2 Anwendung von Imidazolidiniumsalzen und ähnlichen Verbindungen

Für die soeben in Kapitel 2.3.1 erwähnten Ringschlussprodukte gibt es mehrere Anwendungsbeispiele. Da es sich bei den Verbindungen *N,N,N',N'*-Tetramethylimidazolidinium oder auch *N,N,N',N'*-Tetramethylpiperazinium um relativ große, zweifach geladene Kationen handelt, werden diese vor allem zur Stabilisierung und möglichst auch zum Auskristallisieren großer Dianionen verwendet.

So konnten mit dem 1,1,4,4-Tetramethylpiperaziniumkation Kristalle mit den Anionen [InBr₅(H₂O)]²⁻, CdI₄²⁻ und [FeCl₅]²⁻ erhalten werden.^[90-92] Mit dem Imidazolidiniumkation wurden zahlreiche weitere komplexe Anionen als Feststoffe isoliert. Die Umsetzung von Imidazolidiniumdichlorid mit CoCl₂·6H₂O, CuCl₂·2H₂O und NiCl₂·6H₂O ergab durch Kochen in heißem Ethanol Salze mit den Anionen [CoCl₄]²⁻, [CuCl₄]²⁻ und [NiCl₄(H₂O)₂]²⁻, während die Umsetzung mit NiCl₂·6H₂O in trockenem, heißen Ethanol zum Salz mit dem wasserfreien Anion [NiCl₄]²⁻ führte. Durch Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethylimidazolidiniumbromid (**143**) und Zinkbromid in Wasser wurde das Anion [ZnBr₄]²⁻ erhalten. Mit dem Chlorid- oder Bromidsalz und SnCl₄ oder SnBr₄

in HCl oder HBr konnten die Anionen $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ und $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ dargestellt werden. Die letzten drei Salze wurden kristallin erhalten, jedoch nicht mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht.^[85]

Bei dem Versuch, $[\text{TlBr}_5]^{2-}$ auszukristallisieren, wurden die Bromidsalze von Imidazolidinium, 1,1,4,4-Tetramethylpiperazinium und *N,N'*-Diethyltriethylendiammonium mit TlBr_3 umgesetzt. Dabei wurde mit den letzten beiden Kationen das erwünschte Anion erhalten, mit Imidazolidinium ergaben sich Kristalle der Summenformel $[\text{Imidazolidinium}]_3^{2+}[\text{TlBr}_4]_3[\text{TlBr}_6]^{3-}$.^[93] Zur Darstellung komplexer Silicate der Summenformel $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ können die Kationen 1,1,4,4-Tetramethylpiperazinium und 1,4-Dimethyl-1,4-Diazoniabicyclo[2.2.2]octan ebenfalls eingesetzt werden.^[94]

Neben der Verwendung von Imidazolidiniumkationen und ähnlichen Verbindungen als zweifach geladene Gegenionen für große Anionen, ist auch der Einsatz als Nukleophile denkbar. NMR-Studien zeigen, dass die Wasserstoffsignale der N-CH₂-N-Gruppe eine hohe Verschiebung aufweisen und einem H-D-Austausch unterliegen.^[85] Die hohe Acidität der Gruppe könnte Imidazolidiniumkationen zu geeigneten geladenen Nukleophilen für Additions- und Substitutionsreaktionen machen.

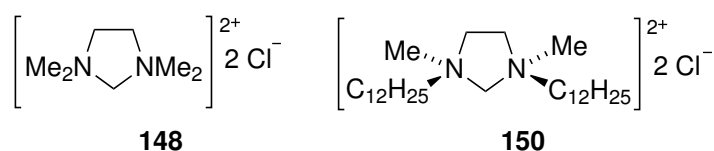
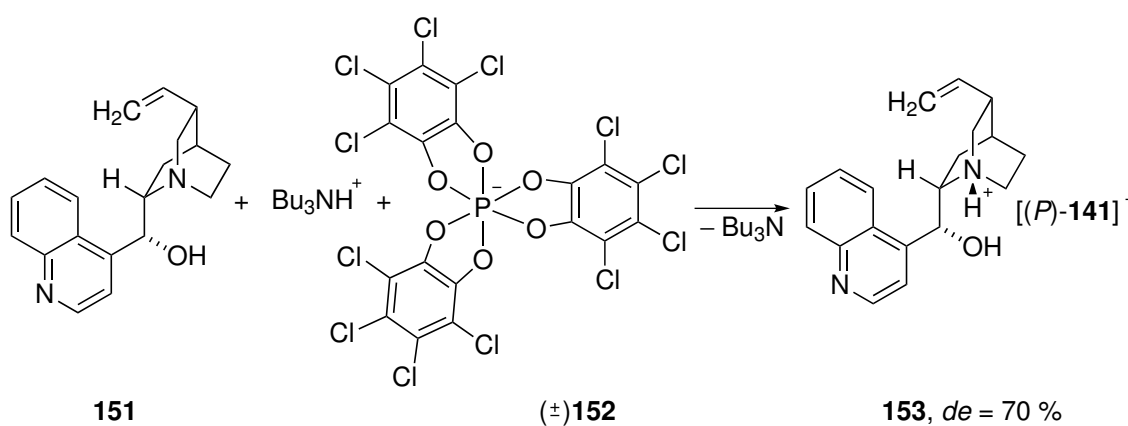


Abb. 2.20: Ringschlussprodukte als Modellsysteme für Micellen.

In jüngster Zeit wurde *N,N,N',N'*-Tetramethylimidazolidiniumchlorid (**148**) als Modellsystem für das Salz **150** (Abb. 2.20) untersucht, da bei Letzterem die Bildung von Micellen mit einem in den kationischen Ring einlagerten Anion denkbar wäre.^[88] Das Kation der Verbindung **150** besitzt zwei stereogene Stickstoffzentren, eine selektive Konfigurationseinstellung ist jedoch aufgrund der fehlenden chiralen Information im Fünfring oder in der Umgebung nicht möglich. Genau dies könnte allerdings von großem Interesse sein, denn chirale Ammoniumsalze werden bereits sowohl in Micellen, als auch in anderen Bereichen eingesetzt.

2.3.3 Verwendungsbeispiele für chirale Ammoniumsalze: Mögliche Anwendungsgebiete für Ringschlussprodukte mit stereogenen Stickstoffzentren spezifischer Konfiguration

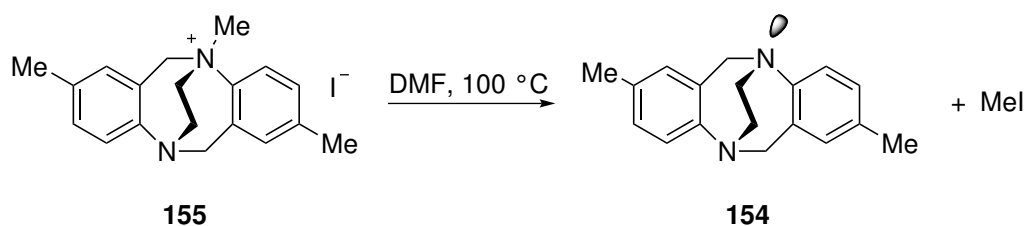
Für Ringschlussprodukte mit stereogenen Stickstoffzentren spezifischer Konfiguration sind mehrere Einsatzgebiete denkbar. Zum einen wäre eine Verwendung zur Racematspaltung chiraler Anionen denkbar. Im Arbeitskreis LACOUR wurde bereits das chirale Amin Cinchonidin (**151**) protoniert und zur Racematspaltung des Anions **152** verwendet. Das Salz **153** wurde mit einem Diastereomerenüberschuss von 70 % erhalten (Schema 2.26).^[95]



Schema 2.26: Racematspaltung des Anions **152**.^[95]

Denkbar wäre auch der Einsatz von Ringschlussprodukten mit stereogenen Stickstoffzentren spezifischer Konfiguration als chirale Methylierungsreagenzien. Es wurde bereits am Beispiel der Träger'schen Base (**154**) gezeigt, dass die methylierte Base **155** bei starkem Erhitzen Methyljodid abspaltet (Schema 2.27).^[96] Diese Eigenschaft könnte für asymmetrische Methylierungsreaktionen ausgenutzt werden, jedoch nur, wenn sowohl Edukte als auch Produkte bei hohen Temperaturen stabil sind.

Am vielversprechendsten ist jedoch der Einsatz der Ringschlussprodukte als chirale, ionische Köpfe für Micellen. Dass erste Versuche mit Ringschlussprodukten in diese Richtung bereits durchgeführt wurden, wurde bereits in Kapitel 2.3.2 erwähnt (Abb. 2.20). Ein anderes chirales Ammoniumsalz, die Verbindung **156** wurde zudem bereits erfolgreich zum Phasentransfer von Goldclustern aus einer wässrigen in eine Chloroformphase eingesetzt. Dabei waren die Goldcluster mit (*R*)- und (*S*)-Penicillamin (**157**) beschichtet (Abb. 2.21).^[97]



Schema 2.27: Eliminierung von Methyljodid aus **155**.^[96]

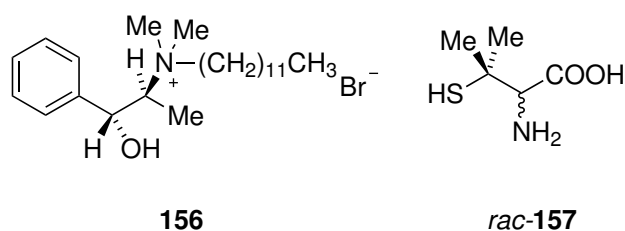


Abb. 2.21: Das chirale Salz **156**, sowie Pennicillamin (**157**).^[97]

Wie gezeigt werden konnte, gibt es bereits einige Anwendungen für chirale Ammoniumverbindungen. Besonders zweifach positiv geladene Ringschlussprodukte mit langer Seitenkette sind, wie in Kapitel 2.3.2 und in Abbildung 2.21 gezeigt, von großem Interesse, beispielsweise für Phasentransferreaktionen. Angesichts der potenziellen Anwendungen für solche Salze wäre es interessant herauszufinden, ob (*R,R*)-TMCDA-Derivate mit Dihalogenmethan unter Ringschluss reagieren. Falls dies der Fall sein sollte, könnte die chirale Information des Cyclohexylrückgrats beim Ringschluss auf das stereogene Stickstoffzentrum übertragen werden und zu einer selektiven Konfigurationseinstellung führen. Da es sich bei den Ringschlussreaktionen um Substitutionsreaktionen handelt, ist eine Rückreaktion und damit die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts nicht möglich. Demnach handelt es sich bei den Ringschlussreaktionen um kinetische Produktbildungen. Die selektive oder nicht selektive Bildung einer bestimmten Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren sollte demnach durch Berechnung der möglichen Übergangszustände und Vergleich deren Energien möglich sein.

3 Zielsetzung

Das zentrale Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Untersuchung verschiedener Möglichkeiten zur selektiven Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren von TMCDA-Derivaten. Dabei sollten vor allem folgende Fragen untersucht werden:

- Wird bei der Koordination der Liganden an verschiedene Übergangsmetallverbindungen stets selektiv eine spezifische Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum gebildet? Wie kann eine selektive Konfigurationseinstellung erklärt werden?
- Kann der achirale Ligand *cis*-TMCDA (**158**) isomerenrein dargestellt und mittels α -Lithiierung in einen neuen chiralen Liganden mit stereogenem Stickstoffzentrum überführt werden?
- Werden bei den Substitutionsreaktionen der (*R,R*)-TMCDA-Derivate mit Dichlormethan, Dibrommethan oder Diiodmethan unter Ringschluss Dikationen gebildet, die eine selektive Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren aufweisen?

Selektive Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren durch die Koordination an Übergangsmetalle

Koordiniert ein (*R,R*)-TMCDA-Derivat des Typs E an ein Metallzentrum, so können zwei (im Falle eines stereogenen Stickstoffzentrums) oder drei (im Falle zweier stereogener Stickstoffzentren, die dieselben Alkylreste besitzen) Diastereomere des Typs F gebildet werden (Abb. 3.1). Basierend auf der Beobachtung aus der Diplomarbeit^[71], dass durch die Koordination diverser (*R,R*)-TMCDA-Derivate an Zinkhalogenide stets eines dieser Isomere selektiv gebildet wird, sollte untersucht werden, ob diese selektive Konfigurationseinstellung am stereogenen Stickstoffzentrum auch bei der Koordination an

andere Übergangsmetalle zu beobachten ist. Dazu sollten die Synthesemethoden für die verschiedenen Übergangsmetallkoordinationsverbindungen zunächst unter Verwendung des Liganden (*R,R*)-TMCDA (**6**) erarbeitet werden.

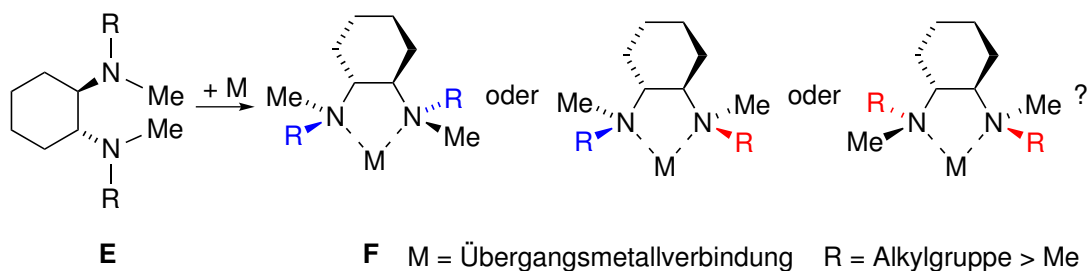
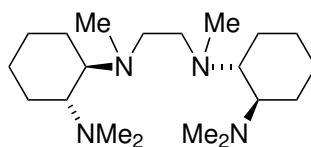


Abb. 3.1: Mögliche Diastereomere, die bei der Koordination eines (*R,R*)-TMCDA-Derivats mit zwei stereogenen Stickstoffzentren, die dieselben Alkylreste R haben, gebildet werden können.

Anschließend sollte die Selektivität der Konfigurationseinstellung bei der Koordination von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten an ausgewählte Übergangsmetallverbindungen untersucht werden. NMR-Studien und quantenchemische Berechnungen sollten hierbei herangezogen werden, um die beobachtete Konfigurationseinstellung zu erklären. Dafür sollte zunächst eine geeignete Rechenmethode gefunden werden.

Ein weiteres Ziel bestand in der Untersuchung der selektiven Konfigurationseinstellung an den stereogenen Stickstoffzentren in Übergangsmetallkoordinationsverbindungen mit dem Tetraaminliganden Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**)(Abb. 4.31). Schlussendlich sollte auch die Konfigurationseinstellung in Komplexen mit schwach koordinierenden Silazanliganden untersucht werden.



18

Abb. 3.2: Der Tetraaminligand Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**).

Synthese und α -Lithiierung von *cis*-TMCDA (**158**)

Von dem Liganden TMCDA existieren verschiedene Isomere: Der bereits erwähnte chirale Ligand (*R,R*)-TMCDA (**6**), dessen Enantiomer (*S,S*)-TMCDA (**139**) sowie das Diastereomer *cis*-TMCDA (**158**). Letzteres ist achiral und besitzt eine Spiegelebene (Abb. 3.3).

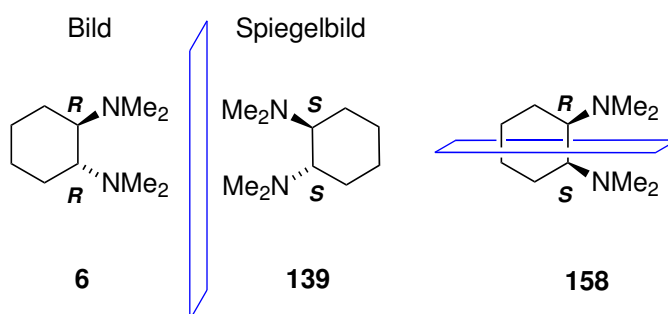


Abb. 3.3: Die Isomere (*R,R*)-TMCDA (**6**), (*S,S*)-TMCDA (**139**) und *cis*-TMCDA (**158**).

Im Hinblick auf die Synthese neuer chiraler Diaminliganden sollte zunächst die diastereomerenreine Synthese des achiralen Liganden *cis*-TMCDA (**158**) ausgehend von einem Gemisch aus (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diamin (**60**), (*1S,2S*)-Cyclohexan-1,2-diamin (**61**) und *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**) erarbeitet werden. Anschließend sollte das Koordinationsverhalten diesesamins gegenüber Übergangsmetallverbindungen und Lithiumorganen untersucht werden.

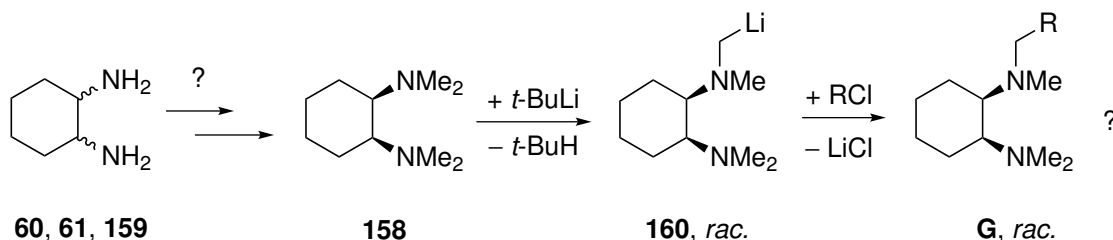


Abb. 3.4: Synthese von *cis*-TMCDA (**158**) und anschließende mögliche Darstellung eines racemischen Gemisches chiraler Diaminliganden mit stereogenem Stickstoffzentrum durch α -Lithiierung.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der experimentellen und quantenchemischen Untersuchung der α -Lithiierung von *cis*-TMCDA (**158**). Mittels Lithiierung des Liganden und anschließender Umsetzung der Verbindung **160** mit einem Halogenalkan sollten chirale Liganden des Typs **G** mit stereogenem Stickstoffzentrum erhalten werden (Abb. 3.4).

Selektive Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren durch die Reaktion mit Dichlor-, Dibrom- und Diiodmethan

Es ist bekannt, dass tertiäre 1,2-Diamine mit Dichlor-, Dibrom- und Diiodmethan in einer doppelten Substitutionsreaktion ein Dikation mit einem Imidazolidiniumring ausbilden. Ob diese Reaktion auch mit den durch den Cyclohexylring rigideren Liganden (*R,R*)-TMCDA (**6**) und *cis*-TMCDA (**158**) abläuft und Salze des Typs **H** gebildet werden, sollte im abschließenden Teil der vorliegenden Arbeit untersucht werden (Abb. 3.5).

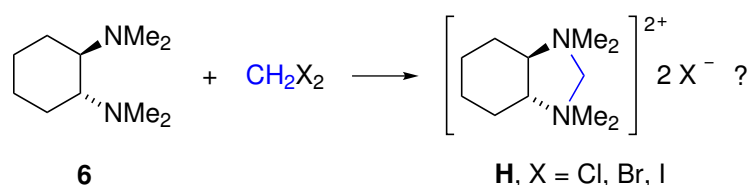


Abb. 3.5: Mögliche Substitutionsreaktion von (*R,R*)-TMCDA (**6**) mit Dichlormethan, Dibrommethan und Diiodmethan.

Anschließend sollte mit der optimierten Syntheseroute dieser Substitutionsreaktionen die Selektivität der Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten untersucht werden. Zum besseren Verständnis der experimentell ermittelten Konfigurationseinstellungen sollten quantenchemische Berechnungen dienen.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Aufbau stereogener Stickstoffzentren mit spezifischer Konfiguration durch Koordination von (R,R) -TMCDA-Derivaten an Übergangsmetalle

Wie bereits in Kapitel 2 erläutert wurde, ist die Einstellung einer spezifischen Konfiguration an einem stereogenen Stickstoffzentrum dann möglich, wenn die Inversion desamins verhindert wird. Dies kann zum Beispiel durch die Koordination an eine Metallverbindung erreicht werden. Eine chirale Information am Amin, möglichst in unmittelbarer Nähe, kann dazu beitragen, dass bei der Koordination selektiv eine Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum eingestellt wird. Zu den hierfür geeigneten Diaminen zählen (R,R) -TMCDA-Derivate. Diese besitzen stereogene Kohlenstoffzentren in α -Position zu dem oder den stereogenen Stickstoffzentren (Abb. 4.1).

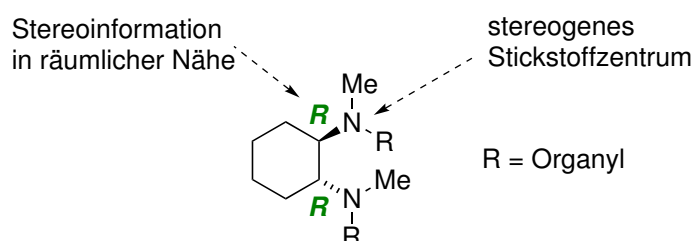


Abb. 4.1: (R,R) -TMCDA-Derivate mit chiralen Informationen in α -Position zu den stereogenen Stickstoffzentren.

Für eine spätere mögliche Anwendung sind (R,R) -TMCDA-Derivate bestens geeignet, da sie einfach zugänglich und preisgünstig sind und bei Bedarf auch problemlos das entsprechende (S,S) -konfigurierte Enantiomer synthetisiert werden kann.^[45] Die Einstellung von stereogenen Stickstoffzentren mit spezifischer Konfiguration wurde für (R,R) -TMCDA-Derivate bereits zum Teil untersucht. Es zeigte sich, dass bei der Koordination an Lithiumorganyle und Palladiumchlorid beide möglichen Konfigurationen am stereogenen Stickstoffzentrum gebildet werden können, wobei hier nicht geklärt wurde,

ob es sich um eine thermodynamische oder kinetische Produktbildung handelt (Kapitel 2.2.4).^[58,71] Die Koordination an Zinkhalogenide, bei der NMR-Studien gezeigt haben, dass es sich um eine thermodynamische Produktbildung handelt, führt jedoch zu einer spezifischen Konfigurationseinstellung, bei der die Alkylreste an den stereogenen Stickstoffzentren sich in äquatorialer Position im gebildeten Fünfring befinden und dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings ausweichen (Kapitel 2.2.4).^[71]

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit bestand zunächst darin, die Konfigurationseinstellung bei der Koordination von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten an andere Übergangsmetallverbindungen experimentell zu untersuchen. Um die Mechanismen, die zu einer selektiven Konfigurationseinstellung führen, besser zu verstehen, sollte anschließend auch herausgefunden werden, ob es sich bei den Koordinationsverbindungen um thermodynamische oder kinetische Produkte handelt.

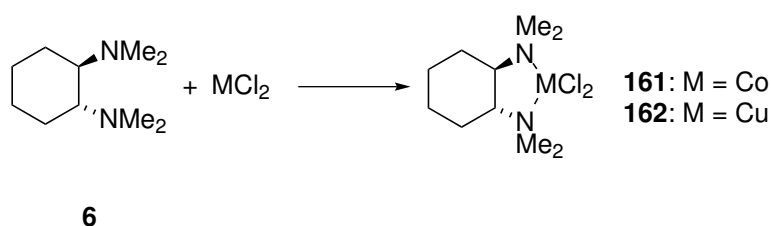
4.1.1 Verbindungen ohne stereogenes Stickstoffzentrum: Koordination von (*R,R*)-TMCDA (**6**) an verschiedene Metallverbindungen

Um geeignete Synthesemethoden für Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCDA-Derivaten und diversen Metallverbindungen zu finden, wurden zunächst die entsprechenden Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) als Modellligand optimiert. (*R,R*)-TMCDA (**6**) ist die einfachste Verbindung tertiärer (*R,R*)-Cyclohexan-1,2-diamine und da bei seiner Koordination an Übergangsmetallverbindungen nicht mehrere Isomere gebildet werden können besitzt es eine höhere Kristallisationsneigung. Daher, und natürlich aufgrund der einfacheren Synthese in großem Maßstab, war (*R,R*)-TMCDA (**6**) für die Optimierung der Reaktionsbedingungen bestens geeignet.

Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) und CuCl_2 , CoCl_2 und CuCl

Zunächst wurden die Synthesemethoden für Koordinationsverbindungen des Liganden (*R,R*)-TMCDA (**6**) mit CuCl_2 und CoCl_2 optimiert. Die vom Arbeitskreis McCANN vorgeschlagene Synthese in Ethanol ohne Schutzgas konnte leider nicht von (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diamin (**60**) auf (*R,R*)-TMCDA (**6**) übertragen werden.^[98] Eine andere, vom Arbeitskreis JOHANSSON veröffentlichte Methode zur Koordination von sekundären und tertiären 1,2-Diaminen konnte jedoch von den TMEDA-Derivaten problemlos auf (*R,R*)-TMCDA (**6**) übertragen werden.^[99] Dazu wurde zunächst nach Vorschrift wasserfreies CoCl_2 dargestellt.^[100] Anschließend wurde CoCl_2 in Dichlormethan suspendiert, dann

(*R,R*)-TMCDA (**6**) zugegeben und kurz gerührt. Die entstandene Lösung wurde anschließend vom nicht reagierten Metallchlorid abdekantiert (dies führte zu schlechteren Ausbeuten aber zu hoher Reinheit der Produkte) und mit Toluol überschichtet. Nach einigen Tagen konnten bei Raumtemperatur blaue Kristalle der Verbindung $[\text{CoCl}_2\{(\textit{R,R})\text{-TMCDA}\}]$ (**161**) mit 22 % Ausbeute erhalten werden. Analog zur beschriebenen Durchführung konnten mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und (*R,R*)-TMCDA (**6**) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ grüne Kristalle der Verbindung $[\text{CuCl}_2\{(\textit{R,R})\text{-TMCDA}\}]$ (**162**) erhalten werden (Schema 4.1).^[101]



Schema 4.1: Synthese der Koordinationsverbindungen **161** und **162**.^[101]

Beim Messen der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Kupferverbindung **162** zeigte sich schnell, dass die Gitterkonstanten mit denen der bereits publizierten Verbindung übereinstimmen.^[102] Daher war eine vollsträndige Messung nicht nötig. Von den Kristallen der Cobaltverbindung **161** wurde hingegen eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 4.2).^[101]

$[\text{CoCl}_2\{(\textit{R,R})\text{-TMCDA}\}]$ (**161**) kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle der Verbindung **161** die sich strukturell sehr ähnlich sind. Im Folgenden wird daher nur eines der beiden Moleküle diskutiert. Nähere Angaben zur Molekülstruktur im Kristall sind in Tabelle 4.1 aufgelistet, weitere Angaben sowie die Darstellung der ganzen asymmetrischen Einheit sind im Anhang zu finden.

Die Cobaltverbindung **161** ist pseudo- C_2 -symmetrisch und weist ein verzerrt-tetraedrisch umgebenes Cobaltzentrum auf. Die Co-Cl-Bindungslängen sind mit $2.230(1)\text{ \AA}$ (Co1-Cl1) und $2.223(1)\text{ \AA}$ (Co1-Cl2) nahezu identisch und im Vergleich zu anderen monomeren Diamin-Cobalt-Komplexen, wie der Verbindung **163** [der monomeren Koordinationsverbindung bestehend aus dem Liganden *N*-Isopropyl-*N,N',N'*-trimethylethylen-1,2-diamin (**164**) und CoCl_2], welche Bindungslängen von jeweils 2.220 \AA zu den Chloridresten aufweist, sehr ähnlich.^[99] Auch die Stickstoff-Cobalt-Bindungslängen unterscheiden sich mit $2.078(2)\text{ \AA}$ (Co1-N1) und $2.060(2)\text{ \AA}$ (Co1-N2) nur wenig voneinander

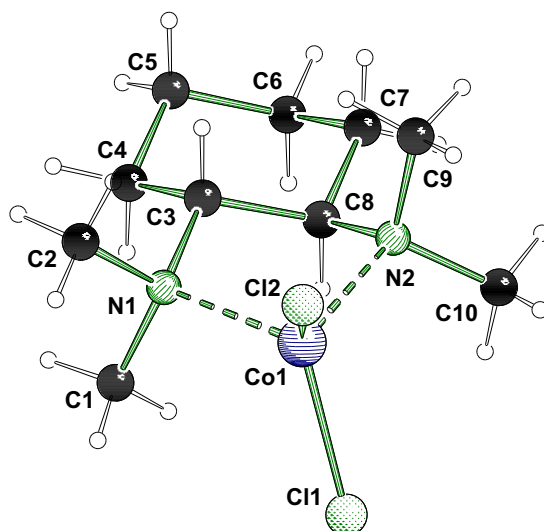
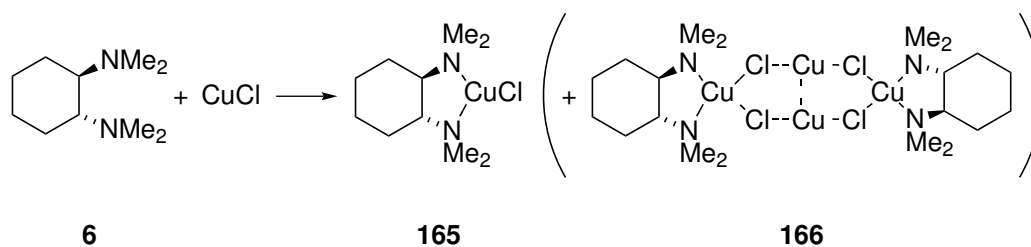


Abb. 4.2: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[\text{CoCl}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**161**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Es wird nur eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–N1 2.078(2), Co1–N2 2.060(2), Co1–Cl1 2.230(1), Co1–Cl2 2.223(1), N1–Co1–N2 87.59(8), Cl1–Co1–Cl2 115.02(3).^[101]

und sind damit nur etwas kürzer als in Verbindung **163** (2.087 Å und 2.071 Å).^[99] Die verzerrte Umgebung des Cobaltzentrums wird an den Winkeln N1–Co1–N2 und Cl1–Co1–Cl2 deutlich, welche mit 87.59(8)° und 115.02(3)° stark von dem Tetraederwinkel (109.5°) abweichen. Sie sind allerdings vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln in Verbindung **163**, welche 88.0° und 115.2° betragen.^[99]

Nachdem die Synthesen der Verbindungen $[\text{CuCl}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**162**) und $[\text{CoCl}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**161**) erfolgreich waren, wurde versucht, mit der gleichen Methode die Verbindung $[\text{CuCl}\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**165**) darzustellen. Es wurden bei der Umsetzung von CuCl mit (R,R)-TMCDA (**6**) in Dichlormethan und anschließendem Überschichten mit Toluol erfolgreich farblose Kristalle der Verbindung $[\text{CuCl}\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**165**) in einer hellblauen Lösung erhalten (Schema 4.2).

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse eines Kristalls entsprach der bereit publizierten Kristallstruktur der Verbindung $[\text{CuCl}\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**165**), wobei dort die Verbindung nicht gezielt synthetisiert worden war.^[104] Mittels Elementaranalyse konnte außerdem gezeigt werden, dass alle Kristalle am Boden des Schlenkkolbens der Verbindung $[\text{CuCl}\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**165**) entsprachen. Am Rand des Kolbens im oberen Drittel wurden jedoch noch andere Kristalle gefunden. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte,



Schema 4.2: Synthese der Koordinationsverbindung **165**.

dass es sich dabei um die Verbindung $[\{(R,R)\text{-TMCD}\}\text{Cu}_2(\mu\text{-CuCl}_2)_2]$ (**166**) handelte (Abb. 4.3).

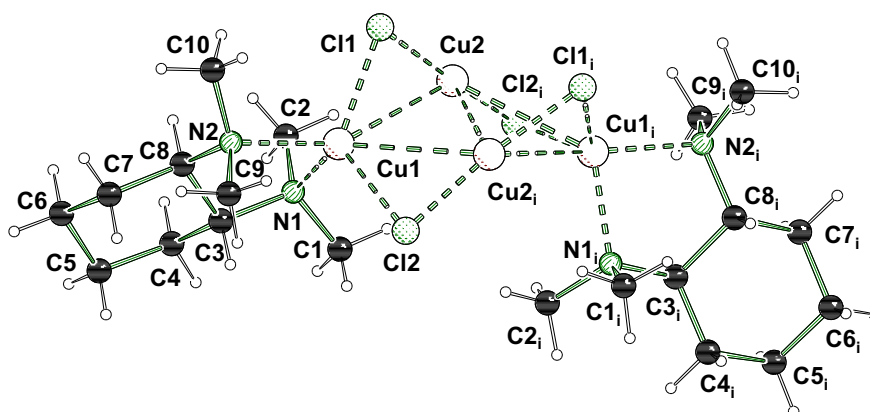


Abb. 4.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[\{(R,R)\text{-TMCD}\}\text{Cu}_2(\mu\text{-CuCl}_2)_2]$ (**166**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Es wird nur ein Molekül gezeigt, welches durch Anwendung der Symmetrieeoperation $-x+2, y, -z+2$ auf eines der beiden halben Moleküle der asymmetrischen Einheit generiert wird. Ausgewählte Abstände, Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Cu1 2.102(6), N2–Cu1 2.141(6), Cl1–Cu1–Cl2 118.92(10), Cu1–Cl1 2.294(2), Cu1–Cl2 2.350(2), Cl1–Cu2 2.126(3), Cl2–Cu2 2.126(2), Cl1–Cu2–Cl2_i 169.81(9), Cu1–Cu2 2.785(1), Cu1–Cu2_i 2.916(2), Cu2–Cu2_i 2.693(2).

$[\{(R,R)\text{-TMCD}\}\text{Cu}_2(\mu\text{-CuCl}_2)_2]$ (**166**) kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei halbe Moleküle von denen aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit nur eins diskutiert wird. Nähere Angaben zur Kristallstruktur sind in Tabelle 4.1 aufgelistet, weitere Angaben sowie die Darstellung der ganzen asymmetrischen Einheit sind im Anhang zu finden. In der Literatur werden zwei Beispiele genannt, bei denen ebenfalls zwei Diamin-Kupfer(I)-Koordinationsverbindungen über Cl–Cu–Cl-Gruppen verbrückt sind. Bei der einen Verbindung handelt es sich um den Bipyridinkomplex **167**, bei der anderen Ver-

bindung um den Pyrazol-1-ylpyridinkomplex **168** (Abb. 4.4).^[105–107]

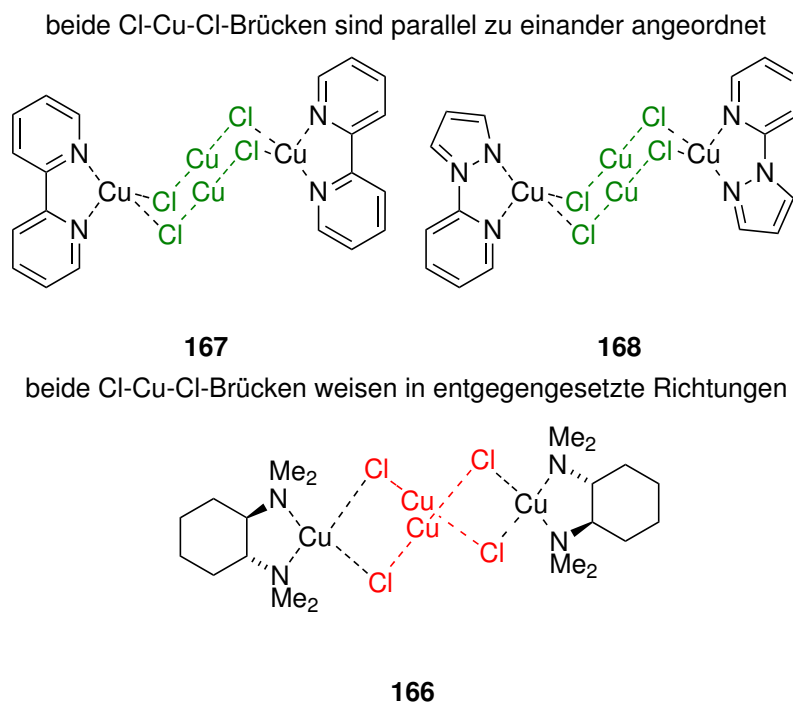


Abb. 4.4: Die Geometrien der Verbindungen **167** und **168** im Vergleich zur Verbindung **166**.^[105–107]

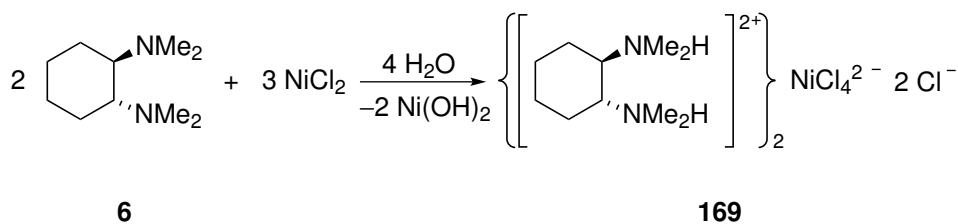
Im Gegensatz zu den beiden bereits veröffentlichten Verbindungen weist der Komplex **166** eine Besonderheit auf. Während in den Verbindungen **167** und **168** die beiden Cl–Cu–Cl-Brücken parallel angeordnet sind, ist im Komplex **166** eine der Brücken von oben nach unten und die andere von unten nach oben gerichtet. Sie sind demnach entgegengesetzt angeordnet (Abb. 4.4). Die Umgebung des Diaminliganden weist in Verbindung $[(\text{(R,R-TMCD)}\text{Cu})_2(\mu\text{-CuCl}_2)_2]$ (**166**) etwas längere Bindungslängen und größere Bindungswinkel als die entsprechende Bipyridinverbindung **167** auf [2.102(6) Å für N1–Cu1 und 2.141(6) Å für N2–Cu1 im Gegensatz zu 2.085(5) Å und 2.032(5) Å]. Der Winkel N1–Cu1–N2 ist mit 85.8(2)° im Gegensatz zu 81.2(2)° ebenfalls größer. Der besonders deutliche Unterschied im Winkel Cl1–Cu1–Cl2 [118.92(10)° in **166** im Gegensatz zu 103.44(6)° in **167**] ist bedingt durch die unterschiedliche Geometrie der Cl–Cu–Cl-Gruppen (welche überkreuzend beziehungsweise parallel angeordnet sind). Die Bindungslängen Cu1–Cl1 und Cu1–Cl2 sind mit 2.294(2) Å und 2.350(2) Å etwas kürzer als in der Verbindung **167** [2.3184(17) Å und 2.4556(18) Å], die Bindungslängen in den Cl–Cu–Cl-Brücken sind mit 2.126(3) Å (Cl1–Cu2) und 2.126(2) Å (Cl2–Cu2) hinge-

gen vergleichbar mit den entsprechenden Längen der Verbindung **167** [2.1176(18) Å und 2.1198(18) Å]. Der Bindungswinkel C1–Cu2–Cl_{2i} ist mit 169.81(9)° gegenüber 175.93(8)° in der Bipyridinverbindung etwas stärker abgeknickt. Besonders interessant im Hinblick auf mögliche Lumineszenz sind jedoch die Cu–Cu–Wechselwirkungen. Die beiden Abstände Cu1–Cu2 und Cu1–Cu2_i sind mit 2.785(1) Å und 2.916(2) Å etwas kürzer beziehungsweise länger als die Summe der Van-der-Waals-Radien (2.80 Å)^[3] und damit den entsprechenden Abständen in Verbindung **167** ähnlich (2.832 Å und 2.801 Å).^[105] Die Nähe zur Summe der beiden Van-der-Waals-Radien ist bereits ein deutlicher Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen den Kupferzentren. Noch auffälliger ist jedoch der Abstand Cu2–Cu2_i. Während dieser in der Verbindung **167** mit 3.617 Å keine Rückschlüsse auf eine Cu–Cu–Wechselwirkung zulässt,^[105] ist er in der Verbindung [(*R,R*)-TMCDA}Cu)₂(μ-CuCl₂)₂] (**166**) mit 2.693(2) Å sehr kurz. Ob dies mit Cuprophilie (also Anziehungskräften aufgrund von Dispersion, welche die Pauli-Abstoßung zwischen den gefüllten d-Schalen überwindet)^[108] zu begründen ist, könnte nur mit aufwändigen, quantenchemischen Berechnungen, wie sie zum Beispiel vom Arbeitskreis PYYKKÖ durchgeführt werden^[109], geklärt werden. Solche kurzen Cu–Cu–Abstände haben jedoch aufgrund der Erniedrigung von Energieniveaus durch die Cu–Cu–Wechselwirkung einen großen Einfluss auf die mögliche Lumineszenz des Kupfer(I)-Clusters.^[110]

Protoniertes (*R,R*)-TMCDA (**6**) in Nickel- und Magnesiumsalzen

Wie gezeigt werden konnte, ist mit der vorgestellten Methode die Darstellung von Koordinationsverbindungen mit CuCl₂, CoCl₂ und CuCl problemlos möglich. Laut Literatur sollte auf dem gleichen Weg die Synthese von Verbindungen mit NiCl₂ gelingen.^[99] Bei zahlreichen Versuchen, eine Koordinationsverbindung bestehend aus NiCl₂ und (*R,R*)-TMCDA (**6**) zu erhalten, wurden lediglich in einem Fall farblose Kristalle entdeckt. Dass sich nicht die erwartete Koordinationsverbindung sondern das Salz [{H₂(*R,R*)-TMCDA}]₂[NiCl₄]Cl₂ (**169**) bestehend aus dem zweifach protonierten Liganden sowie Chlorid- und NiCl₄²⁻-Anionen bildete, kann darauf zurückgeführt werden, dass der Kristallisationsansatz, bei dem die Kristalle gebildet wurden, nicht mit wasserfreien NiCl₂ sondern mit NiCl₂·6H₂O, welches durch starkes Erhitzen getrocknet wurde, durchgeführt wurde. Vermutlich dienten Rückstände an Hydratwasser als H⁺-Ionenquelle (Schema 4.3).^[101] Eine gezielte Synthese der reinen Verbindung [{H₂(*R,R*)-TMCDA}]₂[NiCl₄]Cl₂ (**169**) mit trockenem oder wasserhaltigem Nickelchlorid, sowohl mit zusätz-

licher Zugabe von Salzsäure als auch ohne, konnte jedoch nicht erreicht werden.



Schema 4.3: Synthese der Verbindung **169**.^[101]

$[\{\text{H}_2(\text{R,R})\text{-TMCDA}\}]_2[\text{NiCl}_4]\text{Cl}_2$ (**169**) kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei zweifach protonierte TMCDA-Einheiten, zwei Chloridanionen, sowie zwei halbe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -Anionen. Abbildung 4.5 zeigt einen Ausschnitt der Molekülstruktur der Verbindung **169** im Kristall, nähere Angaben sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Weitere Angaben zur Kristallstruktur sowie die Darstellung der gesamten asymmetrischen Einheit sind im Anhang zu finden.

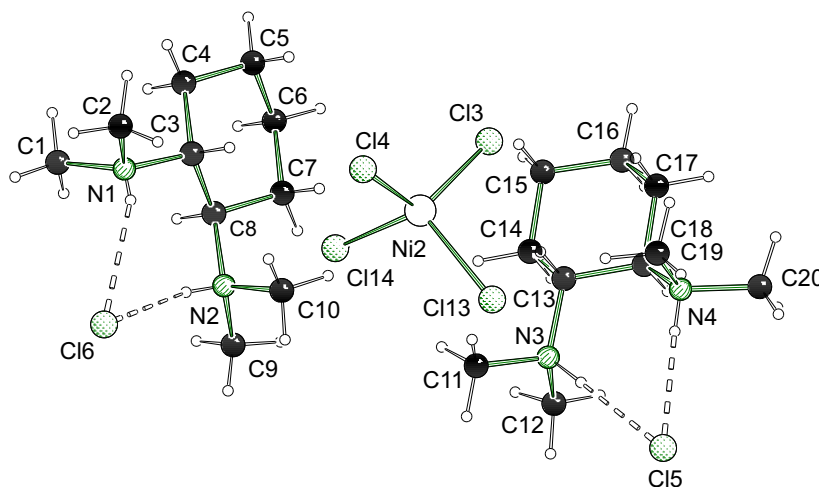


Abb. 4.5: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[\{\text{H}_2(\text{R,R})\text{-TMCDA}\}]_2[\text{NiCl}_4]\text{Cl}_2$ (**169**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Der gezeigte Ausschnitt entspricht nicht der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Abstände, Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Cl6 3.230(3), H1N–Cl6 2.225(32), N1–H1N–Cl6 166(3), N2–Cl6 3.031(4), H2N–Cl6 2.216(43), N2–H2N–Cl6 174(4), N3–Cl5 2.924(3), H3N–Cl5 2.140(35), N3–H3N–Cl5 164(3), N4–Cl5 3.063(4), H4N–Cl5 2.465(36), N4–H4N–Cl5 157(4).^[101]

Bei der Nickelverbindung **169** fällt auf, dass die beiden N–H-Gruppen aufeinander zu

zeigen. Denkbar wären auch Varianten, bei denen beide eine oder beide N–H-Gruppen nicht zum Zentrum des Moleküls sondern nach außen gedreht sind. Die Ausrichtung der beiden Wasserstoffatome in Richtung der Molekülmitte wird durch das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen mit demselben Chloridanion hervorgerufen. Die Abstände betragen für N1–Cl6 3.230(3) Å [H1N–Cl6 2.225(32) Å] und für N2–Cl6 3.031(4) Å [H2N–Cl6 2.216(43) Å], mit Winkeln von 166(3)° (N1–H1N–Cl6) sowie 174(4)° (N2–H2N–Cl6). Die Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Chloridanion Cl5 sind etwas kürzer mit Abständen von 2.924(3) Å für N3–Cl5 [beziehungsweise 2.140(35) Å für H3N–Cl5] und 3.063(4) Å für N4–Cl5 [beziehungsweise 2.465(36) Å für die Wasserstoffbrücke H4N–Cl5]. Die dazugehörigen Winkel betragen 164(3)° für N3–H3N–Cl5 sowie 157(4)° für N4–H4N–Cl5.^[101]

Im Vergleich zu dem bereits bekannten Salz $[\{\text{Bis-H}_4(R,R)\text{-TMCD}\}_2\text{Cl}_2][\text{FeCl}_4]$ (**170**), sind die N–Cl-Abstände in der Nickelverbindung **169** ähnlich (2.924–3.230 Å im Vergleich zu 2.970–3.089 Å).^[18] Ein Vergleich mit den weiteren bekannten Verbindungen mit zweifach protonierten (*R,R*)-TMCD-Derivaten **171**, **172** und **173** ist nicht sinnvoll, da in diesen Verbindungen keine Wasserstoffbrückenbindungen zu den Anionen ausgebildet werden (Abb. 4.6).^[111,112]

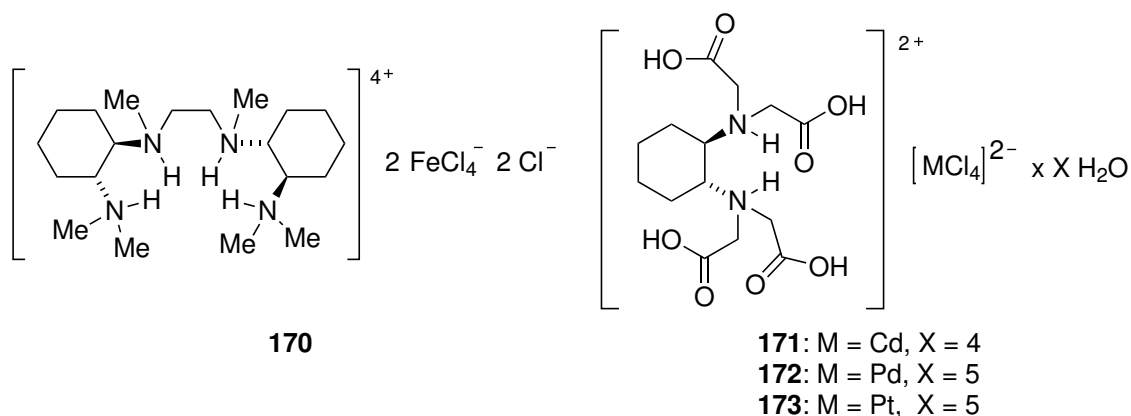
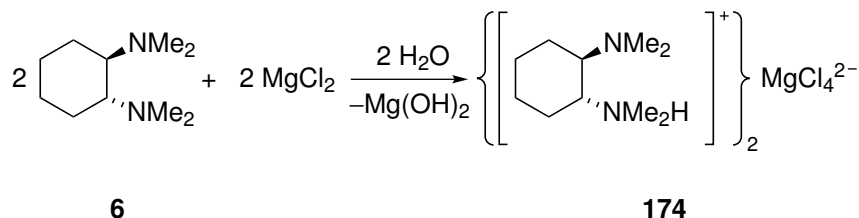


Abb. 4.6: Die protonierten (*R,R*)-TMCD-Derivate **170**, **171**, **172** und **173**.^[18,111,112]

Die Beobachtung, dass anstelle einer Koordinationsverbindung ein durch Protonierung gebildetes Salz auskristallisiert, wurde auch bei der Umsetzung des Liganden (*R,R*)-TMCD (**6**) mit Magnesiumchlorid gemacht. Anstelle der gewünschten Koordinationsverbindung konnte in einem der zahlreichen Versuche lediglich die Verbindung $[\{\text{H}(R,R)\text{-TMCD}\}_2][\text{MgCl}_4]$ (**174**) in Form von farblosen Kristallen erhalten werden (Schema 4.4).

Auch hier ist das Vorhandensein von H^+ -Ionen wahrscheinlich auf nicht vollständig getrocknetes Metallsalz zurückzuführen.



Schema 4.4: Synthese der Verbindung $[\{H(R,R)\text{-TMCD}\}]_2[\text{MgCl}_4]$ (**174**).

$[\{H(R,R)\text{-TMCD}\}]_2[\text{MgCl}_4]$ (**174**) kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle des protonierten Liganden, zwei halbe $[\text{MgCl}_4]^{2-}$ -Anionen sowie zwei Toluolmoleküle. Abbildung 4.7 zeigt einen Ausschnitt der Verbindung **174** im Kristall, Tabelle 4.2 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der zwei Salze in der asymmetrischen Einheit, wird nur eines im Folgenden diskutiert.

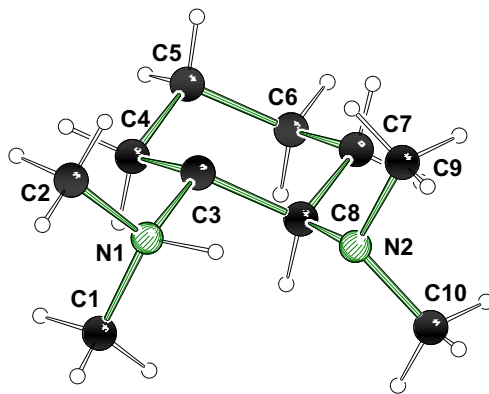


Abb. 4.7: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Kations der Verbindung $[\{H(R,R)\text{-TMCD}\}]_2[\text{MgCl}_4]$ (**174**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C3–N1 1.510(3), C8–N2 1.456(3).

Die Bindungslängen C3–N1 und C8–N2 weisen deutliche Unterschiede auf. So ist die Bindung des protonierten Stickstoffzentrums N1 zum stereogenen Kohlenstoffzentrum C3 mit 1.510(3) Å deutlich länger als die Bindung des nicht-quartärnisierten Stickstoffzentrums N2 zum stereogenen Stickstoffzentrum C8. Diese Bindungslänge ist mit

1.456(3) Å deutlich kürzer und den entsprechenden Bindungslängen im freien Liganden (*R,R*)-TMCDA (**6**) (Kapitel 4.4.2) sehr ähnlich.

Das Kation ist an nur einem der beiden Stickstoffzentren protoniert. Die N–H-Protonen der beiden Kationen der asymmetrischen Einheit wurden jeweils frei gefunden und mit dem 1.2-fachen Temperaturfaktor des Stickstoffzentrums verfeinert. Auffällig ist, dass die N–H-Gruppe in beiden Kationen der asymmetrischen Einheit in Richtung der Molekülmitte zeigt. Während diese Anordnung bei dem zweifach protonierten Kation der Verbindung $[\{H_2(R,R)\text{-TMCDA}\}_2[NiCl_4]Cl_2$ (**169**) mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zum Energiegewinn zu erklären ist, sind in der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Magnesiumverbindung **174** keine Wasserstoffbrückenbindungen erkennbar.

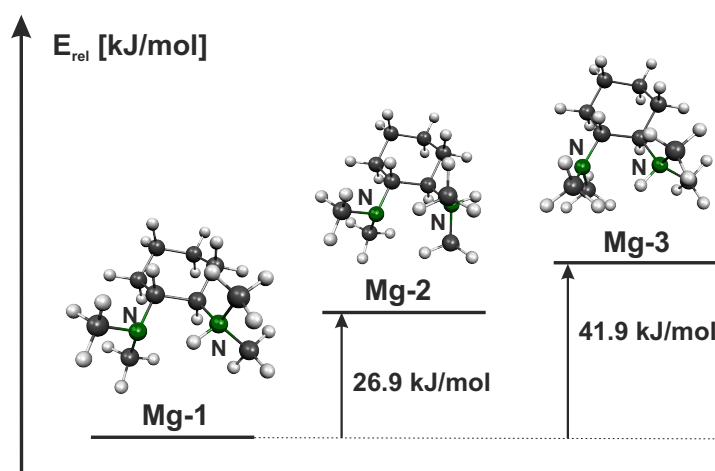


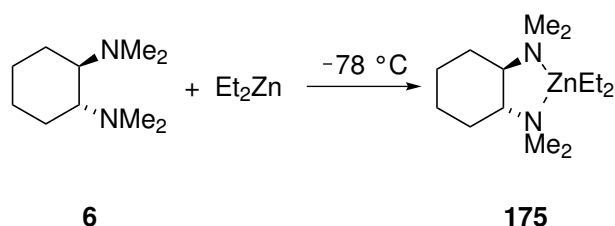
Abb. 4.8: Quantenchemische Berechnungen $[M052X/6-31+G(d)]^{[113-117]}$ zum Kation der Magnesiumverbindung **174** (mit MOLEKEL^[118]-Darstellungen der optimierten Strukturen).

Mittels quantenchemischer Berechnungen des Kations mit der Methode M052X^[113] und dem Basissatz 6-31+G(d)^[114-117] sollte herausgefunden werden, ob die in der Kristallstruktur gefundene Anordnung des Moleküls die energetisch günstigste Geometrie ist. Abbildung 4.8 zeigt, dass die in der Einkristallröntgenstrukturanalyse gefundene Struktur (**Mg-1**) in der Tat die günstigste Anordnung des Kations ist. Die Strukturen **Mg-2** und **Mg-3** sind mit einer Energiedifferenz von 26.9 kJ/mol und 41.9 kJ/mol deutlich ungünstiger. Die Geometrie, bei der das freie Elektronenpaar und der Wasserstoffrest der beiden Amingruppen nach außen zeigen, also in entgegengesetzte Richtungen, unterlag im

Laufe der Rechnung einer Drehung der NMe₂-Gruppe, so dass die optimierte Geometrie der Struktur **Mg-2** entsprach. Dass es sich bei der Anordnung **Mg-1** um die energetisch günstigste Geometrie handelt, ist auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Proton und dem freien Elektronenpaar des zweiten Aminrestes zurückzuführen.

Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) und Et₂Zn, HgBr₂ und PdCl₂

Um später Koordinationsverbindungen von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten mit Zinkhalogeniden und mit Zinkorganylen vergleichen zu können, wurde in einem nächsten Schritt nach einer Methode gesucht, um (*R,R*)-TMCDA (**6**) an Et₂Zn zu koordinieren. Es stellte sich heraus, dass die Koordinationsverbindung [ZnEt₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**175**)¹ analog zu den Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCDA-Derivaten und Lithiumorganylen^[71] bei tiefen Temperaturen aus Pentan und Hexan kristallin erhalten werden kann (Schema 4.5).



Schema 4.5: Synthese der Verbindung [ZnEt₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**175**).

[ZnEt₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**175**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁. Die asymmetrische Einheit der farblosen Kristalle enthält zwei Moleküle, die sich strukturell so ähnlich sind, dass nur eines der beiden im Folgenden diskutiert wird. Dieses ist in Abbildung 4.9 zu sehen, Tabelle 4.3 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Der Vergleich der Verbindung [ZnEt₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**175**) mit der Koordinationsverbindung [ZnEt₂{(*R,R*)-TMEDA}] (**176**)^[119], zeigt deutliche Unterschiede in der Geometrie um das Zinkzentrum. Die beiden Zink-Stickstoffbindungsängen Zn1–N1 und Zn1–N2 sind mit 2.231(2) Å und 2.2268(17) Å kürzer als in der Verbindung **176** (2.294 Å), ebenso die Bindungen zu den Ethylresten, welche 2.015(3) Å (Zn1–C12) und 2.003(3) Å

¹Im Gegensatz zur Verbindung Et₂Zn, in der erst die Ethylreste und dann das Zinkzentrum genannt werden, werden in den Komplexen nach IUPAC zuerst das Metall und dann die Liganden in alphabetischer Reihenfolge aufgelistet

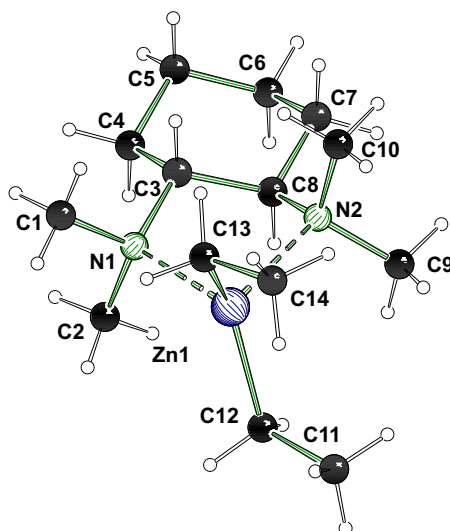


Abb. 4.9: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[\text{ZnEt}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**175**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Es wird nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn1–N1 2.231(2), Zn1–N2 2.2268(17), Zn1–C12 2.015(3), Zn1–C13 2.003(3), N1–Zn1–N2 80.01(11), C12–Zn1–C13 132.26(11).

(Zn1–C13) betragen (im Vergleich zu 2.17 Å in Verbindung **176**). Während der Winkel N1–Zn1–N2 mit 80.01(11)° dem entsprechenden Winkel in Verbindung **176** (80.7°) stark ähnelt (wohl aufgrund der Ausbildung des Fünfrings), ist der Winkel C12–Zn1–C13 mit 132.26(11)° deutlich größer als in der Verbindung **176** (118°). Dies könnte in der unterschiedlichen Anordnung der beiden Ethylreste in den beiden Verbindungen begründet sein. Während sich diese in der Verbindung $[\text{ZnEt}_2\{(R,R)\text{-TMEDA}\}]$ (**176**) ausweichen und in zwei entgegengesetzte Richtungen zeigen, sind sie im Komplex $[\text{ZnEt}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**175**) parallel angeordnet und zeigen beide zur selben Seite (Abb. 4.10).^[119] Dies ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen.

Im Rahmen eines Forschungsaufenthalts an der Université de Franche-Comté im Arbeitskreis KNORR wurde zusätzlich versucht, (*R,R*)-TMCDA (**6**) an HgBr_2 und PdCl_2 zu koordinieren. Für die Koordination an HgBr_2 wurde nicht die in der Literatur vorgeschlagene Methode verwendet, nach der tertiäre 1,2-Diaminliganden mit dem Metallsalz in Methanol gekocht werden,^[120] sondern HgBr_2 in Toluol suspendiert, der Aminligand zugegeben und die entstandene, klare Lösung so lange offen stehen gelassen, bis durch das Eingengen der Lösung farblose Kristalle der Verbindung $[\text{HgBr}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**177**) mit 97 % Ausbeute erhalten wurden.

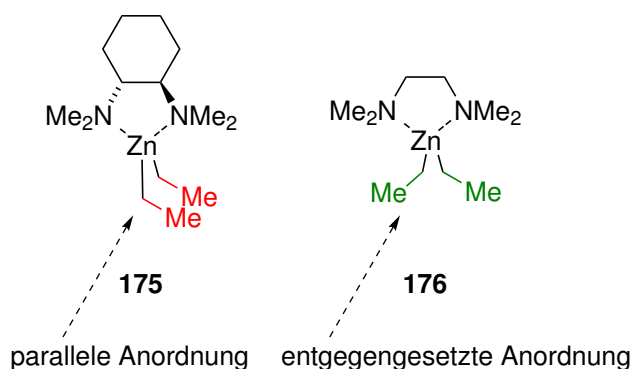


Abb. 4.10: Unterschiedliche Geometrie in den Verbindungen **175** und **176**.^[119]

[HgBr₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**177**) kristallisiert aus Toluol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Koordinationsverbindung **177**. Abbildung 4.11 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall. Tabelle 4.3 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Das Quecksilberzentrum der Verbindung [HgBr₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**177**) weist eine stark verzerrt-tetraedrische Umgebung auf. Dies wird besonders deutlich an den Winkeln N1–Hg1–N2 [76.3(4)°] und Br1–Hg1–Br2 [134.05(6)°]. Die Bindungslängen zu den Bromidresten betragen 2.503(2) Å (Br1–Hg1) und 2.503(2) Å (Br2–Hg1), während die N–Hg–Bindungslängen 2.406(14) Å (N1–Hg1) und 2.381(15) Å (N2–Hg1) betragen.

Für die Koordination an PdCl₂ war eine Reaktion des Liganden mit dem reinen Übergangsmetallsalz, wie es für die Synthese der entsprechenden Koordinationsverbindung mit TMEDA (**141**) vorgeschlagen wird,^[121] nicht erfolgreich. In Anlehnung an die vom Arbeitskreis BUCHWALD beschriebene Methode bei der TMEDA (**141**) erfolgreich mit (MeCN)₂PdCl₂ zur gewünschten Koordinationsverbindung reagiert,^[122] wurde zunächst nach Literaturvorschrift Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**178**) dargestellt^[123] und dieses anschließend erfolgreich mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) zur Koordinationsverbindung [PdCl₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**179**) umgesetzt (Schema 4.6).

Dunkelgelbe Kristalle der Palladiumverbindung **179** wurden durch Umkristallisieren des gelben Pulvers mit Acetonitril erhalten. [PdCl₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**179**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül der Verbindung **179**. Abbildung 4.12 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall, Tabelle 4.4 enthält nähere Angaben zu der Kristallstruktur (wei-

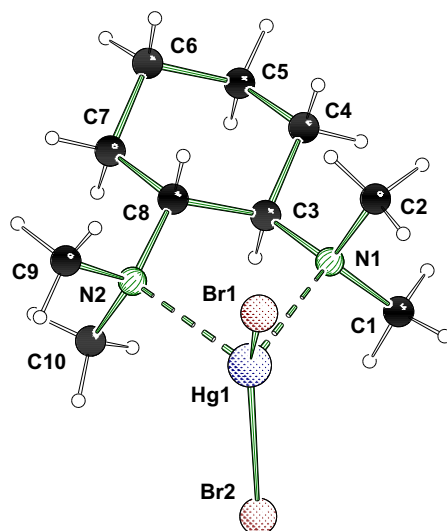
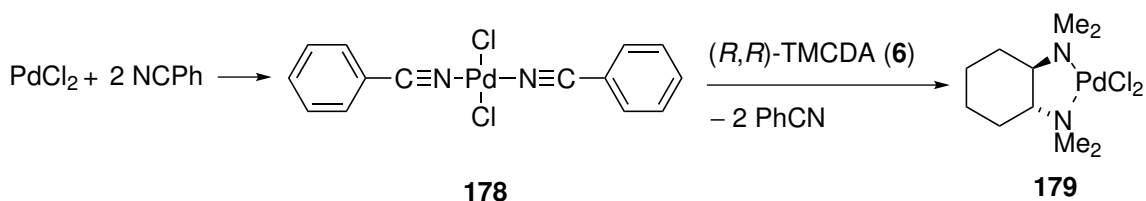


Abb. 4.11: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[\text{HgBr}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**177**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–Hg1 2.503(2), Br2–Hg1 2.503(2), N1–Hg1 2.406(14), N2–Hg1 2.381(15), N1–Hg1–N2 76.3(4), Br1–Hg1–Br2 134.05(6).



Schema 4.6: Synthese von Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**178**)^[123] und anschließende Umsetzung zu $[\text{PdCl}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**179**).

tere Angaben sind im Anhang zu finden).

Die Umgebung des Palladiumzentrums der Verbindung **179** weicht nur geringfügig von der idealen quadratisch-planaren Geometrie ab. So sind die Winkel N1-Pd1-N1_i und Cl1-Pd1-Cl1_i mit $85.46(14)^\circ$ und $89.19(5)^\circ$ den Winkeln der entsprechenden Koordinationsverbindung mit TMEDA (**141**) sehr ähnlich (dort betragen sie 85.70° und 90.72°). Auch die Bindungslänge Pd1–N1 gleicht mit $2.064(2)$ Å den Palladium-Stickstoff-Bindungen der Verbindung mit TMEDA (**141**) (2.053 Å, 2.073 Å), ebenso wie die Bindung Pd1–Cl1, welche sich mit $2.3064(8)$ Å kaum von den Bindungslängen der bereits publizierten Verbindung unterscheidet (2.3038 Å und 2.3059 Å).^[124]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Studien zum Koordinationsverhalten von $(R,R)\text{-TMCDA}$ (**6**), einem Liganden ohne stereogene Stickstoffzentren, gegen-

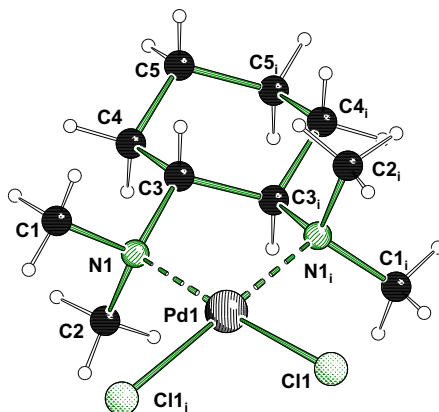


Abb. 4.12: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[\text{PdCl}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**179**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Dargestellt ist ein Molekül der Verbindung **179** welches durch Anwendung der Symmetrieoperation $-x, y, -z$ auf die asymmetrische Einheit entsteht. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1–N1 2.064(2), Pd1–Cl1 2.3064(8), N1–Pd1–N1_i 85.46(14), Cl1–Pd1–Cl1_i 89.19(5).

über verschiedenen einfachen Metallverbindungen zu verlässlichen Synthesemethoden für Koordinationsverbindungen mit CoCl_2 , CuCl_2 , CuCl , Et_2Zn , HgBr_2 und PdCl_2 führte.

Tabelle 4.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [CoCl₂{(R,R)-TMCDA}] (**161**) und [{(R,R)-TMCDA}Cu]₂(μ-CuCl₂)₂ (**166**).

Strukturbezeichnung	161	166
Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ CoCl ₂ N ₂	C ₂₀ H ₄₄ Cl ₄ Cu ₄ N ₄
Formelmasse [g/mol]	300.13	736.55
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>C</i> 2
Zelldimension [Å,°]	a = 8.1794(2) b = 14.0694(3) c = 12.8538(3) β = 107.851(3)	a = 22.5316(18) b = 8.2867(4) c = 16.0386(12) β = 108.201(8)
Zellvolumen [Å ³]	1407.99(6)	2844.8(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.416	1.720
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.572	3.342
F(000)	628	1504
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20	0.40 x 0.10 x 0.10
Messbereich 2 θ[°]	2.21 bis 27.00	2.64 bis 27.00
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 17 -16 ≤ l ≤ 16	-25 ≤ h ≤ 28 -10 ≤ k ≤ 10 -16 ≤ l ≤ 20
Anzahl gemessener Reflexe	28671	10648
Unabhängige Reflexe	6142 [R _{int} = 0.0347]	6126 [R _{int} = 0.0361]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	6142 / 1 / 279	6126 / 1 / 297
Goodness-of-fit an F ²	1.034	0.876
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0224 wR2 = 0.0465	R1 = 0.0355 wR2 = 0.0410
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0269 wR2 = 0.0470	R1 = 0.0680 wR2 = 0.0429
Absoluter Strukturparameter	-0.001(9)	-0.02(2)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.292 und -0.305	0.757 und -0.516

Tabelle 4.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen $\{[H_2(R,R)\text{-TMCDA}]_2\text{-}[NiCl_4]Cl_2$ (**169**) und $\{[H(R,R)\text{-TMCDA}]_2[MgCl_4]$ (**174**).

Strukturbezeichnung	169	174
Summenformel	$C_{20}H_{48}Cl_6N_4Ni_2$	$C_{34}H_{62}Cl_4MgN_4$
Formelmass [g/mol]	616.03	692.99
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12$	$C2$
Zelldimension [Å,°]	a = 18.9873(4) b = 19.8867(4) c = 8.1041(2)	a = 31.3031(13) b = 9.1759(4) c = 14.0962(6) $\beta = 104.110(4)$
Zellvolumen [Å ³]	3060.07(12)	3926.8(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.337	1.172
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.173	0.345
F(000)	1304	1496
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20	0.50 x 0.40 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.05 bis 27.00	2.23 bis 27.00
Indexbereich	$-24 \leq h \leq 24$ $-24 \leq k \leq 25$ $-10 \leq l \leq 10$	$-39 \leq h \leq 39$ $-11 \leq k \leq 11$ $-17 \leq l \leq 17$
Anzahl gemessener Reflexe	65359	42292
Unabhängige Reflexe	6672 [$R_{int} = 0.0454$]	8539 [$R_{int} = 0.0604$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	6672 / 0 / 305	8539 / 1 / 405
Goodness-of-fit an F^2	1.030	1.001
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0425$ $wR2 = 0.1193$	$R1 = 0.0334$ $wR2 = 0.0366$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0519$ $wR2 = 0.1219$	$R1 = 0.0730$ $wR2 = 0.0379$
Absoluter Strukturparameter	-0.003(18)	-0.11(4)
Restelektronendichte [$e/\text{Å}^3$]	1.662 und -1.066	0.340 und -0.252

Tabelle 4.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [ZnEt₂{(R,R)-TMCDA}] (**175**) und [HgBr₂{(R,R)-TMCDA}] (**177**).

Strukturbezeichnung	175	177
Summenformel	C ₁₄ H ₃₂ N ₂ Zn	C ₁₀ H ₂₂ Br ₂ HgN ₂
Formelmasse [g/mol]	293.79	530.71
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 11.8796(4) b = 8.7146(3) c = 15.4787(5) β = 90.893(3)	a = 9.9374(6) b = 11.5949(6) c = 12.8313(6)
Zellvolumen [Å ³]	1602.24(9)	1478.46(14)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.218	2.384
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.518	15.792
F(000)	640	984
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.20 x 0.20	0.20 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2 θ[°]	2.14 bis 27.00	2.37 bis 25.99
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 15 -11 ≤ k ≤ 11 -19 ≤ l ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 15
Anzahl gemessener Reflexe	16528	8125
Unabhängige Reflexe	6878 [R _{int} = 0.0412]	2912 [R _{int} = 0.0323]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	6878 / 1 / 319	2912 / 0 / 135
Goodness-of-fit an F ²	0.885	1.027
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0321 wR2 = 0.0362	R1 = 0.0644 wR2 = 0.1522
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0550 wR2 = 0.0374	R1 = 0.0706 wR2 = 0.1540
Absoluter Strukturparameter	0.003(7)	-0.01(4)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.843 und -0.414	3.678 und -0.707

Tabelle 4.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung [PdCl₂{(R,R)-TMCDA}] (**179**).

Strukturbezeichnung	179
Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₂
Formelmass [g/mol]	347.60
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2
Zelldimension [Å,°]	a = 8.6334(3) b = 10.5971(2) c = 8.0064(3) β = 118.081(4)
Zellvolumen [Å ³]	646.27(4)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.786
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.821
F(000)	352
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2 θ[°]	2.88 bis 26.99
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -10 ≤ l ≤ 10
Anzahl gemessener Reflexe	19320
Unabhängige Reflexe	1413 [R _{int} = 0.0361]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	1413 / 1 / 71
Goodness-of-fit an F ²	1.019
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0116 wR2 = 0.0283
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0116 wR2 = 0.0283
Absoluter Strukturparameter	-0.02(2)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.253 und -0.254

4.1.2 Verbindungen mit stereogenen Stickstoffzentren spezifischer Konfiguration: Koordination von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten an Übergangsmetalle

Die in Kapitel 4.1.1 vorgestellten optimierten Methoden zur Darstellung von Verbindungen mit dem Ligand (*R,R*)-TMCDA (**6**) und CoCl_2 , CuCl_2 , CuCl , Et_2Zn , PdCl_2 und HgBr_2 wurden anschließend verwendet, um Komplexe mit (*R,R*)-TMCDA-Derivaten zu synthetisieren. Hierbei stellte sich die Frage, ob genau wie bei den Koordinationsverbindungen mit Zinkhalogeniden selektiv eine Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum eingestellt werden kann.

Synthese von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten

Für die Koordinationsverbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallen wurden zunächst die in Abbildung 4.13 gezeigten Liganden (*R,R*)-DEDMCDA (**120**), (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**), (*R,R*)-ETMCDA (**116**), Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) sowie (*R,R*)-PTMCDA (**119**), wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben, dargestellt.^[71] Dabei konnte die Ausbeute der Verbindung (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) von 62 % auf 75 % erhöht werden.

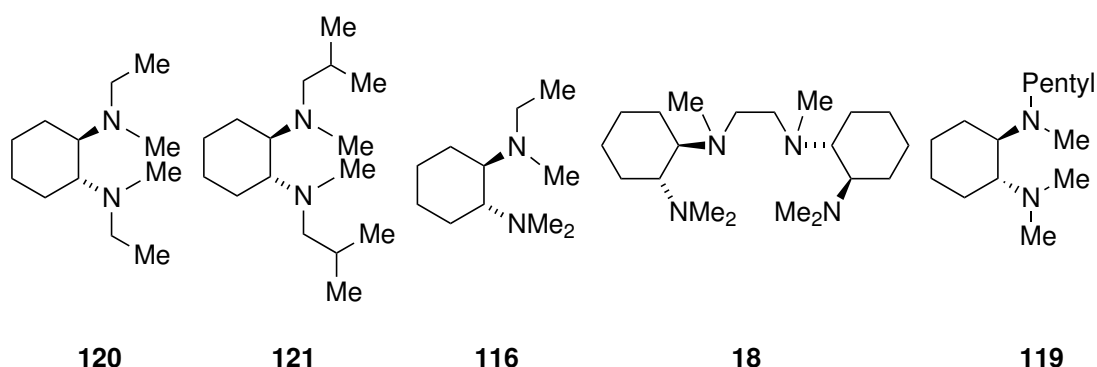
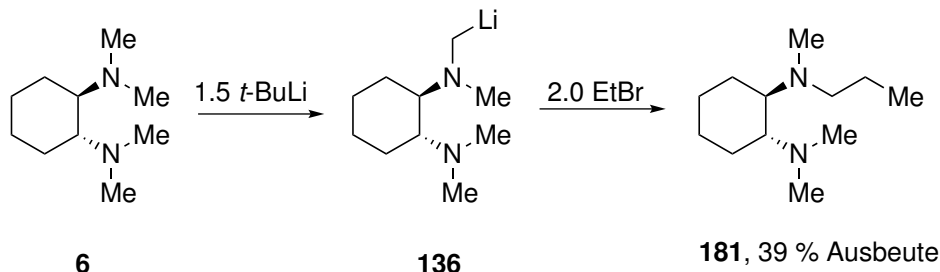


Abb. 4.13: Die (*R,R*)-TMCDA-Derivate (*R,R*)-DEDMCDA (**120**), (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**), (*R,R*)-ETMCDA (**116**), Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) und (*R,R*)-PTMCDA (**119**).

Des Weiteren wurde ein neuer Ligand, (*R,R*)-PrTMCDA (**181**), synthetisiert. Dieser Ligand sollte die guten Koordinations- und Kristallisationseigenschaften der Verbindung (*R,R*)-ETMCDA (**116**) besitzen, aber gleichzeitig mit höherer Ausbeute synthetisierbar und einfacher destillativ aufzuarbeiten sein. Der Ligand wurde analog zu den Synthesen der Liganden **119** und **116** unter Ausnutzung des CIPE-Effekts (Kapitel 2.2.5) dargestellt: Durch α -Lithiierung von (*R,R*)-TMCDA (**6**) und anschließende Reaktion des lithiierten

Liganden **136** mit 1-Bromethan wurde die Verbindung **181** nach Aufarbeitung mit 39 % Ausbeute rein erhalten (Schema 4.7).^[125]



Schema 4.7: Darstellung der Verbindung (*R,R*)-PrTMCD (**181**).^[125]

Das Koordinationsverhalten der fünf Diaminliganden wird im Folgenden erläutert. Die Komplexe mit dem Tetraaminliganden Bis-(*R,R*)-TMCD (**18**) werden separat in Kapitel 4.1.3 diskutiert.

Koordination von (*R,R*)-PrTMCD (**181**) an Zinkhalogenide

Um die Koordinationsverbindungen mit Zinkhalogeniden zu vervollständigen, wurde zunächst versucht, Komplexe mit dem neuen Liganden (*R,R*)-PrTMCD (**181**) und Zinkhalogeniden zu erhalten. Während die Koordination mit ZnCl_2 nicht erfolgreich war, wurde mit ZnBr_2 die Verbindung (*S*)- $[\text{ZnBr}_2\{(\text{R,R})\text{-PrTMCD}\}]$ (**182**) mit 21 % Ausbeute rein erhalten. Die Verbindung **182** kristallisiert aus Aceton im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Abbildung 4.14 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **182** im Kristall, Tabelle 4.9 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Das Zinkzentrum der Verbindung ist pseudo-tetraedrisch umgeben. Der Winkel N1–Zn1–N2 ist mit $86.95(14)^\circ$ nur geringfügig kleiner als in den Verbindungen (*S,S*)- $[\text{ZnBr}_2\{(\text{R,R})\text{-DEDMCDA}\}]$ (**127**) (88.03°) und (*S*)- $[\text{ZnBr}_2\{(\text{R,R})\text{-ETMCDA}\}]$ (**124**) (87.93°), während der Br1–Zn1–Br2-Winkel mit $117.60(3)^\circ$ vergleichbar mit den Winkeln der bereits bekannten Verbindungen **127** [$117.10(4)^\circ$] und **124** [116.36°] ist. Die N1–Zn1-Bindung ist mit $2.102(3) \text{ \AA}$ länger als die N2–Zn2-Bindung [$2.069(3) \text{ \AA}$]. Die Bindungslängen Br1–Zn1 und Br2–Zn1 betragen $2.347(1) \text{ \AA}$ und $2.363(1) \text{ \AA}$. Genau wie die bereits in Kapitel 2.2.4 vorgestellten Koordinationsverbindungen mit Zinkhalogeniden und (*R,R*)-TMCD-Derivaten weist die Koordinationsverbindung (*S*)- $[\text{ZnBr}_2\{(\text{R,R})\text{-PrTMCD}\}]$ (**182**) selektiv (*S*)-Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum auf.

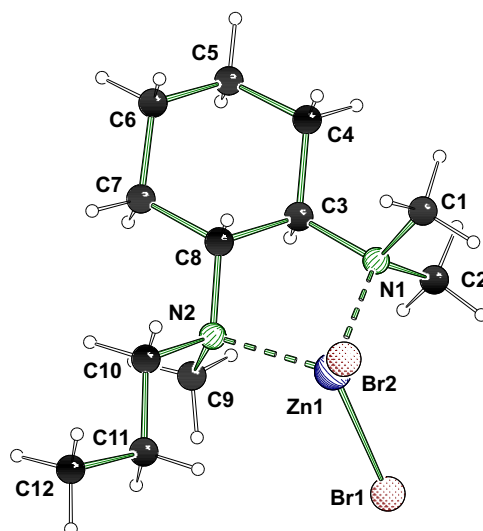


Abb. 4.14: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **182** im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] : N1–Zn1 2.102(3), N2–Zn1 2.069(3), Br1–Zn1 2.347(1), Br2–Zn1 2.363(1), N1–Zn1–N2 86.95(14), Br1–Zn1–Br2 117.60(3).

Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCDA-Derivaten und Et₂Zn

in einem zweiten Schritt sollte untersucht werden, inwiefern die Reste an der zu koordinierenden Metallverbindung einen Einfluss auf die selektive Konfigurationseinstellung am stereogenen Stickstoffzentrum besitzen. Dazu wurden für den Vergleich mit den Strukturen mit ZnCl₂ und ZnBr₂^[71] Koordinationsverbindungen mit Et₂Zn untersucht. Es konnten Einkristallröntgenstrukturanalysen von den Koordinationsverbindungen (*S*)-[ZnEt₂{(*R,R*)-PTMCDA}] (**183**), (*S,S*)-[Zn{(*R,R*)-DEDMCDA}Et₂] (**184**) und (*S,S*)-[Zn{(*R,R*)-DiBDMCDA}Et₂] (**185**) durchgeführt werden.

(*S*)-[ZnEt₂{(*R,R*)-PTMCDA}] (**183**) kristallisiert aus Pentan und Hexan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*22₁2₁. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle, die eine große strukturelle Ähnlichkeit aufweisen. Lediglich der C–Zn–C-Winkel ist im zweiten Molekül etwas kleiner [131.69(16)° (C33–Zn2–C35) gegenüber 135.62(14)° (C17–Zn1–C15)]. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der beiden Moleküle wird im Folgenden nur eines diskutiert. Dieses ist in Abbildung 4.15 gezeigt, Tabelle 4.9 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sowie die Abbildung der gesamten asymmetrischen Einheit sind im Anhang zu finden). Genau wie in der Verbindung [ZnEt₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**175**) (Kapitel 4.1.1, Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10)

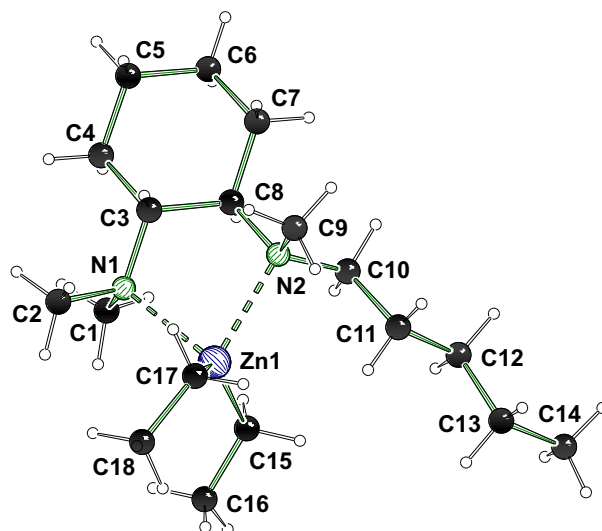


Abb. 4.15: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (S) - $[\text{ZnEt}_2\{(R,R)\text{-PTMCDA}\}]$ (**183**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Gezeigt wird nur eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Zn1 2.233(3), N2–Zn1 2.263(3), C15–Zn1 2.006(4), C17–Zn1 2.004(4), N1–Zn1–N2 80.33(12), C15–Zn1–C17 135.62(14), C33–Zn2–C35 131.69(16).

sind in der Molekülstruktur der Verbindung (S) - $[\text{ZnEt}_2\{(R,R)\text{-PTMCDA}\}]$ (**183**) im Kristall die beiden Ethylreste am Zinkzentrum zu einer Seite gedreht, also fast parallel angeordnet. Die Stickstoff-Zink- und Kohlenstoff-Zinkbindungen entsprechen mit 2.233(3) Å (N1–Zn1), 2.263(3) Å (N2–Zn1), 2.006(4) Å (C15–Zn1) und 2.004(4) Å (C17–Zn1) nahezu den Bindungslängen in der Verbindung $[\text{ZnEt}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**175**). In gleicher Weise sind auch die Winkel N1–Zn1–N2 [80.33(12)°] und C15–Zn1–C17 [135.62(14)°] den entsprechenden Winkeln in Verbindung **175** ähnlich und führen daher auch zu einer stark verzerrt tetraedrischen Umgebung des Zinkzentrums. Das stereogene Stickstoffzentrum besitzt (S) -Konfiguration.

Die Koordinationsverbindungen (S,S) - $[\text{Zn}\{(R,R)\text{-DEDMCDA}\}\text{Et}_2]$ (**184**) und (S,S) - $[\text{Zn}\{(R,R)\text{-DiBDMCDA}\}\text{Et}_2]$ (**185**) kristallisieren ebenfalls aus Pentan und Hexan im orthorhombischen beziehungsweise monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppen $P2_12_12_1$ beziehungsweise $P2_1$. Während die asymmetrische Einheit der Verbindung **184** nur ein Molekül besitzt, enthält die asymmetrische Einheit der Verbindung **185** zwei Moleküle. Aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes der Verbindung (S,S) - $[\text{Zn}\{(R,R)\text{-DiBDMCDA}\}\text{Et}_2]$ (**185**) werden jedoch keine Winkel und Bindungslängen dieser Struktur diskutiert. Abbildung 4.16 zeigt die Molekülstrukturen der Verbindung **184** und eines

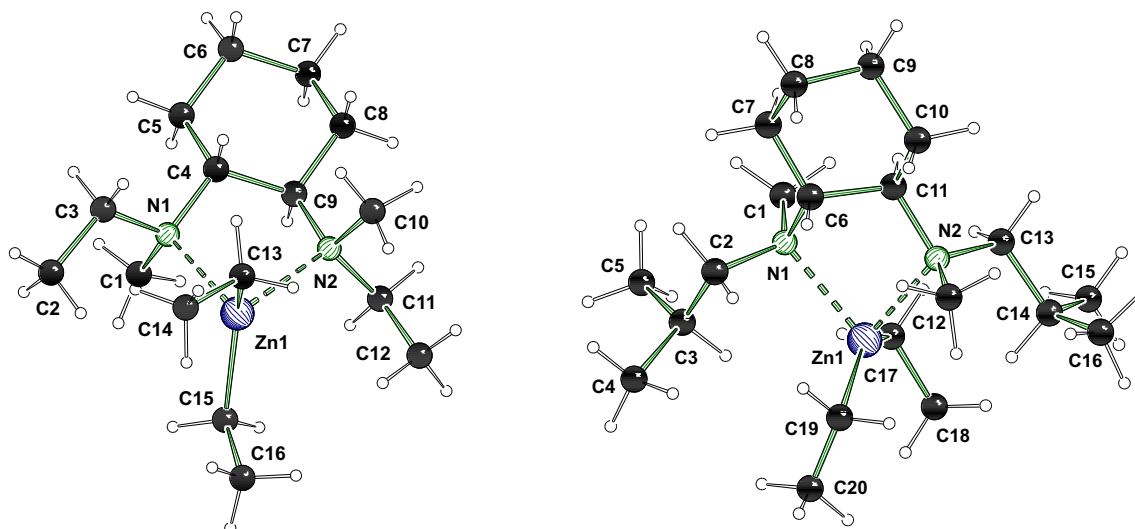


Abb. 4.16: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindungen (S,S) -[Zn- $\{(R,R)\text{-DEDMCDA}\}\text{Et}_2$] (**184**) (links) und (S,S) -[Zn- $\{(R,R)\text{-DiBDMCDA}\}\text{Et}_2$] (**185**) (rechts, nur eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit wird gezeigt) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **184**: N1–Zn1 2.257(2), N2–Zn1 2.232(2), C13–Zn1 2.019(2), C15–Zn1 2.017(2), N1–Zn1–N2 80.08(6), C13–Zn1–C15 128.99(9).

der Moleküle der asymmetrischen Einheit von **185** im Kristall, Tabelle 4.10 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Die Ethyl- beziehungsweise *iso*-Butylgruppen an den stereogenen Stickstoffzentren sind in den Verbindungen **184** und **185** entlang der Hauptmolekülachse ausgerichtet. Die Ethylreste der Diethylzinkeinheit sind im Gegensatz zu den Verbindungen [ZnEt₂- $\{(R,R)\text{-TMCD}\}$] (**175**) (Kapitel 4.1.1, Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10) und (S) -[ZnEt₂- $\{(R,R)\text{-PTMCD}\}$] (**183**) nicht parallel angeordnet, sondern weisen in entgegengesetzte Richtungen. Die Stickstoff-Zink- und Zink-Kohlenstoffbindungen in der Verbindung (S,S) -[Zn- $\{(R,R)\text{-DEDMCDA}\}\text{Et}_2$] (**184**) sind nur wenig länger als in den bereits diskutierten Koordinationsverbindungen mit Diethylzink [2.257(2) Å (N1–Zn1), 2.232(2) Å (N2–Zn1), 2.019(2) Å (C13–Zn1) und 2.017(2) Å (C15–Zn1)]. Die Winkel N1–Zn1–N2 und C13–Zn1–C15 sind mit 80.08(6)° und 128.99(9)° mit den entsprechenden Winkeln in (S) -[ZnEt₂- $\{(R,R)\text{-PTMCD}\}$] (**183**) vergleichbar.

Am Interessantesten ist jedoch die Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren. Diese weisen bei den Verbindungen (S,S) -[Zn- $\{(R,R)\text{-DEDMCDA}\}\text{Et}_2$] (**184**) und (S,S) -[Zn- $\{(R,R)\text{-DiBDMCDA}\}\text{Et}_2$] (**185**) genau wie in der bereits zuvor besprochenen Verbin-

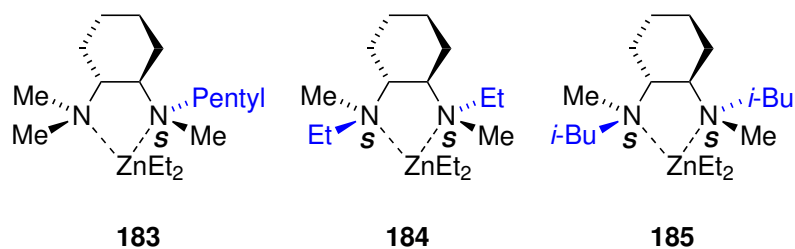


Abb. 4.17: Schematische Darstellung der Koordinationsverbindungen **183**, **184** und **185** mit Et_2Zn , welche alle (*S*)-Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren aufweisen.

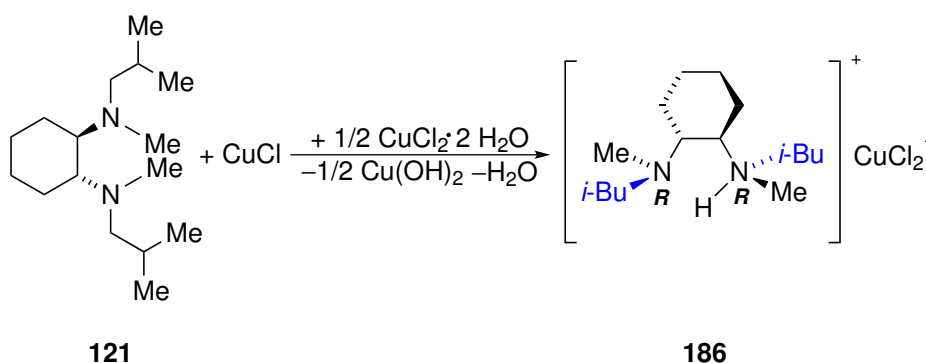
dung (*S*)- $[\text{ZnEt}_2\{(\text{R,R})\text{-PTMCDA}\}]$ (**183**) stets (*S*)-Konfiguration auf (Abb. 4.17). Der sterisch anspruchsvollere der beiden Alkylreste am Stickstoffzentrum weicht in allen Strukturen dem Cyclohexylring aus und befindet sich in pseudo-äquatorialer Position im durch die Koordination gebildeten Fünfring. Die Koordinationsverbindungen mit Et_2Zn zeigen demnach dieselbe selektive Konfigurationseinstellung wie die entsprechenden Zinkchlorid- und Zinkbromidverbindungen. Ob Alkyl- oder Halogenreste an das Metall gebunden sind, scheint demnach keinen Einfluss auf die selektive Einstellung der (*S*)-Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren zu haben.

Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCDA-Derivaten und CuCl_2

In einem nächsten Schritt sollte untersucht werden, ob die selektive Konfigurationseinstellung an den stereogenen Stickstoffzentren auch durch Koordination an andere Übergangsmetallhalogenide möglich ist. Dazu wurde zunächst das Koordinationsverhalten gegenüber CuCl_2 untersucht. Während mit den Liganden (*R,R*)-PTMCDA (**119**) und (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) Koordinationsverbindungen erhalten wurden, welche im Folgenden diskutiert werden, konnten mit dem Liganden (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) lediglich in einem Ansatz Kristalle erhalten werden, die jedoch der Verbindung (*R,R*)- $[\text{H}\{(\text{R,R})\text{-DiBDMCDA}\}][\text{CuCl}_2]$ (**186**) entsprachen.^[101]

Diese Art des protonierten Diaminliganden ist bereits aus Kapitel 4.1.1 bekannt. Das CuCl stammt möglicherweise aus dem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in dem es wahrscheinlich in Spuren als Verunreinigung vorliegt. Als H^+ -Ionenquelle diente vermutlich das Hydratwasser, (Schema 4.8). Versuche zur gezielten Synthese der Verbindung **186** waren nicht erfolgreich.

$(\text{R,R})\text{-}[\text{H}\{(\text{R,R})\text{-DiBDMCDA}\}][\text{CuCl}_2]$ (**186**) kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Abbildung 4.18 zeigt die asym-



Schema 4.8: Vermuteter Syntheseweg der Verbindung (R,R) -[H{(R,R)-DiBDMCDA}][CuCl₂] (**186**).

metrische Einheit der Kristallstruktur, Tabelle 4.11 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[101]

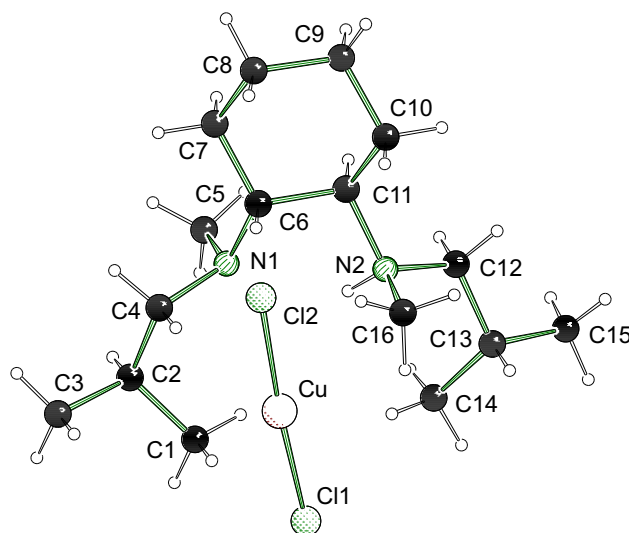


Abb. 4.18: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (R,R) -[H{(R,R)-DiBDMCDA}][CuCl₂] (**186**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]).^[101] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cl1–Cu 2.091(1), Cl2–Cu 2.098(1), Cl1–Cu–Cl2 175.98(5).

Das Kation weist die gleiche Anordnung auf wie das protonierte (R,R) -TMCDA (**6**) in Verbindung $\{[H(R,R)\text{-TMCDA}]\}_2[\text{MgCl}_4]$ (**174**): Der Wasserstoffrest der protonierten Amingruppe bildet keine Wasserstoffbrückenbindungen aus und ist zur Mitte des Moleküls gedreht. Es wird also die gleiche Anordnung gebildet, von der quantenchemische Berechnungen bereits gezeigt hatten, dass sie bei protoniertem (R,R) -TMCDA (**6**)

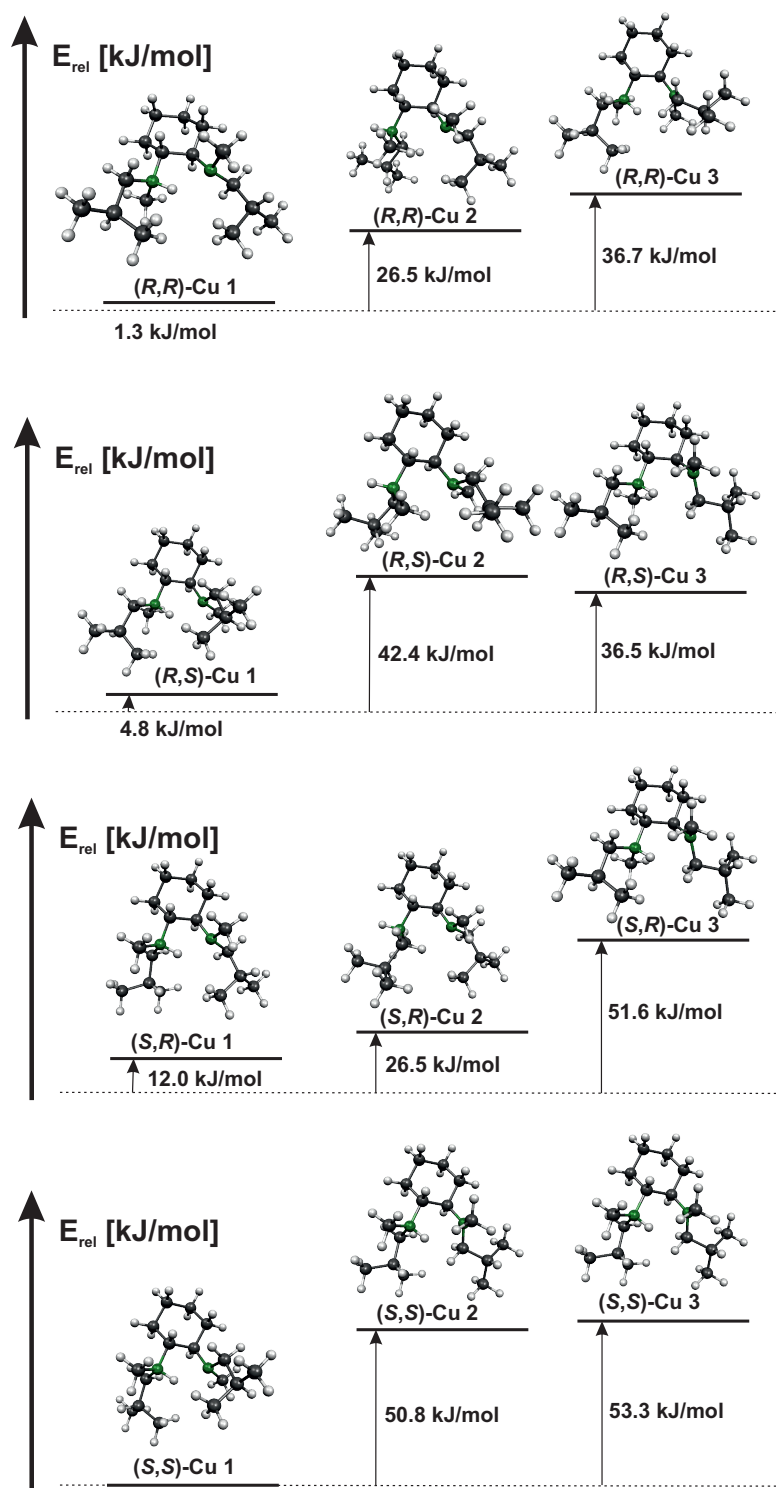
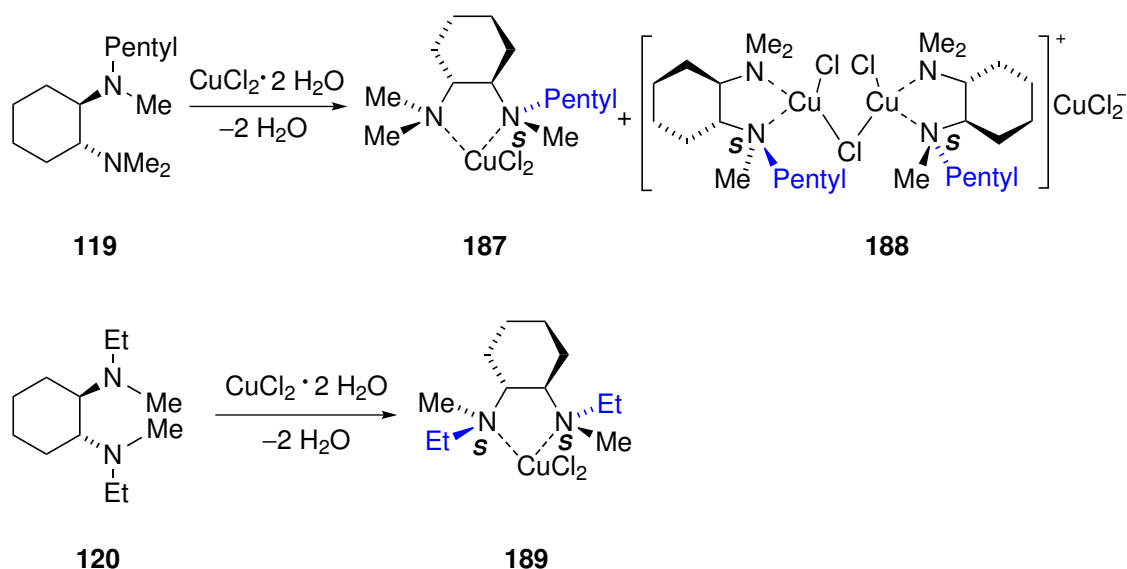


Abb. 4.19: Berechnung [M052X/6-31+G(d)]^[113–117] der Energien der möglichen Isomere des protonierten Liganden (R,R)-DiBDMCDA (**121**) in verschiedenen Anordnungen mit MOLEKEl^[118]-Darstellungen der Isomere.

die energetisch günstigste ist (Kapitel 4.1.1, Abbildung 4.8). Das $[\text{CuCl}_2]^-$ -Anion ist mit einem Winkel von $175.98(5)^\circ$ (Cl1–Cu–Cl2) fast linear, die Chlor-Kupferabstände sind mit $2.091(1)\text{\AA}$ (Cl1–Cu) und $2.098(1)\text{\AA}$ (Cl2–Cu) fast identisch. Im Kristall sind die Konfigurationen sowohl am protonierten Stickstoffzentrum N2 als auch am nicht protonierten Stickstoffzentrum N1 fixiert. Diese werden im Folgenden diskutiert. Interessant ist, dass in der Molekülstruktur beide Aminogruppen (*R*)-Konfiguration aufweisen: Beide *iso*-Butylgruppen weichen wie in den Koordinationsverbindungen mit Diethylzink dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings aus. Um zu klären, ob diese Konfigurationseinstellung im Kristall tatsächlich die energetisch günstigste ist, wurden die Energien der verschiedenen möglichen Isomere mit der Methode M052X^[113] und dem Basissatz 6-31+G(d)^[114–117] berechnet. Es können folgende Konfigurationen an den beiden stereogenen Stickstoffzentren vorliegen: (*R,R*)-Konfiguration, (*S,S*)-Konfiguration sowie (*R*)-Konfiguration am protonierten und (*S*)-Konfiguration am nichtprotonierten Stickstoffzentrum oder umgekehrt. Mit diesen Isomeren können jeweils verschiedene Anordnungen berechnet werden, bei denen entweder sowohl das Wasserstoffatom als auch das freie Elektronenpaar zum Zentrum des Moleküls zeigen, oder eine der beiden Gruppen zum Zentrum des Moleküls und eine nach außen gedreht ist. Das Konformer, bei dem das Wasserstoffatom und das freie Elektronenpaar in entgegengesetzte Richtung zeigen, kann aufgrund der Sterik der *iso*-Butylreste nicht gebildet werden. Alle möglichen Anordnungen des Kations sind in Abbildung 4.19 gezeigt.

Die Rechnungen zeigten, wie bereits im protonierten (*R,R*)-TMCDA (**6**) der Verbindung $[\{\text{H}(\text{R,R})\text{-TMCDA}\}]_2[\text{MgCl}_4]$ (**174**), dass stets die Anordnung, bei der das Wasserstoffatom und das freie Elektronenpaar zum Zentrum des Moleküls gerichtet sind, die energetisch günstigste Geometrie ist. Da keine N–H–N-Wasserstoffbrückenbindung erkennbar ist, wird die niedrige Energie auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt. Ein Vergleich der verschiedenen Isomere zeigte jedoch, dass das Isomer (**S,S**)-Cu **1** eine ähnliche Energie wie das in der Kristallstruktur gefundene Isomer (**R,R**)-Cu **2** besitzt. Das Isomer (**R,S**)-Cu **1** ist mit 4.8 kJ/mol Energiedifferenz nur wenig höher. Offensichtlich sind die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Isomeren in einem offenen System deutlich niedriger als in einem System, in dem durch Koordination ein Fünfring gebildet wird. Dass in der Kristallstruktur nur Moleküle mit (*R,R*)-Konfiguration an den beiden stereogenen Stickstoffzentren gefunden wurden, mag auf Packungseffekte zurückzuführen sein. Da das Ziel der vorliegenden Arbeit jedoch die Darstellung und Untersuchung von Systemen mit selektiver Konfigurationseinstellung ist und dies durch

Protonierung gemäß den Rechnungen ganz offensichtlich nicht erreicht wird, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.



Schema 4.9: Umsetzung der Liganden (*R,R*)-PTMCDA (**119**) und (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) mit CuCl_2 .

Während mit (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) keine Koordinationsverbindung mit CuCl_2 erhalten wurde, führte die Umsetzung von CuCl_2 mit den Liganden (*R,R*)-PTMCDA (**119**) und (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) zu den gewünschten Verbindungen. Mit dem Ligand (*R,R*)-PTMCDA (**119**) wurde sowohl der erwartete Komplex (*S*)- $[\text{CuCl}_2\{(\textit{R,R})\text{-PTMCDA}\}]$ (**187**) als auch die verbrückte Koordinationsverbindung (*S,S*)- $[\{(\textit{R,R})\text{-PTMCDA}\}\text{CuCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{-}[\text{CuCl}_2]$ (**188**) erhalten, während mit dem Ligand (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) das monomere Produkt (*S,S*)- $[\text{CuCl}_2\{(\textit{R,R})\text{-DEDMCDA}\}]$ (**189**) gebildet wurde (Schema 4.9).^[101]

Da (*S,S*)- $[\{(\textit{R,R})\text{-PTMCDA}\}\text{CuCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{-}[\text{CuCl}_2]$ (**188**) auch ein Äquivalent CuCl_2^- enthält, wird wie bei (*R,R*)- $[\text{H}\{(\textit{R,R})\text{-DiBDMCDA}\}][\text{CuCl}_2]$ (**186**) vermutet, dass das verwendete $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Spuren von CuCl enthielt. Eine gezielte Synthese der verbrückten Verbindung mit dem Liganden (*R,R*)-PTMCDA (**119**) sowie zwei Äquivalenten CuCl_2 und einem Äquivalent CuCl war jedoch nicht möglich. Die Verbindung (*S,S*)- $[\{(\textit{R,R})\text{-PTMCDA}\}\text{CuCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{-}[\text{CuCl}_2]$ (**188**) kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Salz **188** ein Toluolmolekül. Abbildung 4.20 zeigt die asymmetrische Einheit des Moleküls im Kristall, Tabelle 4.11 und Tabelle 4.12 enthalten nähere Angaben (weitere

Angaben sind im Anhang zu finden).^[101]

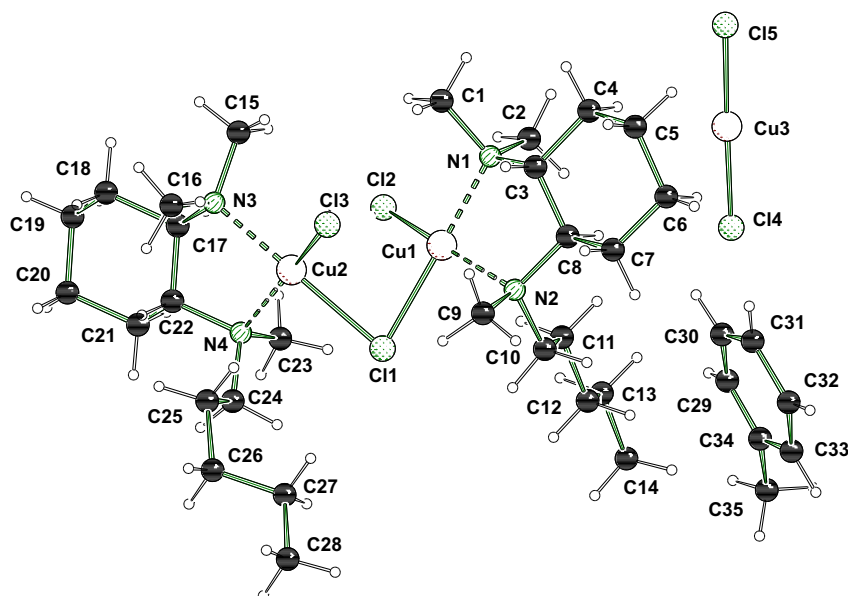


Abb. 4.20: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (S,S) -[({(R,R)-PTMCD}CuCl) $_2$ (μ -Cl)]CuCl $_2$ (**188**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]).^[101] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Cu1 2.020(4), N2–Cu1 2.040(4), N3–Cu2 2.035(4), N4–Cu2 2.029(4), N1–Cu1–N2 87.22(16), N3–Cu2–N2 86.66(16), Cu2–Cl3 2.308(1), Cu1–Cl2 2.287(1), Cu2–Cl1 2.376(1), Cu1–Cl1 2.357(2), Cu1–Cl1–Cu2 79.61(5), Cl1–Cu1–Cl2 86.99(5), Cl1–Cu2–Cl3 87.05(5), Cl4–Cu3 2.079(2), Cl5–Cu3 2.086(2), Cl4–Cu3–Cl5 178.51(7).

Die Bindungslängen zwischen den Amingruppen der Liganden und den Kupferzentren sind auf beiden Seiten des Moleküls ähnlich [sie betragen 2.020(4) Å (N1–Cu1), 2.040(4) Å (N2–Cu1), 2.035(4) Å (N3–Cu2) und 2.029(4) Å (N4–Cu2)]. Der Winkel am ersten Liganden (N1–Cu1–N2) ist mit 87.22(16)° nur wenig größer als der Winkel N3–Cu2–N4 des zweiten Liganden [86.66(16)°]. Die Bindungen zu den endständigen Chloridresten betragen 2.308(1) Å (Cu2–Cl3) und 2.287(1) Å (Cu1–Cl2) und sind damit etwas kürzer als die Kupfer-Chlor-Bindungslängen der Cu1–Cl1–Cu2-Verbrückung [2.376(1) Å (Cu2–Cl1) und 2.357(2) Å (Cu1–Cl1)]. Der Winkel dieser Kupfer-Chlor-Kupferbrücke beträgt 79.61(5)° (Cu1–Cl1–Cu2), während die anderen beiden Chlor-Kupfer-Chlor-Winkel mit 86.99(15)° (Cl1–Cu1–Cl2) und 87.05(5)° (Cl1–Cu2–Cl3) etwas größer sind. Die Chlor-Kupfer-Bindungslängen im [CuCl $_2$] $^-$ -Anion von 2.079(2) Å (Cl4–Cu3) und 2.086(2) Å (Cl5–Cu3) sind etwas kürzer als in Verbindung **186**, der Winkel des Anions (Cl4–Cu3–Cl5) ist mit 178.51(7)° etwas größer.

Die beiden Pentylgruppen befinden sich in dem Molekül auf der Seite der Chlorverbrückung. Während eine Pentylkette die erwartete gestaffelte Anordnung aufweist und eine Zicksackkette ausbildet, sind die ersten vier CH_2 -Gruppen der anderen Pentylgruppe ekliptisch angeordnet (Abb. 4.21). Genau wie in der Verbindung (S) - $[\text{ZnEt}_2\{(R,R)\text{-PTMCDA}\}]$ (**183**) besitzen beide stereogene Stickstoffzentren (S) -Konfiguration.

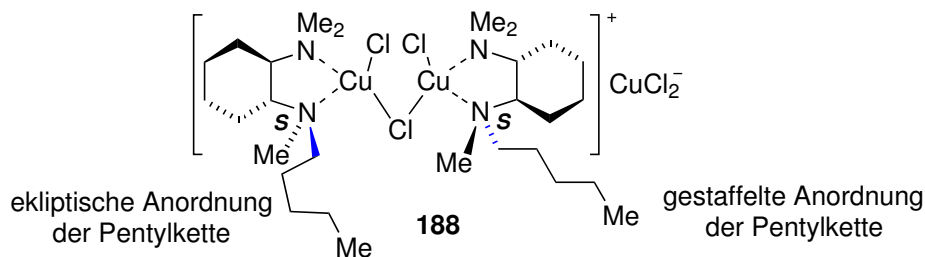


Abb. 4.21: Schematische Darstellung der Verbindung **188**.

Das zweite Produkt bei der Umsetzung von (R,R) -PTMCDA (**119**) mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist die monomere Verbindung (S) - $[\text{CuCl}_2\{(R,R)\text{-PTMCDA}\}]$ (**187**). Analog wird bei der Reaktion mit (R,R) -DEDMCDA (**120**) auch nur die monomere Verbindung (S,S) - $[\text{CuCl}_2\{(R,R)\text{-DEDMCDA}\}]$ (**189**) erhalten (Schema 4.9). Verbindung **187** kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P1$, während Verbindung **189** aus Dichlormethan und Toluol im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P4_12_12_1$ kristallisiert. Die asymmetrische Einheit des Kristalls von Komplex **189** enthält nur ein halbes Molekül, durch Anwendung der Symmetrieoperation x, y, z wird das ganze Molekül erhalten. Abbildung 4.22 zeigt die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen im Kristall, Tabelle 4.12 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[101]

Im Gegensatz zu (S,S) - $[\{(R,R)\text{-PTMCDA}\}\text{CuCl}_2(\mu\text{-Cl})][\text{CuCl}_2]$ (**188**) sind die Kupfer-Stickstoffbindungsängen in der unverbrückten Verbindung **187** mit 2.069(2) Å (Cu–N1) und 2.075(2) Å (Cu–N2) sowie in der Verbindung **189** mit 2.057(2) Å (N1–Cu1) etwas länger. Der dazugehörige Winkel ist in beiden Strukturen kleiner [84.64(10)° (N1–Cu–N2, **187**) und 85.28(9)° (N1–Cu1–N1_i, **189**)]. Die Bindungen zu den Chloridresten sind mit 2.256(1) Å (Cl1–Cu) und 2.245(1) Å (Cl2–Cu) in Verbindung **187** sowie 2.254(1) Å (Cu1–Cl1) in Verbindung **189** etwas kürzer als die Bindungen zu den Chloridresten Cl2 und Cl3 in der Verbindung **188**. Die Cl–Cu–Cl-Winkel sind mit 91.63(3)° (Cl1–Cu–Cl2, **187**) und 94.26(3)° (Cl1–Cu1–Cl1_i, **189**) deutlich größer als in der verbrückten Verbindung [86.99°, 87.05°]. Bemerkenswert ist außerdem, dass in der Verbindung **189** die Ethyl-

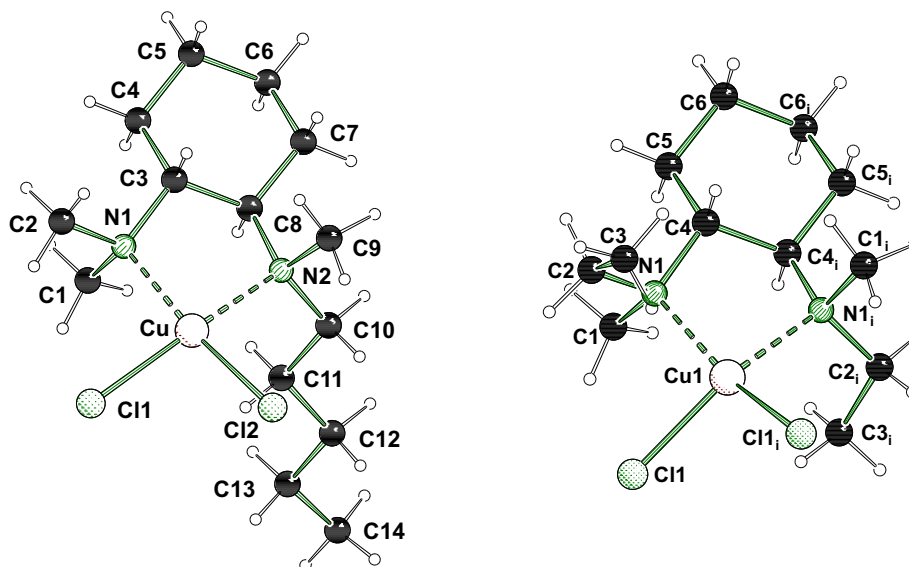


Abb. 4.22: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindungen (S) -[CuCl₂-(*R,R*)-PTMCDA] (**187**) (links) und (S,S) -[CuCl₂-(*R,R*)-DEDMCDA] (**189**) (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]),^[101] Die asymmetrische Einheit enthält nur ein halbes Molekül der Verbindung **189**, auf das die Symmetrieoperation $x, y, -z$ angewandt wurde. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **187**: Cu–N1 2.069(2), Cu–N2 2.075(2), N1–Cu–N2 84.64(10), Cl1–Cu 2.256(1), Cl2–Cu 2.245(1), Cl1–Cu–Cl2 91.63(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **189**: N1–Cu1 2.057(2), N1–Cu1–N1_i 85.28(9), Cu1–Cl1 2.254(1), Cl1–Cu1–Cl1_i 94.26(3).

gruppen nicht wie in der Verbindung **184** (Abb. 4.16) annähernd parallel zur Hauptachse des Moleküls ausgerichtet sind, sondern fast senkrecht dazu stehen (Abb. 4.23).

Das stereogene Stickstoffzentrum ist in beiden monomeren Kupferkoordinationsverbindungen (S) -konfiguriert. Wie auch bei den Zinkverbindungen befindet sich der sterisch anspruchsvollere der beiden Alkylreste in pseudo-äquatorialer Position im durch die Koordination gebildeten Fünfring und weicht dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings aus. Um sicherzugehen, dass tatsächlich selektiv eine Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum eingestellt wird, sind NMR-Studien analog zu denen der Zinkverbindungen (Kapitel 2.2.4, Schema 2.16) nicht geeignet. Diese könnten zwar auch herangezogen werden, um Aufschlüsse über eine kinetische oder thermodynamische Produktbildung zu geben, sind aufgrund des ungepaarten Elektrons in den Kupfer(II)-Verbindungen jedoch nicht gut aufgelöst. Aus demselben Grund gestalten sich auch quantenchemische Berechnungen der Kupferkomplexe als schwierig. Eine andere Methode, mit der gezeigt werden kann, dass nur die (S) -konfigurierten Verbindungen entstanden

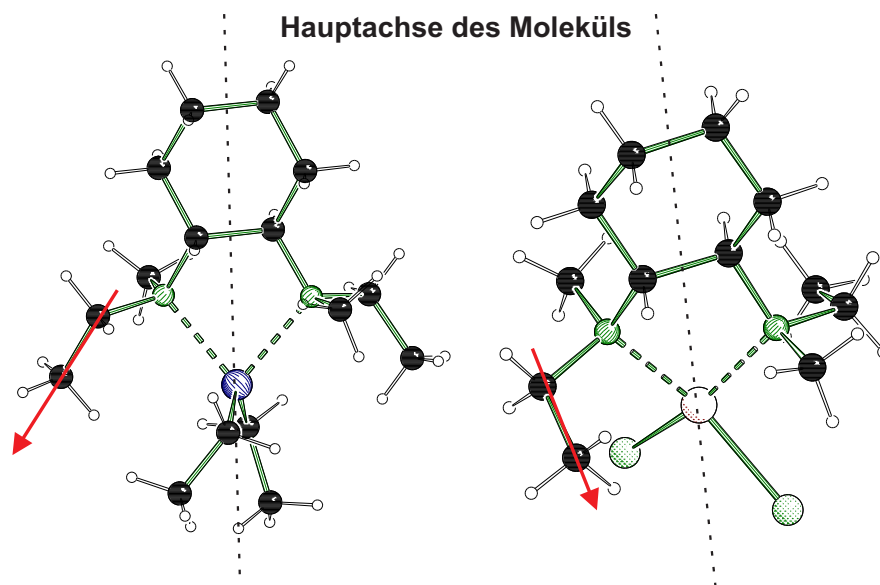


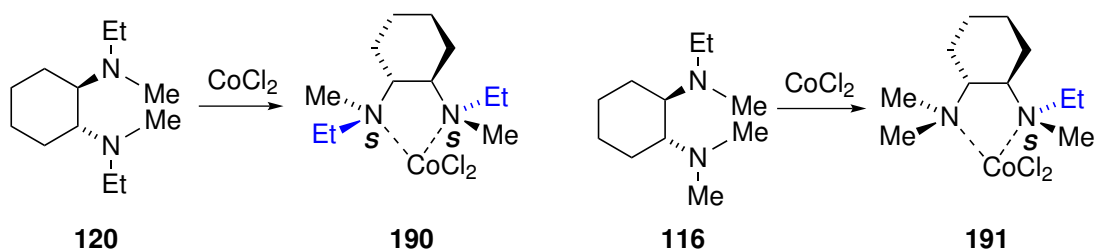
Abb. 4.23: Molekülstrukturen der Verbindungen (S,S) -[Zn{(R,R)-DEDMCDA}Et₂] (**184**) und (S,S) -[CuCl₂{(R,R)-DEDMCDA}] (**189**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Deutlich sichtbar ist die unterschiedliche Anordnung der Ethylgruppen.

sind, ist die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen. Deshalb wurde von der Verbindung (S,S) -[CuCl₂{(R,R)-DEDMCDA}] (**189**) ein Pulverdiffraktogramm gemessen (dieses ist im Anhang zu finden), dessen Beugungsmuster mit der berechneten Form des Diffraktogramms übereinstimmte. Dies zeigte, dass bei der Synthese der Verbindung **189** Kristalle von nur einer Verbindung mit einer spezifischen Konfiguration erhalten wurden.

Koordinationsverbindungen mit (R,R)-TMCDA-Derivaten und CoCl₂

Neben Koordinationsverbindungen mit CuCl₂ wurden auch Verbindungen mit (R,R)-TMCDA-Derivaten und CoCl₂ nach der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Methode dargestellt. Es konnten mit den Liganden (R,R)-DEDMCDA (**120**) und (R,R)-ETMCDA (**116**) die Komplexe (S,S) -[CoCl₂{(R,R)-DEDMCDA}] (**190**) sowie (S) -[CoCl₂{(R,R)-ETMCDA}] (**191**) erhalten werden (Schema 4.10). Die Ausbeuten der isolierten, reinen Kristalle betragen für Verbindung **191** 39 % und für Verbindung **190** 21 % und sind im zweiten Fall auf die lange Kristallisationszeit zurückzuführen.

(S,S) -[CoCl₂{(R,R)-DEDMCDA}] (**190**) kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle der Verbindung **190**, von denen aufgrund der strukturel-



Schema 4.10: Darstellung der Koordinationsverbindungen (S,S) - $[\text{CoCl}_2\{(\text{R,R})\text{-DEDMCDA}\}]$ (**190**) und (S) - $[\text{CoCl}_2\{(\text{R,R})\text{-ETMCDA}\}]$ (**191**).

len Ähnlichkeit nur eines im Folgenden diskutiert wird. Der Komplex (S) - $[\text{CoCl}_2\{(\text{R,R})\text{-ETMCDA}\}]$ (**191**) kristallisiert aus Dichlormethan, ebenfalls im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Abbildung 4.24 zeigt die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen im Kristall, Tabelle 4.13 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

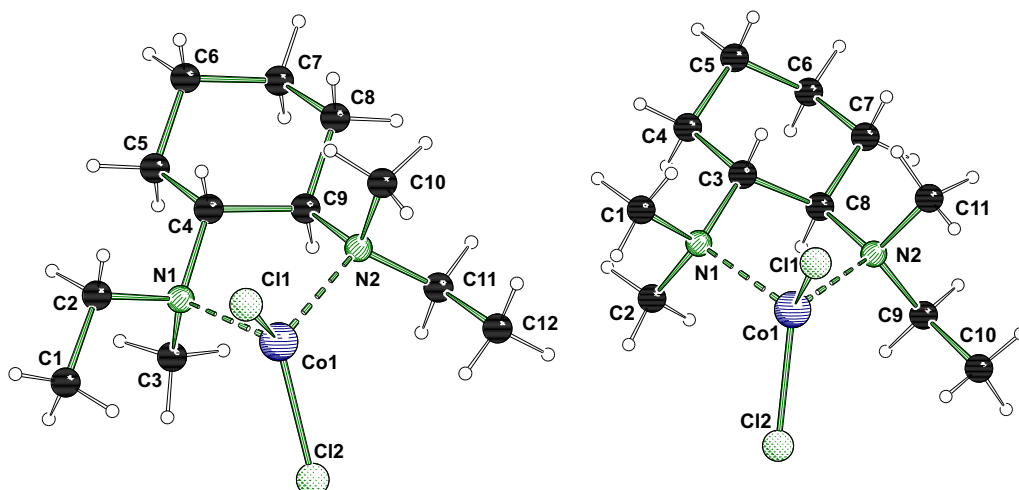


Abb. 4.24: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindungen **190** (links) und **191** (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Die asymmetrische Einheit von **190** enthält zwei Moleküle der Verbindung von denen nur eines abgebildet ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **190**: N1–Co1 2.079(2), N2–Co1 2.056(1), Cl1–Co1 2.219(1), Cl2–Co1 2.229(1), N1–Co1–N2 88.12(6), Cl1–Co1–Cl2 117.51(29). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **191**: N1–Co1 2.064(1), N2–Co1 2.081(2), Cl1–Co1 2.226(1), Cl2–Co1 2.229(1), N1–Co1–N2 87.88(5), Cl1–Co1–Cl2 116.30(2).

Im Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel sind kaum Unterschiede zwischen den beiden Koordinationsverbindungen mit CoCl_2 zu erkennen. Die Co–N-Ab-

stände sind mit 2.079(2) Å (N1–Co1) und 2.056(1) Å (N2–Co1) in Verbindung **190** sowie mit 2.064(1) Å (N1–Co1) und 2.081(2) Å (N2–Co1) in Verbindung **191** kaum zu unterscheiden. Ebenso sind die Co–Cl-Bindungslängen mit 2.219(1) Å (Cl1–Co1) und 2.229(1) Å (Cl2–Co1) in Komplex **190** sowie 2.226(1) Å (Cl1–Co1) und 2.229(1) Å in Komplex **191** fast identisch. Die genannten Bindungslängen unterscheiden sich auch kaum von den entsprechenden Bindungen in [CoCl₂{(R,R)-TMCDA}] (**161**) (Kapitel 4.1.1, Abbildung 4.2). Ebenso sind die Winkel N–Co–N mit 88.12(6)° (N1–Co1–N2, **190**) und 87.88(5)° (N1–Co1–N2, **191**) dem entsprechenden Winkel in der Verbindung **161** mit (R,R)-TMCDA (**6**) sehr ähnlich. Lediglich die Cl–Co–Cl-Winkel sind mit 117.51(2)° (Cl1–Co1–Cl2, **190**) und 116.30(2)° (Cl1–Co1–Cl2, **191**) etwas größer, als in der entsprechenden Koordinationsverbindung mit (R,R)-TMCDA (**6**). Die diskutierten Winkel verdeutlichen auch die verzerrt tetraedrische Umgebung des Cobaltzentrums in allen Molekülstrukturen.

Die Ethylgruppen sind in beiden Verbindungen genau wie in der Zinkverbindung (S,S)-[Zn{(R,R)-DEDMCDA}Et₂] (**184**) parallel zur Molekülachse angeordnet. Die stereogenen Stickstoffzentren besitzen genau wie bei den Koordinationsverbindungen mit Zink- oder Kupferzentrum stets (S)-Konfiguration und weichen dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings aus. Um sicherzustellen, dass tatsächlich nur Kristalle mit derselben Konfiguration gebildet wurden, wurde von der Verbindung mit nur einem stereogenen Stickstoffzentrum, (S)-[CoCl₂{(R,R)-ETMCDA}] (**191**) ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (dieses ist im Anhang zu finden, ein Pulverdiffraktogramm der zweiten Cobaltverbindung (S,S)-[CoCl₂{(R,R)-DEDMCDA}] (**190**) konnte aufgrund der langen Kristallisationszeit nicht realisiert werden). Die Form des Pulverdiffraktogramms stimmt sehr gut mit dem aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse berechneten Beugungsmuster überein, zusätzliche Signale (mit Ausnahme des Signals für Vaseline) sind nicht vorhanden. Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms zeigt demnach, dass selektiv eine spezifische Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum gebildet wurde.

Zu wissen, dass in Koordinationsverbindungen mit CuCl₂ und CoCl₂ eine spezifische Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum eingestellt werden kann, ist im Hinblick auf eine Anwendung in der asymmetrischen Katalyse besonders interessant. So können, wie bereits erwähnt wurde, chirale Diamine koordiniert an CuCl₂ zur Diastereomerenanreicherung in Henryreaktionen beitragen (Kapitel 2.1.3), während sie koordiniert an CoCl₂ zu einer Diastereomerenanreicherung in Kreuzkupplungsreaktionen führen können (Kapitel 1.2, Abb. 1.5). In den soeben vorgestellten Koordinationsverbindungen wird die Stereoinformation des Liganden durch das stereogene Stickstoff-

zentrum in große Nähe zum Metallzentrum des Katalysators übertragen. Daher könnte die Stereoselektivität beim Einsatz in Reaktionen gegenüber Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) erhöht sein.

Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCDA-Derivaten und HgBr₂

Um jedoch herauszufinden, ob es sich bei der selektiven Konfigurationseinstellung um eine thermodynamische oder kinetische Produktbildung handelt, sind die Verbindungen mit CuCl₂ und CoCl₂ nicht hilfreich. Aufgrund des ungepaarten Elektrons des Metalls sind die Komplexe sowohl für NMR-Studien analog zu den bereits in der Diplomarbeit zu den Zink-Koordinationsverbindungen durchgeführten (Kapitel 2.2.4, Abb. 2.16) als auch für quantenchemische Rechnungen schlecht geeignet. Um den Hergang der Produktbildung besser nachvollziehen zu können, sollten daher zusätzlich Koordinationsverbindungen mit anderen Übergangsmetallsalzen untersucht werden. Da Versuche zur Darstellung von Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCDA-Derivaten und CuCl oder PdCl₂ nicht erfolgreich waren, wurde die Koordination an HgBr₂ untersucht.

Die Darstellung von Komplexen mit (*R,R*)-TMCDA-Derivaten und dem Salz HgBr₂ wurde im Rahmen eines Forschungsaufenthalts im Arbeitskreis KNORR an der Université de Franche-Comté optimiert. Es wurden die drei Verbindungen (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PrTMCDA}] (**192**) (44 % Ausbeute), (*S,S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-DEDMCDA}] (**193**) (64 % Ausbeute) und (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PTMCDA}] (**194**) (38 % Ausbeute) dargestellt. Ausbeuteverluste sind auf das Abdekantieren der Lösung vom noch nicht vollständig reagierten HgBr₂ nach nur kurzer Reaktionszeit zurückzuführen. Dieser Schritt erwies sich als notwendig, um Kristalle in ausreichender Qualität zu erhalten.

Nur die farblosen Kristalle der Verbindungen (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PrTMCDA}] (**192**) und (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PTMCDA}] (**194**) führten zu löslichen Einkristallröntgenstrukturanalysen. Verbindung **192** kristallisiert aus Toluol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Die Molekülstruktur der Quecksilberverbindung im Kristall ist in Abbildung 4.60 dargestellt, Tabelle 4.14 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Von der Verbindung (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PTMCDA}] (**194**) wurden zwei verschiedene Kristalle erhalten und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Plättchen (**194a**) und Nadeln (**194b**) kristallisieren jeweils im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils zwei Moleküle der Verbin-

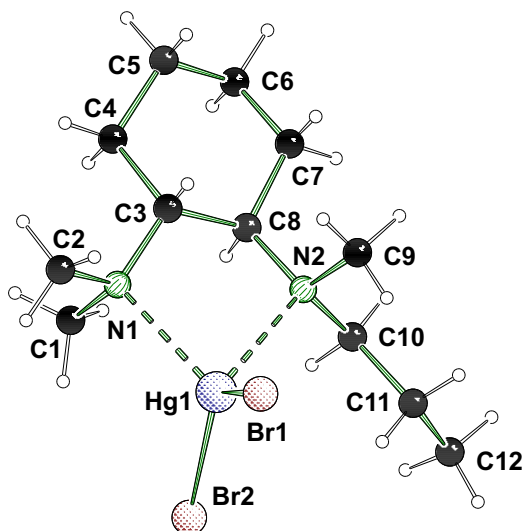


Abb. 4.25: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PrTMCDA}] (**192**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **192**: N1–Hg1 2.393(16), N2–Hg1 2.406(14), Hg1–Br1 2.491(2), Hg1–Br2 2.514(2), N1–Hg1–N2 76.3(5), Br1–Hg1–Br2 127.56(8).

dung (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PTMCDA}] (**194**). In den Kristallen der Sorte **194a** sind sich die beiden Moleküle strukturell sehr ähnlich. Lediglich der Winkel, den die Bindungen zu den zwei Bromidresten einschließen, unterscheidet sich signifikant. Während dieser Unterschied im Folgenden diskutiert wird, wird für die Vergleiche der restlichen Bindungslängen und -winkel nur eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit herangezogen. Eine weitere Besonderheit ist die Fehlordnung am endständigen Kohlenstoffatom der Pentylkette in dem nicht abgebildeten Molekül der asymmetrischen Einheit. Abbildung 4.26 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PTMCDA}] (**194**) in den beiden Kristallen, Tabelle 4.14 und Tabelle 4.15 enthalten nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Die Geometrie rund um das Quecksilberzentrum ist bei den beiden Verbindungen (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PrTMCDA}] (**192**) und (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PTMCDA}] (**194**) sehr ähnlich. So betragen die Stickstoff-Quecksilberbindungen in **192** 2.393(16) Å (N1–Hg1) und 2.406(14) Å, (N2–Hg1), in **194a** 2.397(7) Å (N1–Hg1) und 2.390(8) Å (N2–Hg2) und in **194b** 2.358(14) Å (N1–Hg1) und 2.352(11) Å (N2–Hg2). Auch die Hg–Br-Bindungslängen sind mit 2.491(1) Å (Hg1–Br1) und 2.514(2) Å (Hg1–Br2) in **192**, 2.506(1) Å (Hg1–Br1) und 2.510(1) Å (Hg1–Br2) in **194a** und 2.491(2) Å (Hg1–Br1) und 2.521(2) Å (Hg1–Br2) in **194b** ähnlich. Ebenso sind die N1–Hg1–N2-Winkel mit 76.3(5)° in **192**, 77.0(3)° in **194a**

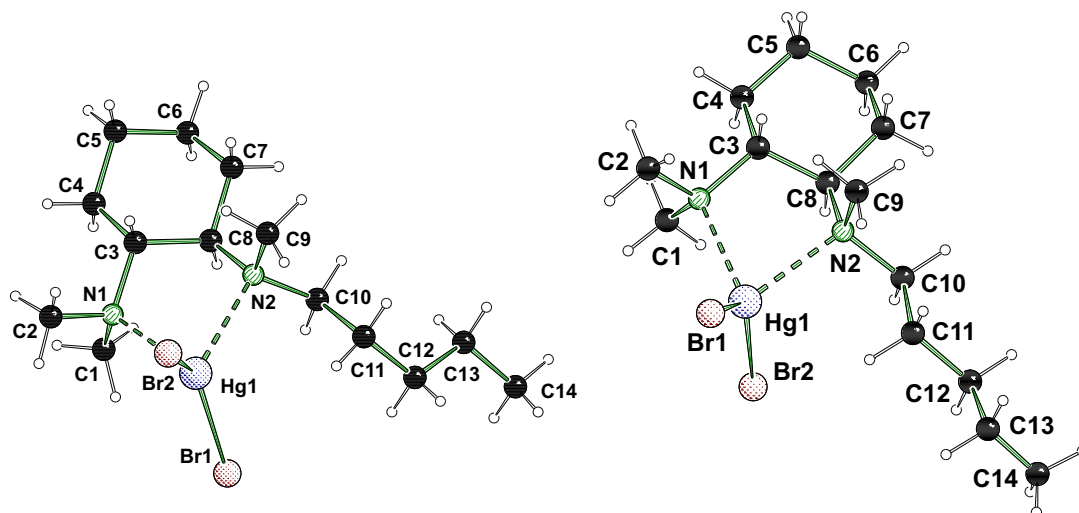


Abb. 4.26: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindung (S) -[HgBr₂{(*R,R*)-PTMCDA}] (**194**) in den Kristallen **a** (links) und **b** (rechts) (Schakal-Darstellung^[103]). Die asymmetrische Einheit enthält jeweils zwei Moleküle von denen jeweils eins abgebildet ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **194a** (links): N1–Hg1 2.397(7), N2–Hg1 2.390(8), Br1–Hg1 2.506(1), Br2–Hg1 2.510(1), N1–Hg1–N2 77.0(3), Br1–Hg1–Br2 135.43(4), Br3–Hg2–Br4 127.85(5). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **194b** (rechts): N1–Hg1 2.358(14), N2–Hg1 2.352(11), Br1–Hg1 2.491(2), Br2–Hg1 2.521(2), N1–Hg1–N2 76.8(5), Br1–Hg1–Br2 132.76(6).

und 76.8(5)° in **194b** fast identisch. Lediglich die Br1–Hg1–Br2-Winkel weichen deutlich voneinander ab. Während der Winkel im Komplex **192** 127.56(8)° beträgt, ist er im ersten Molekül der asymmetrischen Einheit der Verbindung **194a** mit 135.43(4)° deutlich größer, in dem zweiten Molekül (Br3–Hg2–Br4) mit 127.85(5)° jedoch fast gleich. In der Verbindung **194b** beträgt der Winkel Br1–Hg1–Br2 132.76(6)° und ist somit dem Winkel Br1–Hg1–Br2 der Verbindung **194a** ähnlich. Der Winkel Br1–Hg1–Br2 ist somit der einzige, der signifikant variiert. Verbindung **194a** weist noch eine weitere Besonderheit auf: Die Pentylketten in den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit weisen genau wie im zweiten Molekül der asymmetrischen Einheit der Verbindung **194b** nicht eine gestaffelte sondern, wie schon aus der Molekülstruktur von (S,S) -[$\{(R,R)\text{-PTMCDA}\}\text{CuCl}_2(\mu\text{-Cl})\}\text{[CuCl}_2\text{]}$] (**188**) bekannt, eine ekliptische Anordnung auf. (Abb. 4.20).

In den Verbindungen **192** und **194** besitzt das stereogene Stickstoffzentrum jeweils (*S*)-Konfiguration. Die einheitliche Zusammensetzung des Kristallisationsansatzes wurde im Falle der Verbindung mit Propylligand **192** auch durch die Aufnahme von Pul-

verdiffraktogrammen bestätigt. Genau wie in den Komplexen mit Zink-, Kupfer- und Cobaltverbindungen wird selektiv die Konfiguration ausgebildet, bei der die sterisch anspruchsvollere Alkylkette eine pseudo-äquatoriale Position in dem durch die Koordination gebildeten Fünfring einnimmt und dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings ausweicht. Es stellt sich die Frage, ob es sich bei diesen Koordinationsverbindungen mit spezifischer Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum um thermodynamische oder kinetische Produkte handelt (Abb. 4.27).

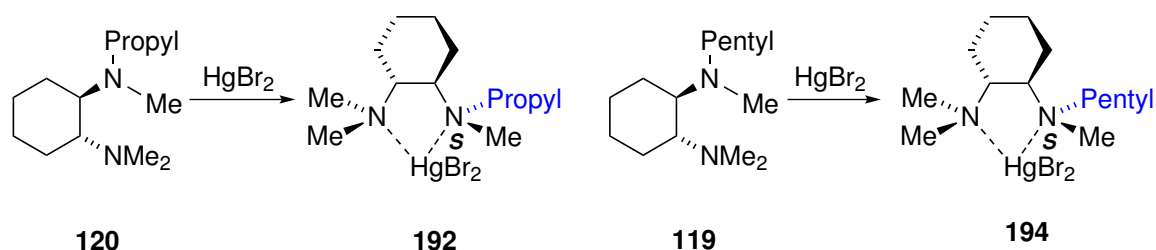
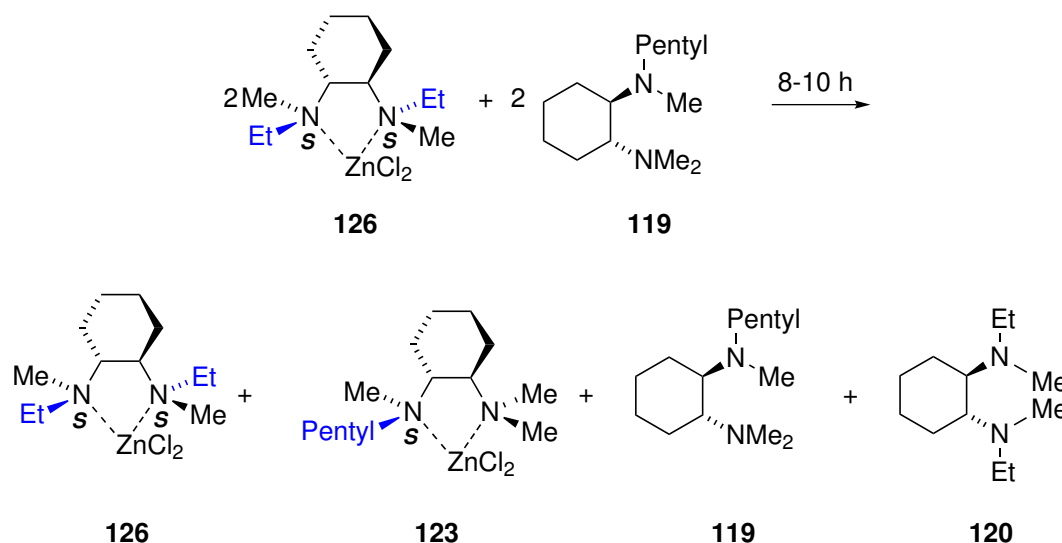


Abb. 4.27: Schematische Darstellung der Koordinationsverbindungen **192** und **194** mit (S)-Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum.

Untersuchungen zur thermodynamisch kontrollierten Produktbildung

Um herauszufinden, ob es sich bei den Koordinationsverbindungen mit HgBr_2 um kinetische oder thermodynamische Produkte handelt, wurden analog zu den Zinkverbindungen (Kapitel 2.2.4, Abb. 2.16) NMR-Studien durchgeführt. Entsteht bei der Zugabe eines Diaminliganden zu einer gelösten Übergangsmetall-Koordinationsverbindung mit einem zweiten Liganden ein Gemisch aus beiden freien Liganden und beiden möglichen Komplexen, so zeigt dies, dass sich in Lösung ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen freiem Ligand und Komplex einstellt. Wenn der Komplex in Lösung dissoziieren kann, ist die Stickstoff-Metallbindung in Lösung nicht stabil. Daher sollte sich auch ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden möglichen Konfigurationen am stereogenen Stickstoffzentrum ausbilden. Bei Koordinationsverbindungen mit spezifischer Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum würde es sich in diesem Fall um eine thermodynamische Produktbildung handeln, bei der das Gleichgewicht zum energetisch günstigeren der beiden Produkte verschoben ist. Ein Beispiel hierfür sind die Koordinationsverbindungen mit Zink (Schema 4.11).^[71]

Während bei den Koordinationsverbindungen mit Zink schon nach wenigen Minuten eine Gleichgewichtseinstellung zu beobachten ist, die nach einer Stunde abgeschlossen

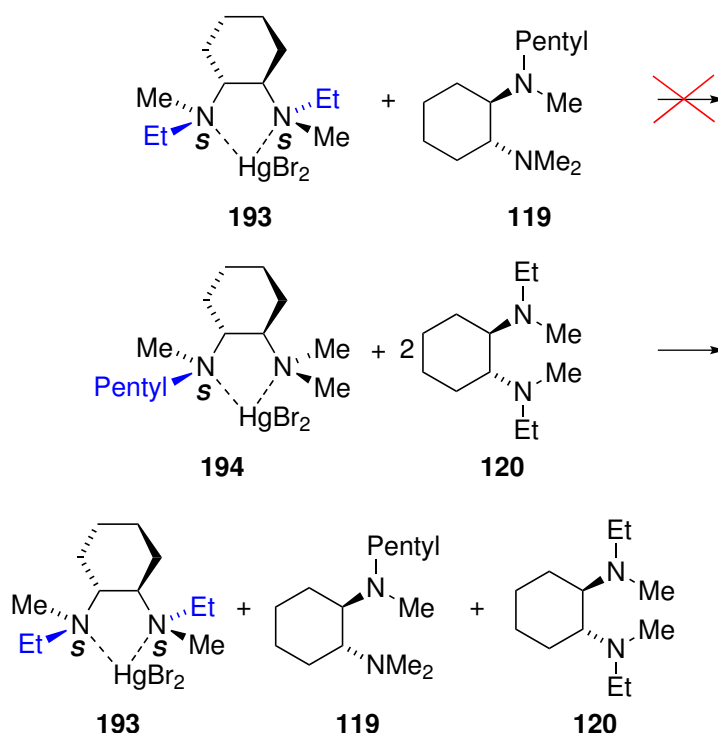


Schema 4.11: Thermodynamische Gleichgewichtseinstellung bei Koordinationsverbindungen mit Zinkhalogeniden.^[71]

ist, wurde bei den Koordinationsverbindungen mit HgBr_2 jedoch keine Gleichgewichtseinstellung beobachtet: Zu der in CDCl_3 gelösten Verbindung ((S,S) - $[\text{HgBr}_2\{(R,R)\text{-DEDMCDA}\}]$ (**193**) wurde ein Überschuss des Liganden ((R,R) -PTMCDA (**119**) gegeben. Nach einer Stunde war keinerlei Gleichgewichtseinstellung zu beobachten: es waren nur die Signale der beiden Edukte sichtbar (Schema 4.12). Leichte Verschiebungen der Signale sind auf den Überschuss des Liganden zurückzuführen.

Da weder Signale des freien Liganden ((R,R) -DEDMCDA (**120**) noch Signale der Koordinationsverbindung ((S) - $[\text{HgBr}_2\{(R,R)\text{-PTMCDA}\}]$ (**194**) zu sehen waren, deutete dieses erste Experiment darauf hin, dass die Quecksilberverbindung ((S,S) - $[\text{HgBr}_2\{(R,R)\text{-DEDMCDA}\}]$ (**193**) in Lösung stabil ist und daher von einer kinetischen Produktbildung auszugehen ist. Um sicherzugehen wurde jedoch ein weiteres NMR-Experiment durchgeführt, bei dem ein Überschuss des freien Liganden ((R,R) -DEDMCDA (**120**) und die Koordinationsverbindung ((S) - $[\text{HgBr}_2\{(R,R)\text{-PTMCDA}\}]$ (**194**) zusammengegeben wurden. Bereits nach 10 Minuten hatte sich ein Gleichgewicht eingestellt, dass sich nicht mehr veränderte. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte die Signale der neu gebildeten Koordinationsverbindung ((S,S) - $[\text{HgBr}_2\{(R,R)\text{-DEDMCDA}\}]$ (**193**), des freien Liganden ((R,R) -PTMCDA (**119**) sowie des im Überschuss zugegebenen Liganden ((R,R) -DEDMCDA (**120**) (Schema 4.12). Die Signale der ursprünglich vorhandenen Koordinationsverbindung ((S) - $[\text{HgBr}_2\{(R,R)\text{-PTMCDA}\}]$ (**194**) waren im NMR-Spektrum nicht zu sehen, das Gleichgewicht wurde so-

mit vollständig auf die Seite der Produkte verschoben. Dies deutet zum einen darauf hin, dass die Produkte deutlich günstiger als die Edukte sind, zum anderen jedoch auch, dass sich in Lösung thermodynamische Gleichgewichte zwischen möglichen Koordinationsverbindungen ausbilden. Daher ist die in den Verbindungen mit *(R,R)*-TMCDA-Derivaten und HgBr_2 gefundene selektive Ausbildung der *(S)*-Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum genau wie bei den Zinkverbindungen auf eine thermodynamisch kontrollierte Konfigurationseinstellung zurückzuführen.



Schema 4.12: Untersuchung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Quecksilberkoordinationsverbindungen und freien Liganden.

Um die selektive Ausbildung einer spezifischen Konfiguration bei einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion erklären zu können, müssten die Energien der verschiedenen möglichen Isomere der Koordinationsverbindung verglichen werden. Mit der richtigen Kombination aus Methode und Basissatz ist eine quantenchemische Berechnung der Energien der verschiedenen Isomere möglich, gestaltet sich bei Quecksilberbromid aufgrund der hohen Anzahl an Elektronen jedoch als schwierig. Daher sollten nur die verschiedenen Isomere der Zinkverbindungen berechnet werden.

Ein guter Hinweis auf eine geeignete Methode zur Beschreibung eines Moleküls ist

die Übereinstimmung der berechneten Geometrie mit der Struktur im Kristall. In der Diplomarbeit hatte sich bereits gezeigt, dass die Kombination der Methode B3LYP mit dem Basissatz 6-31+G(d) zu einem optimierten Molekül führt, dessen Geometrie nicht gut mit den Ergebnissen der Einkristallröntgenstrukturanalyse übereinstimmt. Besonders der Winkel Br–Zn–Br ist mit 128.84° viel größer als in der Molekülstruktur der Verbindung **124** im Kristall (Kapitel 2.2.4, Abbildung 2.18), in der er nur $116.36(2)^\circ$ beträgt.^[71]

Umfassende Studien (Benchmarking) zu verschiedenen quantenchemischen Methoden sind bereits sowohl für einfache Zinkkomplexe als auch für etwas größere Zink-Koordinationsverbindungen bekannt.^[126,127] In der zweiten Studie wurde sogar der Einfluss verschiedener quantenchemischer Rechenmethoden auf die Geometrie der Koordinationsverbindung aus TMEDA (**141**) und ZnCl_2 untersucht. Hier wurde unter anderem die Methode BB1K, welche im Folgenden vorgestellt und verwendet wird, als geeignete Methode für Diamin-Zinkchlorid-Koordinationsverbindungen empfohlen.^[127] Da es sich bei den untersuchten Komplexen jedoch nicht um Verbindungen mit Bromidresten handelt, wurde die bei der Berechnung der Verbindung **124** auftretende Überschätzung des Br–Zn–Br-Winkels, nicht diskutiert. Im Rahmen dieser Doktorarbeit musste demnach zunächst eine Kombination aus Methode und Basissatz gesucht werden, die für die Berechnung der Verbindungen aus (*R,R*)-TMCDA-Derivaten und ZnBr_2 geeignet ist.

Zur optimalen Vergleichbarkeit wurde als Ausgangsverbindung stets die Geometrie der Verbindung **124** im Kristall gewählt. Alle der im Folgenden vorgestellten Rechnungen wurden mit den Programmen Gaussian 03^[128] und Turbomole V6.3^[129] durchgeführt, letztere sind in den folgenden Tabellen mit einem Sternchen gekennzeichnet. Frequenzrechnungen von den optimierten Molekülen zeigten keine imaginären Frequenzen. Es handelte sich demnach stets um lokale Minima. Bei den Rechnungen mit RI-MP2, sowie mit dem Onsager- und dem COSMO-Lösungsmittelmodell waren Frequenzrechnungen nicht möglich. Verglichen wurden stets dieselben Bindungslängen und -winkel der Verbindung **124**.

In einem ersten Schritt wurden bei gleichbleibendem Basissatz [6-31+G(d)]^[114–117] bei Rechnungen mit Gaussian 03 oder def-SVP^[130] bei Rechnungen mit Turbomole V6.3, welcher etwa dem Basissatz 6-31G(d) entspricht^[131] verschiedenen Methoden verglichen. Es wurden Rechnungen mit der Hartree-Fock-Methode (HF)^[132] als ab-initio-Methode, die auf der Verwendung von Einelektronen-Wellenfunktionen basiert und mit den Methoden BP86^[133,134] und Gaussian sowie BP86^[135] und Turbomole, die auf der Elek-

Tabelle 4.5: Vergleich von Bindungslängen und Winkeln bei der Grundzustandsoptimierung von **124** [\AA , $^\circ$] unter Verwendung verschiedener Methoden [und des Basissatzes 6-31+G(d) (Gaussian) beziehungsweise def-SVP (Turbomole)].

Methode	Zn–N2	Zn–Br2	N1–Zn–N2	Br1–Zn–Br2
Kristall	2.087(2)	2.355(1)	87.93(9)	116.49(2)
HF	2.172	2.374	84.06	127.82
BP86	2.144	2.345	85.70	129.12
BP86*	2.179	2.375	85.24	125.60
B3LYP	2.159	2.354	85.13	128.84
B3P86	2.120	2.328	88.87	129.40
MPW1PW91	2.121	2.329	85.63	129.09
BB1K	2.135	2.323	84.53	132.02
M05	2.172	2.322	83.93	129.49
M052X	2.118	2.352	85.43	130.42
RI-MP2*	2.126	2.367	85.71	131.05

tronendichte basieren, durchgeführt. Weitere Rechnungen erfolgten mit den Hybridmethoden B3LYP^[136–139], B3P86^[134,137] und MPW1PW91^[140], sowie der in der Literatur^[127] empfohlenen Methode BB1K^[133,141] basierend auf der Elektronendichte, aber unter Berücksichtigung der Austauschenergie aus dem Hartree-Fock-Verfahren.^[142] Des Weiteren wurde mit den Hybridmethoden M05^[143] und M052X^[113], welche durch das Einbeziehen zahlreicher Parameter zusätzlich noch Dispersion berücksichtigen^[144] und der Methode RI-MP2 (“resolution of identity“-Näherung der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung) gerechnet.^[145] Während die Bindungslängen bei den Methoden B3LYP und M052X zum Teil gut mit den Werten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse übereinstimmen, ist in allen Fällen der Winkel Br1–Zn–Br2 deutlich zu groß (Tabelle 4.5).

Da die untersuchten Methoden mit den Basissätzen 6-31+G(d) und def-SVP keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten, wurde in einem nächsten Schritt mit der Methode B3LYP (Gaussian 03) der Einfluss von verschiedenen Basissätzen auf die Struktur untersucht. Da sich Rechnungen mit B3LYP und dem Programm Turbomole V6.3 als problematisch erwiesen, wurde in diesen Fällen die empfohlenen Methode BP86 verwendet. Es wurden der “split valence triple zeta Pople-type“ Basissatz 6-311+G(d,p)^[116,117,142], der diffuse und polare Funktionen beinhaltet, sowie die split valence Basissätze def-SV(P) und def-TZVP^[130,146] [entspricht etwa dem triple zeta Basissatz 6-311G(d,p)]^[131], beide unter zusätzlicher Berücksichtigung von Dispersion^[147,148] untersucht. Um relati-

Tabelle 4.6: Vergleich von Bindungslängen und Winkeln bei der Grundzustandsoptimierung von 124 [\AA , $^\circ$] bei der Verwendung verschiedener Basissätze und der Methode B3LYP (Gaussian) oder BP86 (Turbomole).

Basissatz	Zn–N2	Zn–Br2	N1–Zn–N2	Br1–Zn–Br2
Kristall	2.087(2)	2.355(1)	87.93(9)	116.49(2)
6-311+G(d,p)	2.194	2.383	84.62	125.47
def-SV(P) mit Dispersion*	2.172	2.376	85.34	126.78
def-TZVP mit Dispersion*	2.158	2.362	84.76	129.27
LANL2DZ	2.177	2.491	86.23	125.05
6-31+G(d) mit Stuttgarter ECPs (Zn,Br)	2.180	2.407	85.41	124.78

vistische Effekte zu berücksichtigen wurden des Weiteren Effective Core Potential (ECP) Basissätze,^[142] bei denen die Kernelektronen durch Pseudopotentiale ersetzt werden, untersucht. Hierbei wurde zum einen der double zeta ECP-Basissatz LANL2DZ^[149–151] und zum anderen der Basissatz 6-31+G(d) in Kombination mit Stuttgarter Pseudopotentialen (welche dem Anhang zu entnehmen sind) für die Zink- und Bromatome im Molekül eingesetzt. Keiner der eingesetzten Basissätze, konnte jedoch die Größe des Br–Zn–Br-Winkels signifikant verbessern (Tabelle 4.6).

Da weder die Variation der Methode noch der Basissätze einen signifikanten Einfluss auf die Größe des Br–Zn–Br-Winkels zeigte, wurde die Problematik darin vermutet, dass die Rechnungen in der Gasphase durchgeführt wurden. Bei der Bildung der Koordinationsverbindungen handelt es sich jedoch um eine Gleichgewichtseinstellung in Lösung und der Einfluss des Lösungsmittels wurde bei den bisherigen Rechnungen vollkommen vernachlässigt. Quantenchemische Berechnungen mit tatsächlichen Lösemittelmolekülen als Hülle um das zu berechnende Molekül sind aufgrund der großen Anzahl an Atomen zu zeitaufwändig. Deshalb haben sich in der Quantenchemie Kontinuumslösemittelmodelle etabliert. Diese beruhen auf der Vereinfachung, auf das zu berechnende Molekül nicht einzelne Lösemittelmoleküle, sondern lediglich eine Hülle mit der Dielektrizität des Lösungsmittels wirken zu lassen.^[142] Die Dielektrizität spiegelt die Polarität des Lösungsmittels wieder. Genau dieser Einfluss ist für die Optimierung von Koordinationsverbindungen mittels quantenchemischer Methoden wichtig. Das einfachste Modell, das Onsagermodell, verwendet eine kugelförmige Lösemittelhülle.^[142] Genauer sind die Dielektrizitätskontinuumsmodelle PCM (Polarizable Continuum Model) und COSMO (CONductor-like Screening MOdel).^[142,152–154] Hier wird aus den berechneten kugelför-

Tabelle 4.7: Vergleich von Bindungslängen und -winkeln bei der Grundzustandsoptimierung von **124** [Å,°] unter Verwendung von Lösungsmittelmodellen.

Methode	Zn–N2	Zn–Br2	N1–Zn–N2	Br1–Zn–Br2
Kristall	2.087(2)	2.355(1)	87.93(9)	116.49(2)
B3LYP, 6-31+G(d), Onsager (H ₂ O)	2.142	2.370	86.13	123.05
B3LYP, 6-31+G(d), PCM (Heptan)	2.164	2.419	86.11	120.75
B3LYP, 6-31+G(d), PCM (Heptan), Stuttgarter ECPs (Zn,Br)	2.155	2.363	86.17	126.48
M052X, 6-31+G(d), PCM (Heptan)	2.108	2.360	86.93	126.88
B3LYP, 6-31+G(d), PCM (Aceton)	2.120	2.385	87.52	119.41
B3LYP, TZVP, PCM (Aceton)	2.142	2.423	86.93	114.23
B3LYP, 6-31+G(d), PCM (H ₂ O)	2.114	2.389	87.90	118.12
B3LYP, 6-31+G(d), PCM (H ₂ O), Stuttgarter ECPs (Zn,Br)	2.123	2.457	88.02	111.88
M052X, 6-31+G(d), PCM (H ₂ O)	2.083	2.382	87.75	120.18
B3P86, 6-31+G(d), PCM (H ₂ O)	2.081	2.361	88.36	118.69
MPW1PW91, 6-31+G(d), PCM (H ₂ O)	2.082	2.363	88.17	118.52
BP86, def-SV(P), Dispersion, COSMO*	2.111	2.393	87.08	118.32
BP86, def-TZVP, Dispersion, COSMO*	2.101	2.402	87.20	116.58
BP86, def-TZVP, COSMO*	2.116	2.424	87.85	112.52

migen Hüllen der einzelnen Atome (welche einen Radius besitzen, der typischerweise das 1.2-fache des Van-der-Waals-Radius ausmacht) eine Hülle für das ganze Molekül zusammengesetzt, die wie ein Karlottenmodell aussieht.^[142] Von dieser, der Geometrie des Moleküls angepassten Hülle wirkt anschließend die Dielektrizität des Lösungsmittels auf das zu berechnende Molekül. Das Modell PCM kann bei Berechnungen mit Gaussian 03 angewandt werden, während das Modell COSMO in Turbomole V6.3 implementiert ist.

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen mit den verschiedenen Lösemittelmodellen sind in Tabelle 4.7 dargestellt. Mit dem Onsagermodell ergaben sich wie erwartet keine guten Werte. Auch mit dem PCM-Modell konnte unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante von Heptan keine signifikante Verbesserung des Br–Zn–Br-Winkels erhalten werden. Unter Verwendung der Dielektrizität von Aceton näherte sich der Winkel jedoch stark dem Winkel der Einkristallröntgenstrukturanalyse an und mit der Kombination B3LYP/6-31+G(d)/PMC/Wasser, also einer stark polaren Umgebung, stimmten die Winkel um das Zinkzentrum sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Während die Winkel bei kleinem Basissatz und Lösungsmittelmodell COSMO unter Berücksichtigung von Dispersion sowie mit dem mittleren Basissatz def-TZVP und COSMO ohne Berücksichtigung von Dispersion nicht besonders gut mit den Winkeln der entsprechenden Molekülstruktur im Kristall übereinstimmen, führt die Kombination BP86/def-TZVP/COSMO/Dispersion zu einem sehr guten Ergebnis. Im Gegensatz zu der Berechnung mit B3LYP/6-31+G(d)/PMC/Wasser wird der Winkel Br1–Zn–Br2 deutlich besser beschrieben, während die anderen Parameter in etwa gleich gut berechnet werden.

Abbildung 4.28 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **124** (rot) im Kristall, welche die mit B3LYP/6-31+G(d) berechnete Struktur (türkis) überlagert. Deutlich sind die großen Unterschiede in der Geometrie des Moleküls zu sehen. Die im Bild nur schwach erkennbare Struktur, welche mit der Kombination BP86/def-TZVP/COSMO/Dispersion berechnet wurde (blau) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Molekülstruktur im Kristall. Dies wird auch in den RMSD-Werten wiedergespiegelt. Dazu werden die Quadrate der Differenzen der Kartesischen Koordinaten von Kristall- und berechneter Struktur gebildet. Diese werden anschließend addiert und anschließend von diesem Wert die Wurzel gezogen. Der RMSD-Wert für die mit B3LYP/6-31+G(d) berechnete Struktur beträgt 0.4 Å und ist damit deutlich größer als der RMSD-Wert der mit BP86/def-TZVP/COSMO/Dispersion berechneten Struktur (0.2 Å), welche die Geometrie der Molekülstruktur im Kristall somit deutlich besser widerspiegelt.

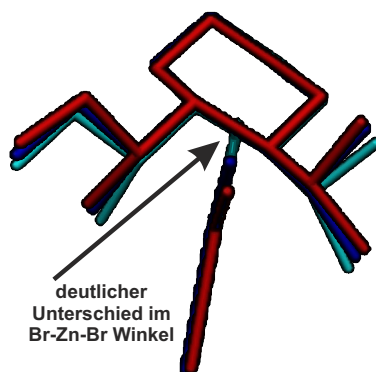


Abb. 4.28: Gute Übereinstimmung der Molekülstruktur aus dem Kristall (rot) mit der mit BP86/def-TZVP/COSMO/Dispersion berechneten Struktur (blau, RMSD=0.2 Å) im Vergleich zur mit B3LYP/6-31+G(d) berechneten Struktur (türkis, RMSD=0.4 Å).

Nachdem eine zur Beschreibung des Komplexes (*S*)-[ZnBr₂{(*R,R*)-ETMCDA}] (**124**) gut geeignete Methode gefunden worden war, wurde diese herangezogen um die Zinkverbindungen (*S*)-[ZnCl₂{(*R,R*)-PTMCDA}] (**125**), (*S*)-[ZnBr₂{(*R,R*)-PrTMCD}] (**182**), (*S,S*)-[ZnBr₂{(*R,R*)-DEDMCDA}] (**127**) und (*S,S*)-[ZnCl₂{(*R,R*)-DEDMCDA}] (**126**) zu berechnen. Tabelle 4.8 zeigt, dass die berechneten Strukturen zwar nicht so optimal wie im ersten Komplex aber dennoch sehr gut mit den Geometrien aus den Kristallen übereinstimmen.

Tabelle 4.8: Vergleich von Bindungslängen und -winkeln [Å, °] von Zinkkomplexen im Kristall mit den mit BP86/def-TZVP/COSMO/Dispersion^[130,135,142,146–148,154] berechneten Geometrien.

		Zn–N	Zn–Hal	N–Zn–N	Hal–Zn–Hal
125	Kristall	2.076/2.086	2.211/2.256	87.95	120.18
	Rechnung	2.099/2.108	2.256/2.265	87.06	117.05
182	Kristall	2.102/2.069	2.347/2.363	86.95	117.60
	Rechnung	2.109/2.103	2.395/2.402	87.11	116.67,
127	Kristall	2.085/2.081	2.357/2.358	88.03	117.10
	Rechnung	2.108/2.106	2.400/2.403	87.19	116.35
126	Kristall	2.088/2.085	2.209/2.215	88.03	118.33
	Rechnung	2.106/2.105	2.261/2.266	87.10	115.97

Daher wurden unter Verwendung derselben Methode die Energien aller Isomere der Komplexe berechnet. Wie in Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30 zu sehen ist, ist das

(*S*)- beziehungsweise (*S,S*)-konfigurierte Isomer stets das energetisch günstigste. Energiedifferenzen von mindestens 7 kJ/mol weisen auf eine nahezu vollständige Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts zugunsten des in den Kristallen erhaltenen Isomers hin und erklären somit die selektive Konfigurationseinstellung am stereogenen Stickstoffzentrum.

Die Studien zur quantenchemischen Berechnung von diastereomeren Koordinationsverbindungen bestehend aus (*R,R*)-TMCDA-Derivaten und Zinkhalogeniden zeigten die Notwendigkeit eines Vergleichs unterschiedlicher Berechnungen auf. Es wurde schlussendlich mit BP86/def-TZVP/COSMO/Dispersion eine Methode gefunden, die die Komplexbildung in Lösung berücksichtigt und die Geometrien der untersuchten Moleküle gut wiedergibt. Durch Berechnungen mit dieser Methode konnte die selektive, thermodynamisch kontrollierte Konfigurationseinstellung bei der Koordination von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten an Zinkhalogenide erklärt werden.

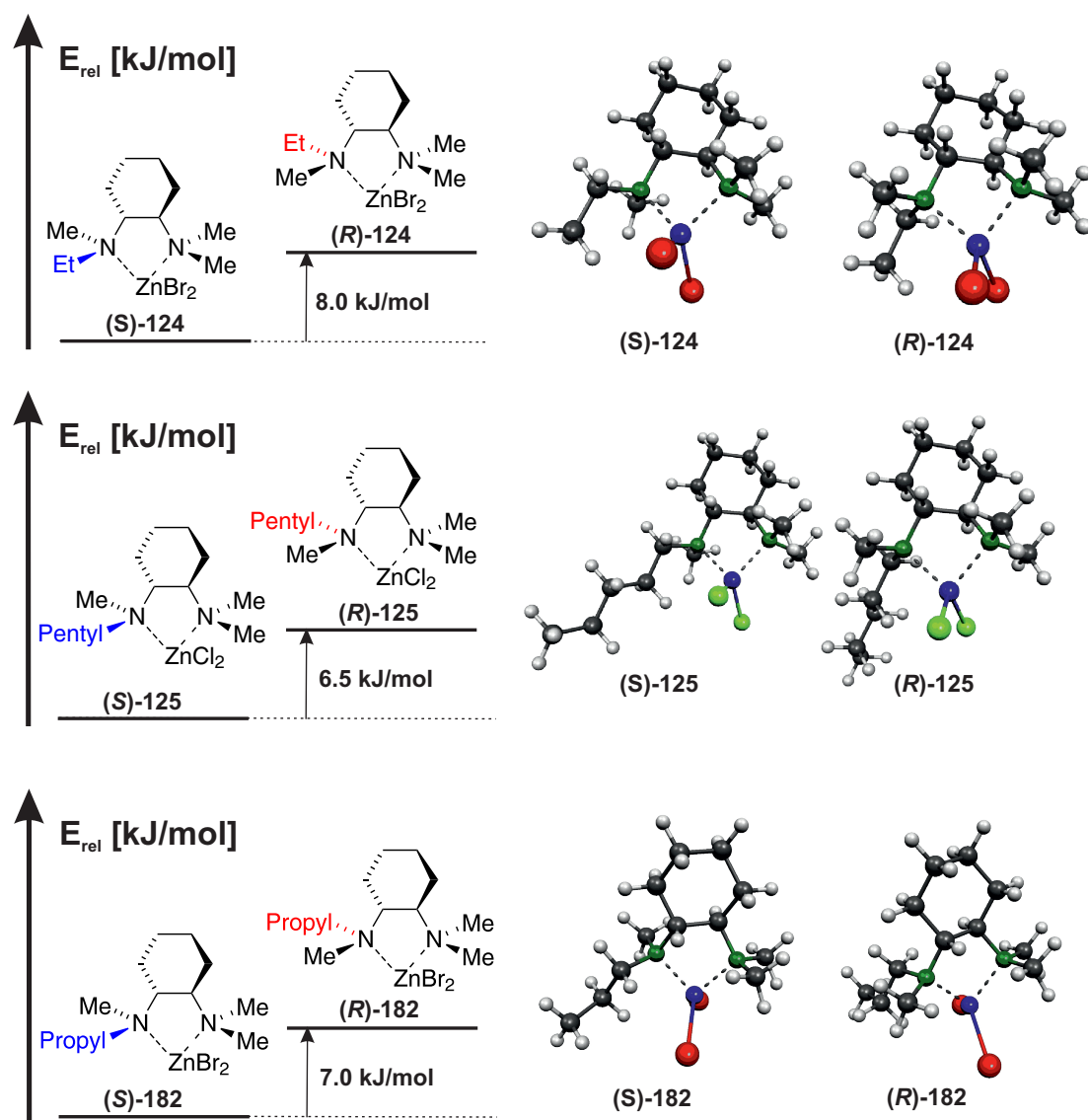


Abb. 4.29: Energiedifferenzen [BP86/def-TZVP/COSMO/Dispersion^[130,135,142,146–148,154]] der verschiedenen Isomere der Zinkkomplexe **124**, **125** und **182** (mit MOLEKEL^[118]-Darstellungen der optimierten Strukturen).

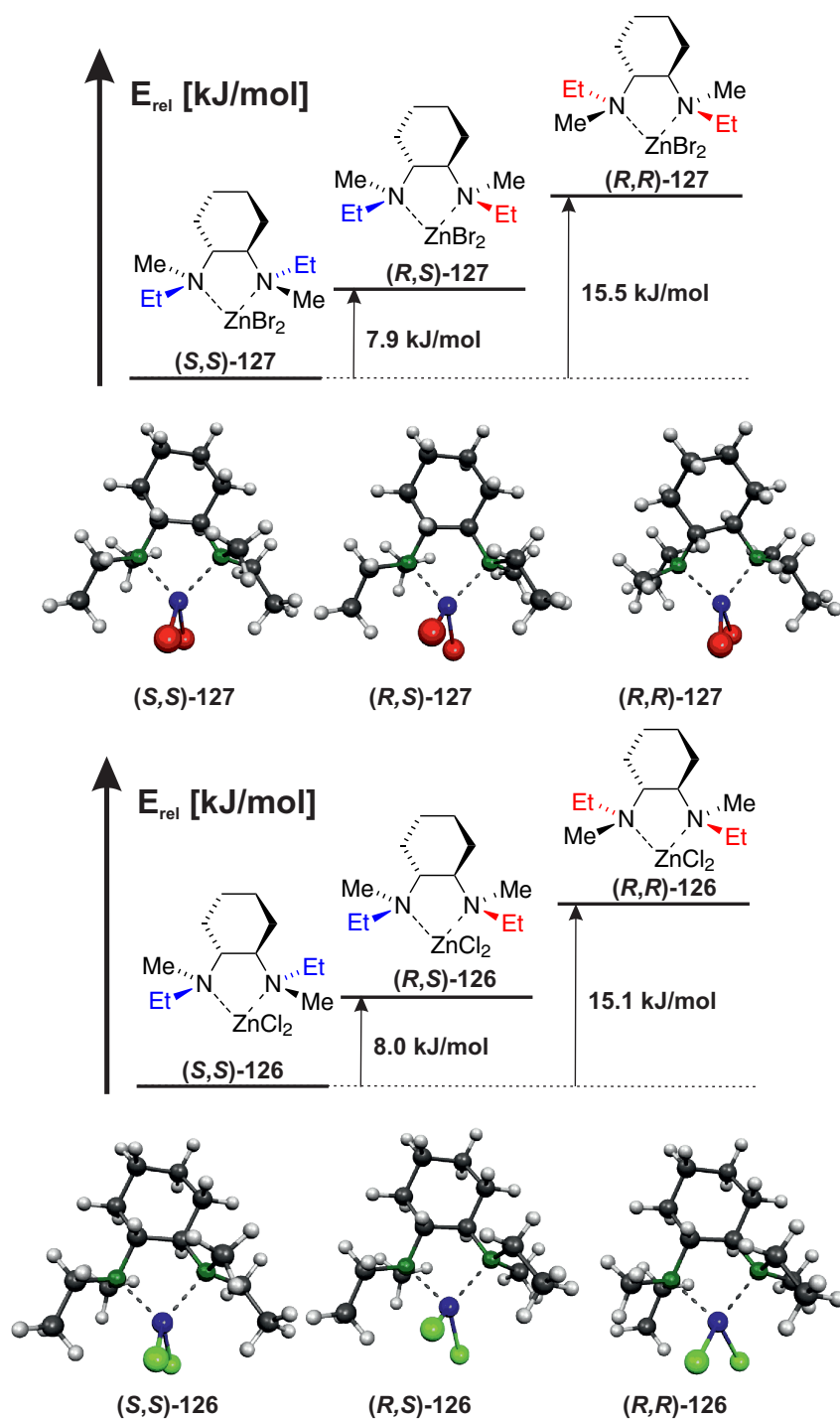


Abb. 4.30: Energiedifferenzen [BP86/def-TZVP/COSMO/Dispersion^[130,135,142,146–148,154]] der verschiedenen Isomere der Zinkkomplexe 127 und 126 (mit MOLEKEL^[118]-Darstellungen der optimierten Strukturen).

Tabelle 4.9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (S)-[ZnBr₂{(R,R)-PrTMCDA}] (**182**) und (S)-[ZnEt₂{(R,R)-PTMCDA}] (**183**).

Strukturbezeichnung	182	183
Summenformel	C ₁₂ H ₂₆ Br ₂ N ₂ Zn	C ₁₈ H ₄₀ N ₂ Zn
Formelmasse [g/mol]	423.54	349.89
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₂ 12 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 7.8253(4) b = 12.4256(6) c = 16.7554(8)	a = 8.6784(6) b = 12.3302(9) c = 37.093(4)
Zellvolumen [Å ³]	1629.20(14)	3969.1(6)
Formeleinheiten pro Zelle	4	8
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.727	1.171
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	6.397	1.236
F(000)	848	1536
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.30 x 0.30	0.20 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2 θ[°]	2.43 bis 25.00	2.33 bis 24.99
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9 -14 ≤ k ≤ 14 -19 ≤ l ≤ 19	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -44 ≤ l ≤ 44
Anzahl gemessener Reflexe	10634	38021
Unabhängige Reflexe	2873 [R _{int} = 0.0487]	6984 [R _{int} = 0.1233]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2873 / 0 / 158	6984 / 0 / 391
Goodness-of-fit an F ²	0.961	0.536
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0260 wR2 = 0.0329	R1 = 0.0374 wR2 = 0.0306
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0356 wR2 = 0.0335	R1 = 0.1163 wR2 = 0.0364
Absoluter Strukturparameter	-0.010(11)	-0.002(12)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.389 und -0.391	0.652 und -0.361

Tabelle 4.10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (S,S)-[Zn- $\{(R,R)\text{-DEDMCDA}\}_2\text{Et}_2$] (**184**) und (S,S)-[Zn $\{(R,R)\text{-DiBDMCDA}\}_2\text{Et}_2$] (**185**).

Strukturbezeichnung	184	185
Summenformel	C ₁₆ H ₃₆ N ₂ Zn	C ₄₀ H ₈₈ N ₄ Zn ₂
Formelmass [g/mol]	321.84	755.88
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Zelldimension [Å, °]	a = 11.3055(6) b = 12.6238(6) c = 12.6728(8)	a = 9.70(4) b = 17.50(8) c = 12.99(6) $\beta = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1808.64(17)	2204(18)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.182	1.139
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.350	1.117
F(000)	704	832
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.40 x 0.20	0.50 x 0.40 x 0.30
Messbereich 2θ [°]	2.28 bis 27.00	2.10 bis 25.00
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-16 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 16$	$-11 \leq h \leq 11$ $-20 \leq k \leq 18$ $-15 \leq l \leq 15$
Anzahl gemessener Reflexe	27462	14469
Unabhängige Reflexe	3932 [$R_{int} = 0.0658$]	6305 [$R_{int} = 0.0930$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3932 / 0 / 178	6305 / 1 / 431
Goodness-of-fit an F ²	1.037	0.931
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0321$ $wR2 = 0.0396$	$R1 = 0.0638$ $wR2 = 0.0707$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0590$ $wR2 = 0.0408$	$R1 = 0.1523$ $wR2 = 0.0768$
Absoluter Strukturparameter	-0.026(11)	-0.06(2)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.686 und -0.258	0.450 und -0.581

Tabelle 4.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (R,R)-[H{(R,R)-DiB-DMCDA}][CuCl₂] (**186**) und (S,S)-[{(R,R)-PTMCDA}CuCl]₂(μ -Cl)[CuCl₂] (**188**).

Strukturbezeichnung	186	188
Summenformel	C ₁₆ H ₃₅ Cl ₂ CuN ₂	C ₃₅ H ₆₈ Cl ₅ Cu ₃ N ₄
Formelmasse [g/mol]	389.90	912.80
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Zelldimension [Å, °]	a = 8.8990(4) b = 10.5471(4) c = 10.8951(6) β = 97.150(5)	a = 14.6946(13) b = 7.4922(7) c = 19.3935(18) β = 94.240(10)
Zellvolumen [Å ³]	1014.65(8)	2129.3(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.276	1.424
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.337	1.827
F(000)	416	956
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.10	0.40 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	2.31 bis 25.99	2.11 bis 25.00
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$	$-17 \leq h \leq 17$ $-8 \leq k \leq 8$ $-23 \leq l \leq 22$
Anzahl gemessener Reflexe	18980	16841
Unabhängige Reflexe	3967 [$R_{int} = 0.0598$]	7281 [$R_{int} = 0.0576$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3967 / 1 / 200	7281 / 1 / 433
Goodness-of-fit an F ²	1.034	0.825
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0366$ $wR2 = 0.0678$	$R1 = 0.0400$ $wR2 = 0.0469$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0559$ $wR2 = 0.0701$	$R1 = 0.0751$ $wR2 = 0.0491$
Absoluter Strukturparameter	0.011(13)	0.030(11)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.562 und -0.197	0.870 und -0.509

Tabelle 4.12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (S)-[CuCl₂{(R,R)-PT-MCDA}] (**187**) und (S,S)-[CuCl₂{(R,R)-DEDMCDA}] (**189**).

Strukturbezeichnung	187	189
Summenformel	C ₁₄ H ₃₀ Cl ₂ CuN ₂	C ₁₂ H ₂₆ Cl ₂ CuN ₂
Formelmasse [g/mol]	360.84	332.79
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å, °]	a = 6.8908(2) b = 7.4672(3) c = 8.8387(3) α = 85.966(3) β = 77.450(3) γ = 77.104(3)	a = 7.42320(10) b = 7.42320(10) c = 27.3065(11)
Zellvolumen [Å ³]	432.62(3)	1504.69(7)
Formeleinheiten pro Zelle	1	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.385	1.469
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.561	1.789
F(000)	191	700
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20	0.20 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2 θ[°]	2.36 bis 26.99	2.84 bis 26.99
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8 -9 ≤ k ≤ 9 -11 ≤ l ≤ 11	-9 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 9 -34 ≤ l ≤ 34
Anzahl gemessener Reflexe	12714	29730
Unabhängige Reflexe	3454 [R _{int} = 0.0269]	1646 [R _{int} = 0.0624]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3454 / 3 / 176	1646 / 0 / 80
Goodness-of-fit an F ²	1.002	1.050
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0267 wR2 = 0.0653	R1 = 0.0249 wR2 = 0.0411
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0287 wR2 = 0.0657	R1 = 0.0356 wR2 = 0.0421
Absoluter Strukturparameter	0.001(9)	0.007(14)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.973 und -0.203	0.471 und -0.395

Tabelle 4.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (S,S)-[CoCl₂-{(R,R)-DEDMCDA}] (**190**) und (S)-[CoCl₂{(R,R)-ETMCDA}] (**191**).

Strukturbezeichnung	190	191
Summenformel	C ₁₂ H ₂₆ Cl ₂ CoN ₂	C ₁₁ H ₂₄ Cl ₂ CoN ₂
Formelmasse [g/mol]	328.18	314.15
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å]	a = 10.2396(3) b = 14.3481(4) c = 21.5640(6)	a = 8.0040(2) b = 13.2025(3) c = 13.6201(3)
Zellvolumen [Å ³]	3168.16(16)	1439.27(6)
Formeleinheiten pro Zelle	8	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.376	1.450
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.404	1.542
F(000)	1384	660
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.30 x 0.20	0.30 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2 θ[°]	2.36 bis 27.00	2.15 bis 27.00
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 12 -18 ≤ k ≤ 18 -27 ≤ l ≤ 27	-10 ≤ h ≤ 10 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 17
Anzahl gemessener Reflexe	46401	40937
Unabhängige Reflexe	6901 [R _{int} = 0.0462]	3151 [R _{int} = 0.0437]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	6901 / 0 / 315	3151 / 0 / 149
Goodness-of-fit an F ²	1.073	1.069
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0239 wR2 = 0.0416	R1 = 0.0193 wR2 = 0.0430
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0324 wR2 = 0.0421	R1 = 0.0218 wR2 = 0.0433
Absoluter Strukturparameter	-0.011(8)	-0.006(10)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.327 und -0.256	0.290 und -0.140

Tabelle 4.14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (S)-[HgBr₂{(R,R)-PrT-MCDA}] (**192**) und (S)-[HgBr₂{(R,R)-PTMCDA}] (**194**) (Kristall a).

Strukturbezeichnung	192	194a
Summenformel	C ₁₂ H ₂₆ Br ₂ HgN ₂	C ₁₄ H ₃₀ Br ₂ HgN ₂
Formelmass [g/mol]	558.76	586.81
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 8.6139(4) b = 13.1839(7) c = 14.3439(8)	a = 12.0059(11) b = 8.2368(5) c = 19.3045(10) β = 99.499(7)
Zellvolumen [Å ³]	1628.96(15)	1882.9(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	2.278	2.070
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	14.339	12.411
F(000)	1048	1112
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.20 x 0.10	0.40 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2 θ[°]	2.76 bis 26.00	2.14 bis 25.00
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -16 ≤ k ≤ 13 -17 ≤ l ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 14 -9 ≤ k ≤ 9 -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl gemessener Reflexe	8547	20225
Unabhängige Reflexe	3207 [R _{int} = 0.0337]	6620 [R _{int} = 0.0389]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3207 / 0 / 158	6620 / 1 / 351
Goodness-of-fit an F ²	1.057	1.013
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0676 wR2 = 0.1551	R1 = 0.0314 wR2 = 0.0493
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0779 wR2 = 0.1576	R1 = 0.0417 wR2 = 0.0501
Absoluter Strukturparameter	0.01(3)	-0.005(9)
Restelektronendichte [e/Å ³]	2.797 und -0.727	1.758 und -2.130

Tabelle 4.15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung (S)-[HgBr₂{(R,R)-PTMCDA}] (**194**) (Kristall **b**).

Strukturbezeichnung	194b
Summenformel	C ₁₄ H ₃₀ HgBr ₂ N ₂
Formelmass [g/mol]	586.81
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 8.7499(6) b = 15.8447(9) β = 92.018(8) c = 13.4635(11)
Zellvolumen [Å ³]	1865.4(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ⁻³]	2.089
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	12.527
F(000)	1112
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.10 x 0.10
Messbereich 2 θ[°]	2.33 bis 27.00
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -20 ≤ k ≤ 20 -14 ≤ l ≤ 17
Anzahl gemessener Reflexe	15591
Unabhängige Reflexe	8041 [R _{int} = 0.0496]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	8041 / 1 / 351
Goodness-of-fit an F ²	1.030
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0563 wR2 = 0.1060
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0909 wR2 = 0.1106
Absoluter Strukturparameter	0.010(14)
Restelektronendichte [e/Å ³]	3.307 und -1.562

4.1.3 Tetraaminliganden mit stereogenen Stickstoffzentren: Koordination von Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) an Übergangsmetallhalogenide

Es konnte bereits gezeigt werden, dass (*R,R*)-TMCDA-Derivate mit Übergangsmetallsalzen Komplexe mit einer spezifischen Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren ausbilden. Dabei weicht die Alkylgruppe am Stickstoffzentrum dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings aus und befindet sich in pseudo-äquatorialer Position im durch die Koordination gebildeten Fünfring. Nun stellte sich die Frage, inwiefern eine selektive Konfigurationseinstellung bei der Koordination von Tetraaminliganden mit stereogenen Stickstoffzentren an Übergangsmetallverbindungen möglich ist.

Dazu wurde das Koordinationsverhalten des der Verbindung (*R,R*)-TMCDA (**6**) ähnlichen Tetraaminliganden Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) untersucht. Es ist bereits bekannt, dass sich bei der Koordination des Liganden an ZnBr_2 an je einem stereogenen Stickstoffzentrum der resultierenden Verbindung **19** (*R*- und *S*-Konfiguration) einstellt. Hier koordinieren jeweils zwei Stickstoffzentren an ein Äquivalent ZnBr_2 . Im Komplex mit Lithiumbromid **20** binden jedoch alle vier Stickstoffzentren des Liganden an das Kation und beide stereogenen Stickstoffzentren weisen (*S*)-Konfiguration auf (Abb. 4.31).^[18]

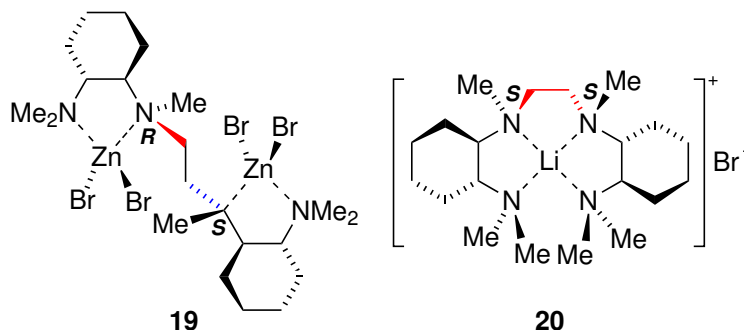


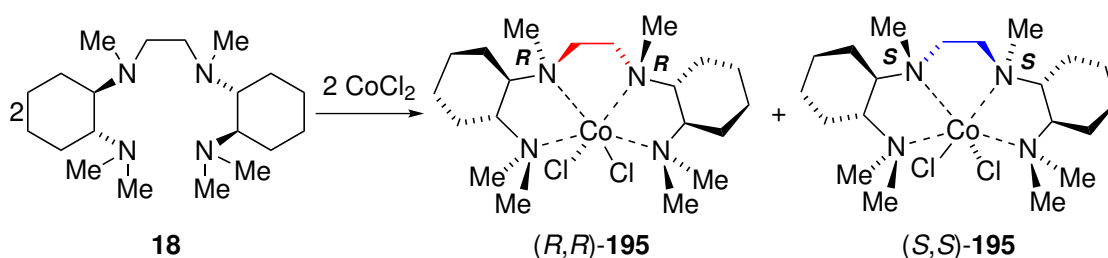
Abb. 4.31: Bekannte Koordinationsverbindungen mit Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**).^[18]

Wieviele Stickstoffzentren in Komplexen von Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) mit anderen Übergangsmetallsalzen an das Metallzentrum koordinieren und ob selektiv eine Konfiguration an den beiden stereogenen Stickstoffzentren gebildet wird, wurde im Rahmen der Doktorarbeit untersucht. Dabei wurden die in Kapitel 4.1.1 diskutierten Synthesemethoden angewandt. Bei den Koordinationsverbindungen mit CoCl_2 und HgBr_2 wurde erhofft, einen oktaedrischen Komplex zu erhalten. Die Geometrie des Oktaeders könnte zu einer selektiven Konfigurationseinstellung an den stereogenen Stickstoffzentren

führen. Bei den Koordinationsverbindungen mit Kupfersalzen wurde eine verzerrt tetraedrische Geometrie ähnlich der des Lithiumkomplexes **20** erwartet.

Koordination von Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) an CoCl_2 und HgBr_2

Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) bildet mit CoCl_2 oktaedrische Komplexe der Verbindung (*R,R/S,S*)- $[\text{Co}\{\text{Bis-(}iR,iR\text{)-TMCDA}\}_2\text{Cl}_2]$ (**195**) (Abb. 4.13), welche mit 51% Ausbeute rein erhalten wurden. Die Verbindung **195** kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C_2 .



Schema 4.13: Koordination von Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) an CoCl_2 .^[101]

Die asymmetrische Einheit enthält zwei halbe Moleküle von denen eines (*S*)-Konfiguration und eines (*R*)-Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren aufweist. Im (*S,S*)-konfigurierten Isomer weicht die Ethylbrücke dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings aus.^[101] Somit wurden mit CoCl_2 zwar oktaedrische Komplexe erhalten, eine selektive Konfigurationseinstellung konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Ein Pulverdiffraktogramm des gesamten Kristallisationsansatzes (siehe Anhang) zeigt, dass nur eine Sorte an Kristallen gebildet wird und die beide Isomere der Cobaltverbindung **195** somit zu gleichen Teilen vorliegen. Abbildung 4.32 zeigt die Molekülstruktur der Cobaltverbindung **195** im Kristall, Tabelle 4.16 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Die Stickstoff-Cobalt-Bindungslängen sind mit 2.435(2) Å (N1-Co1) und 2.232(2) Å (N2-Co1) im (*R,R*)-Isomer und 2.347(2) Å (N3-Co2) und 2.286(2) Å (N4-Co2) im (*S,S*)-Isomer deutlich länger als in der Verbindung $[\text{CoCl}_2\{\text{(}iR,iR\text{)-TMCDA}\}]$ (**161**) (Kapitel 4.1.1, Abbildung 4.2). Ebenso ist die Bindung zum Chloridrest mit 2.385(1) Å (Co1-Cl1) beziehungsweise 2.378(1) Å (Co2-Cl2) länger als in der Verbindung **161**. Das Cobaltzentrum weist eine pseudooktaedrische Umgebung auf, wobei die Winkel N1-Co1-N2, N2-Co1-N2_i und Cl1-Co1-Cl1_i im (*R,R*)-Isomer 75.98(6)°, 81.17(9)° und 103.64(3)° und die

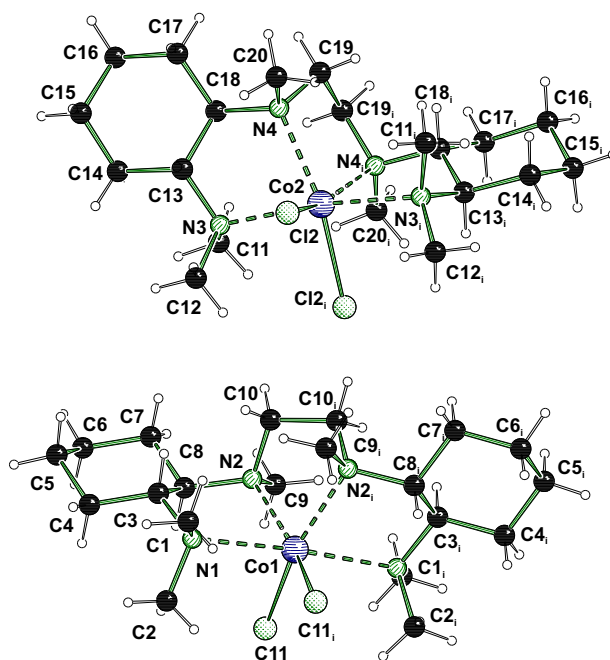


Abb. 4.32: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **195** im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]).^[101] Die (*S,S*)-konfigurierte Verbindung ist oben, die (*R,R*)-konfigurierte Verbindung darunter gezeigt. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein ein halbes Molekül der (*R,R*)- und der (*S,S*)-konfigurierten Verbindung, zur besseren Veranschaulichung ist hier jedoch jeweils ein ganzes Molekül dargestellt, das durch Anwendung der Symmetrieeoperation $-x, y, -z$ generiert wurde. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des (*R,R*)-Isomers: N1–Co1 2.435(2), N2–Co1 2.232(2), Cl1–Co1 2.385(1), N1–Co1–N2 75.98(6), N2–Co1–N2_i 81.17(9), Cl1–Co1–Cl1_i 103.64(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des (*S,S*)-Isomers: N3–Co2 2.347(2), N4–Co2 2.286(2), Cl2–Co2 2.378(1), N3–Co2–N4 77.49(6), N4–Co2–N4_i 78.85(9), Cl1–Co2–Cl1_i 104.07(3).

entsprechenden Winkel N3–Co2–N4, N4–Co2–N4_i und Cl2–Co2–Cl2_i im (*S,S*)-Isomer 77.49(6)°, 78.85(9)° und 104.07(3)° betragen. In beiden Verbindungen bilden drei der Stickstoffreste des Liganden mit dem Chloridrest eine Ebene (zum Beispiel N1_i, N2_i, N1 und Cl1), während eines der beiden Ethylen-verbrückten Stickstoffzentren und der zweite Chloridrest (zum Beispiel N2 und Cl1₂) die beiden axialen Positionen einnehmen.

Auch mit HgBr₂ werden Kristalle von Molekülen erhalten, die eine pseudo-oktaedrische Umgebung des Metallzentrums aufweisen. So kristallisiert die Verbindung (*S,S*)-[Hg{Bis-(*R,R*)-TMCDA}Br₂] (**196**) aus Toluol im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C*₂. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül. Abbildung 4.33 zeigt

die Molekülstruktur der Verbindung **196** im Kristall, Tabelle 4.17 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Die stereogenen Stickstoffzentren weisen jeweils (*S*)-Konfiguration auf und weichen damit dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings aus.

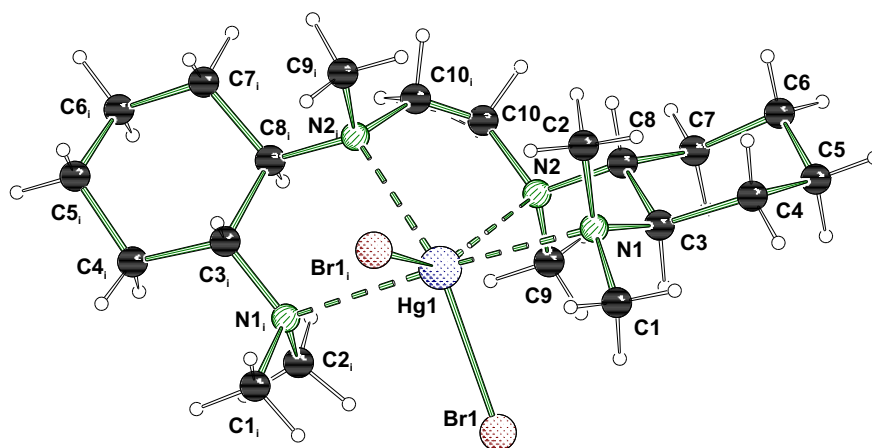


Abb. 4.33: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **196** im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]), die durch Anwendung der Symmetrieoperation $-x, y, -z$ auf die asymmetrische Einheit gebildet wird. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Hg1 2.570(7), N2–Hg1 2.543(8), Br1–Hg1 2.659(1), N1–Hg1–N2 69.5(3), N2–Hg1–N2_i 71.2(4), 112.34(5) Br1–Hg1–Br1_i.

Die Stickstoff–Quecksilber-Bindungen sind mit 2.570(7) Å (N1–Hg1) und 2.543(8) Å (N2–Hg1) deutlich länger als in der Verbindung [HgBr₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**177**), ebenso wie die Br1–Hg1-Bindungslänge, welche 2.659(1) Å beträgt. Die Bindungswinkel N1–Hg1–N2 [69.5(3) Å], N2–Hg1–N2_i [71.2(4) Å] und Br1–Hg1–Br2_i [112.34(5) Å] zeigen eine deutliche Abweichung der Umgebung des Quecksilberzentrums von einem idealen Oktaeder.

Neben den Kristallen der Verbindung (*S,S*)-[Hg{Bis-(*R,R*)-TMCDA}Br₂] (**196**) wurden bei der Umsetzung von Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) mit HgBr₂ auch Kristalle erhalten, welche jeweils ein Äquivalent der Verbindung **196** und der Verbindung (*S,S*)-[Hg{Bis-(*R,R*)-TMCDA- $\kappa^3 N_i N_j N_k$ }Br₂] (**197**) enthalten. Die Verbindungen **196** und **197** kristallisieren mit Toluol im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P1*. Abbildung 4.34 zeigt die Molekülstruktur der beiden Verbindungen im Kristall, Tabelle 4.17 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Die Bindungslängen und -winkel von (*S,S*)-[Hg{Bis-(*R,R*)-TMCDA}Br₂] (**196**) in der

zweiten Molekülstruktur im Kristall weichen deutlich von der Geometrie der Verbindung in der ersten Einkristallröntgenstrukturanalyse ab. Während auch hier die beiden stereogenen Stickstoffzentren (*S*)-Konfiguration besitzen, sind die N–Hg-Bindungslängen mit 2.584(15) Å (N1–Hg1), 2.484(13) Å (N2–Hg1), 2.586(12) Å (N3–Hg1) und 2.622(15) Å (N4–Hg1) teils größer aber auch zum Teil deutlich kleiner als in der Molekülstruktur der vierfach koordinierten Verbindung **196** im ersten Kristall (Abb. 4.33). Die Bindungen zu den Bromidresten sind mit 2.664(2) Å (Hg1–Br1) und 2.714(2) Å (Hg1–Br2) länger als in der Molekülstruktur im ersten Kristall. Die Winkel zwischen den das Quecksilberzentrum umgebenden Liganden weichen mit 71.5(4)°, (N1–Hg1–N2), 73.5(4)° (N2–Hg1–N3), 69.6(4)° (N3–Hg1–N4) und 100.97(5)° (Br1–Hg1–Br2) sowohl von den entsprechenden Winkeln der ersten Molekülstruktur im ersten Kristall als auch von der idealen oktaedrischen Umgebung ab.

Im Gegensatz zur Verbindung **196**, bei der drei der vier Stickstoffzentren des Liganden mit einem Bromidrest eine Ebene ausbilden, ist die dreifach koordinierte Verbindung **197** so stark verzerrt, dass die Ebene der trigonalen Bipyramide nicht mehr ausfindig gemacht werden kann. In dieser Verbindung weisen ebenfalls die beiden stereogenen Stickstoffzentren eine (*S*)-Konfiguration auf. Jedoch koordinieren nur drei Stickstoffzentren an das Quecksilberzentrum während die NMe₂-Gruppe des zweiten Cyclohexylrings zur Seite weggedreht ist. Die Bindungen der drei koordinierenden Stickstoffgruppen zum Quecksilberzentrum sind in ihrer Länge mit 2.498(4) Å (N6–Hg2), 2.492(13) Å (N7–Hg2) und 2.434(16) Å (N8–Hg2) kürzer als die entsprechenden Bindungen in Komplex (*S,S*)-[Hg{Bis-(*R,R*)-TMCDA}Br₂] (**196**) jedoch noch deutlich länger als in Verbindung [HgBr₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**177**). In ähnlicher Weise können die Bindungen zu den Bromidresten mit 2.595(2) Å (Br3–Hg2) und 2.626(2) Å (Br4–Hg2) in ihrer Länge zwischen den entsprechenden Bindungslängen in den Verbindungen **196** und **177** eingereiht werden. Die Winkel Br3–Hg2–Br4 und N8–Hg2–N7 betragen 107.15(6)° und 72.9(4)°.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Quecksilberverbindungen mit Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) sind neun Signale zu sehen. Diese können der *C*₂-symmetrischen Verbindung (*S,S*)-[Hg{Bis-(*R,R*)-TMCDA}Br₂] (**196**) zugeordnet werden, wobei die Methylreste der NMe₂-Gruppe dieselbe Verschiebung aufweisen. Für die Koordinationsverbindung (*S,S*)-[Hg{Bis-(*R,R*)-TMCDA-*κ*³N,N',N''}Br₂] (**197**) wäre ein zweiter Satz von bis zu 18 Signalen zu erwarten, der jedoch im Spektrum nicht zu sehen ist. Dies könnte der Tatsache zuzuschreiben sein, dass die Verbindung nur in Spuren im Produktgemisch vorliegt oder, dass sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der vierfachen und der dreifachen Koordination aus-

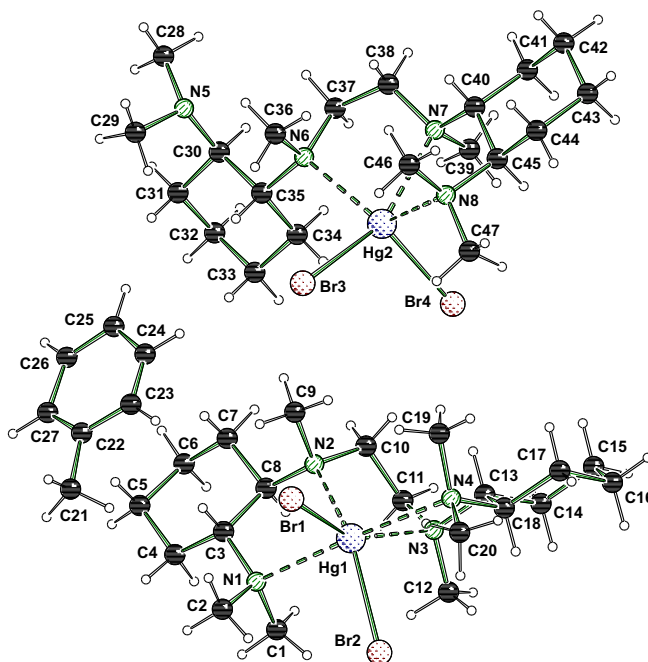
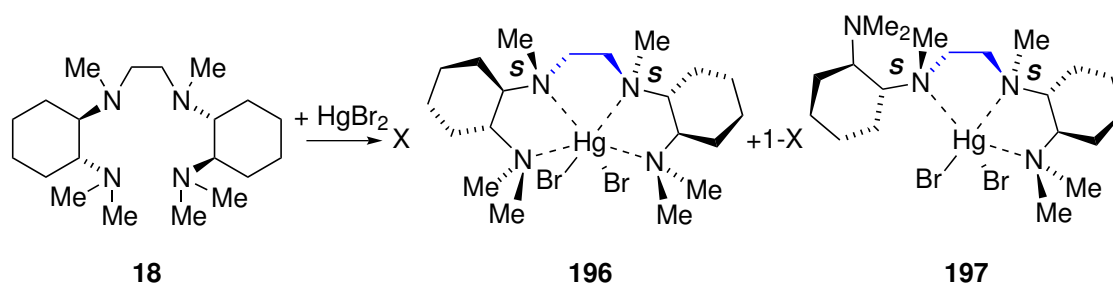


Abb. 4.34: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindungen (S,S) -[Hg{Bis- (R,R) -TMCDA}Br₂] (**196**) und (S,S) -[Hg{Bis- (R,R) -TMCDA- $\kappa^3 N,N',N''$ }Br₂] (**197**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Komplex **196**: N1–Hg1 2.584(15), N2–Hg1 2.484(13), N3–Hg1 2.586(12), N4–Hg1 2.605(10), Hg1–Br1 2.714(2), Hg1–Br2 2.713(1), N1–Hg1–N2 73.5(4), N2–Hg1–N3 73.6(3), N3–Hg1–N4 69.6(4), Br1–Hg1–Br2 100.97(5). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Komplex **197**: N6–Hg2 2.498(4), N7–Hg2 2.492(13), N8–Hg2 2.434(16), Br3–Hg2 2.595(2), Br4–Hg2 2.626(2), N8–Hg2–N7 72.9(4), Br3–Hg2–Br4 107.15(6).

bildet. Im Kristall sollte sich die hochsymmetrische und damit entropisch günstigere Verbindung ausbilden. Möglicherweise beeinflussen und begünstigen in der hier beschriebenen Koordination von Bis- (R,R) -TMCDA (**18**) an HgBr₂ kleine Effekte wie Temperatur, Konzentration oder Lösemittelanteil die Bildung der Verbindung (S,S) -[Hg{Bis- (R,R) -TMCDA}Br₂] (**196**) oder (S,S) -[Hg{Bis- (R,R) -TMCDA- $\kappa^3 N,N',N''$ }Br₂] (**197**). Dass in den Kristallstrukturen Verbindungen mit verschiedenen Koordinationszahlen am Quecksilberzentrum vorliegen weist zum einen darauf hin, dass sich die verschiedenen Koordinationsverbindungen energetisch sehr ähnlich sind. Diese Tatsache gibt jedoch auch einen weiteren Hinweis darauf, dass bei Quecksilberkoordinationsverbindungen Gleichgewichte zwischen koordiniertem und nicht koordiniertem Liganden bestehen, so wie dies durch die NMR-Experimente in Kapitel 4.1.2 (Schema 4.12) bereits beobachtet wur-

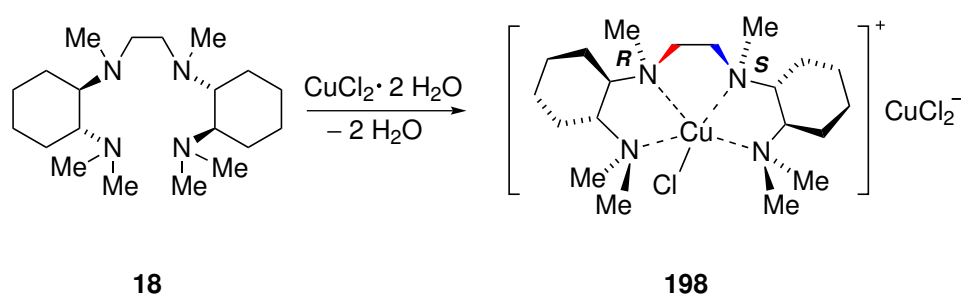


Schema 4.14: Koordination von Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) an HgBr_2 .

de. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in der Koordinationsverbindung mit Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) und CoCl_2 ein Gemisch aus Komplexen mit (*R,R*)- und (*S,S*)-Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren gebildet wird, während mit HgBr_2 zwar eine selektive Konfigurationseinstellung beobachtet wird, jedoch ein Gemisch aus zwei verschiedenen Komplexen erhalten wird (Schema 4.14).

Koordination von Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) an Kupfersalze

Auch die Koordination von Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) an Kupfersalze war erfolgreich und führte zu Koordinationsverbindungen mit besonders interessanter Geometrie. Die Reaktion des Liganden **18** mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ergab nur in einem Ansatz Kristalle, welche der Verbindung (*R,S*)- $[\text{Cu}\{\text{Bis}-(\textit{R,R})\text{-TMCDA}\}\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ (**198**) entsprachen (Schema 4.15).



Schema 4.15: Synthese der Verbindung (*R,S*)- $[\text{Cu}\{\text{Bis}-(\textit{R,R})\text{-TMCDA}\}\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ (**198**).

(*R,S*)- $[\text{Cu}\{\text{Bis}-(\textit{R,R})\text{-TMCDA}\}\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ (**198**) kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Verbindung **198** und ist in Abbildung (Abb. 4.35) dargestellt. Tabelle 4.18 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur, weitere Angaben sind im Ahang zu finden.

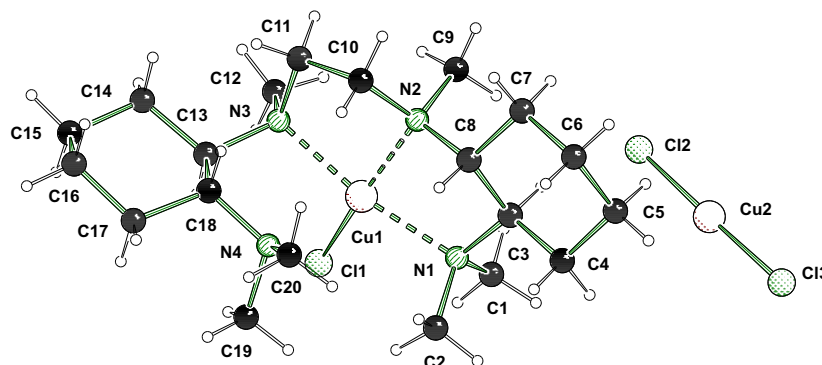


Abb. 4.35: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (R,S) -[Cu{Bis- (R,R) -TMCDACl}][CuCl₂] (**198**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Cu1 2.095(3), N2–Cu1 2.009(2), N3–Cu1 2.066(2), N4–Cu1 2.611(2), Cl1–Cu1 2.254(1), N1–Cu1–N2 84.18(9), N2–Cu1–N3 85.40(9), N3–Cu1–Cl1 94.86(6), Cl1–Cu1–N1 94.46(6), Cl2–Cu2–Cl3 178.77(4), Cl2–Cu2 2.098(9), Cl3–Cu2 2.099(1).

Während das Kation der Verbindung **198** ein Cu(II)-Zentrum enthält, ist das Anion eine Cu(I)-Verbindung. Das Vorhandensein von Cu(I) im Kupfer(II)-Ansatz ist bereits aus den Verbindungen (R,R) -[H{(R,R)-DiBDMCDA}][CuCl₂] (**186**) (Kapitel 4.1.2, Abbildung 4.18) und (S,S) -[({(R,R)-PTMCDA}CuCl)₂(μ -Cl)][CuCl₂] (**188**) (Kapitel 4.1.2, Abbildung 4.20) bekannt und vermutlich auf Verunreinigung der Ausgangssubstanz mit CuCl zurückzuführen.

Die Bindungslängen im Anion sind mit 2.098(9) Å (Cl2–Cu2) und 2.099(1) Å (Cl3–Cu2) den Bindungslängen desselben Anions in der Verbindung **186** mit dem Liganden (R,R) -DiBDMCDA (**121**) sehr ähnlich und damit etwas länger als im Anion der Verbindung **188** mit dem Liganden (R,R) -PTMCDA (**119**). Auch der Bindungswinkel Cl2–Cu2–Cl3 beschreibt mit 178.77(4)° genau wie in den zuvor besprochenen Verbindungen ein nahezu lineares Molekül.

Im Kation ist die Umgebung des Kupferzentrums am ehesten mit einer verzerrt tetragonalen Pyramide zu beschreiben. Drei Stickstoffzentren bilden mit dem Chloridrest eine nahezu planare Ebene. Die Summe der Winkel zwischen diesen Liganden beträgt 358.9° [Die Bindungswinkel betragen 84.18(9) Å (N1–Cu1–N2), 85.40(9) Å (N2–Cu1–N3), 94.86(6) Å (N3–Cu–Cl1) und 94.46(6) Å (Cl1–Cu1–N1)]. Die entsprechenden Bindungslängen betragen 2.095(3) Å (N1–Cu1), 2.009(2) Å (N2–Cu1), 2.066(2) Å (N3–Cu1) sowie 2.254(1) Å (Cl1–Cu1). Die nahezu planare Ebene wird durch die Koordination

des vierten, endständigen Stickstoffzentrums N4 überkappt. Diese koordinative Bindung ist mit 2.611(2) Å deutlich länger als die anderen N–Cu-Bindungen und schirmt das Molekül von oben ab. Die untere Seite des Komplexes ist jedoch offen und würde die Koordination eines weiteren Liganden zulassen. Diese Anordnung ist optimal für einen Katalysator, da nur eine Stelle am chiralen Komplex für die Koordination eines Reagenzes frei ist.

In ähnlicher Weise koordiniert der Ligand **18** an CuI. Abbildung 4.36 zeigt die Molekülstruktur der resultierenden Verbindung (*R,R*)-[Cu{Bis-(*R,R*)-TMCDA}]I (**199**) im Kristall. Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Komplex **199** auch zwei Äquivalente Dichlormethan. Tabelle 4.18 enthält nähere Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse, weitere Angaben sind im Anhang zu finden.

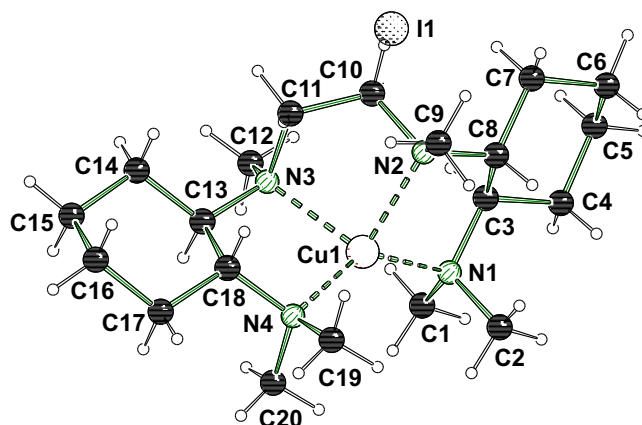


Abb. 4.36: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*R,R*)-[Cu{Bis-(*R,R*)-TMCDA}]I (**199**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungswinkel [°] und -längen [Å]: N1–Cu1–N3 127.41(5), N3–Cu1–N4 86.36(6), N4–Cu1–N1 135.25(6), N1–Cu1–N2 86.08(5), N2–Cu1 2.164(1) .

In der Molekülstruktur der Verbindung (*R,R*)-[Cu{Bis-(*R,R*)-TMCDA}]I (**199**) im Kristall ist das Kupferzentrum des Kations verzerrt trigonal pyramidal umgeben. So bilden drei Stickstoffzentren (N1, N3 und N4) mit dem Kupferzentrum beinahe eine Ebene. Die entsprechende Winkelsumme beträgt 349° [Die Winkel betragen für N1–Cu1–N3 127.41(5)°, für N3–Cu1–N4 86.36(6)° und für N4–Cu1–N1 135.25(6)°]. Genau wie in Verbindung (*R,S*)-[Cu{Bis-(*R,R*)-TMCDA}]Cl][CuCl₂] (**198**) überkappt das vierte Stickstoffzentrum diese Ebene. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der abschirmenden Gruppe jedoch nicht um eine der endständigen NMe₂-Gruppen sondern um eines der beiden (*R*)-konfigurierten stereogenen Stickstoffzentren. Die entsprechende Bindung N2–Cu1

ist mit 2.164(1) Å zwar die längste Bindung zwischen Ligand und Kupferzentrum, jedoch ist der Unterschied zu den anderen koordinativen Bindungen nicht so ausgeprägt wie in der Verbindung (R,S) -[Cu{Bis- (R,R) -TMCDA}Cl][CuCl₂] (**198**). Der Winkel N1–Cu1–N2 zeigt mit 86.08(5)° auch eine deutliche Abweichung von der idealen trigonalen Pyramide. Jedoch ist die Geometrie des Komplexes (R,R) -[Cu{Bis- (R,R) -TMCDA}I] (**199**) genau wie die der zuvor beschriebenen Kupferverbindung ideal für eine Verwendung der Koordinationsverbindung als Katalysator. Dazu müssten idealerweise alle Moleküle des Kristallisationsansatzes (R,R) -Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren aufweisen. Ob dies der Fall ist, konnte aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der Verbindung nicht geklärt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei den Verbindungen $(R,R/S,S)$ -[Co{Bis- (R,R) -TMCDA}Cl₂] (**195**) und (R,S) -[Cu{Bis- (R,R) -TMCDA}Cl][CuCl₂] (**198**) keine selektive Konfigurationseinstellung erfolgte. Mit HgBr₂ konnten zwei verschiedene Komplexe erhalten werden, während mit CuI ein Kristall mit einer spezifischen Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum gemessen wurde, jedoch nicht festgestellt werden konnte, ob im ganzen Produktansatz nur diese Verbindung gebildet wurde. Demnach brachte die Untersuchung der Koordinationsverbindungen mit Bis- (R,R) -TMCDA (**18**) keine neuen Erkenntnisse zur selektiven Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren durch Koordination. Es wurden jedoch Komplexe mit sehr interessanten Geometrien erhalten. Besonders die Kupferkomplexe sind im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als Katalysator beachtenswert, da in diesen chiralen Verbindungen nur eine freie Stelle für die Koordination eines Reagenzes bleibt.

Tabelle 4.16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung (R,R/S,S)-[Co{Bis-(R,R)-TMCDA}Cl₂] (**195**).

Strukturbezeichnung	195
Summenformel	C ₂₀ H ₄₂ Cl ₂ CoN ₄
Formelmasse [g/mol]	468.41
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2
Zelldimension [Å,°]	a = 23.185(3) b = 7.7393(4) c = 17.086(5) β = 132.368(2)
Zellvolumen [Å ³]	2265.1(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.374
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.007
F(000)	1004
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.38 bis 27.00
Indexbereich	$-29 \leq h \leq 29$ $-9 \leq k \leq 9$ $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl gemessener Reflexe	13255
Unabhängige Reflexe	4820 [$R_{int} = 0.0364$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	4820 / 1 / 251
Goodness-of-fit an F ²	1.009
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0277$ $wR2 = 0.0413$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0359$ $wR2 = 0.0418$
Absoluter Strukturparameter	-0.023(9)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.509 und -0.367

Tabelle 4.17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (S,S)-[Hg{Bis-(R,R)-TMCDA}Br₂] (**196**) und (S,S)-[Hg{Bis-(R,R)-TMCDA- κ^3 N,N',N''}Br₂] (**197**).

Strukturbezeichnung	196	196 + 197
Summenformel	C ₂₀ H ₄₂ Br ₂ HgN ₄	C ₄₇ H ₉₂ Br ₄ Hg ₂ N ₈
Formelmass [g/mol]	698.99	1490.11
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2	P1
Zelldimension [Å,°]	a = 15.047(2) b = 8.0675(6) c = 11.4904(16) β = 117.849(19)	a = 8.2789(3) b = 13.2086(5) c = 13.4264(5) α = 107.893(4) β = 97.115(3) γ = 91.910(3)
Zellvolumen [Å ³]	1233.3(3)	1382.47(9)
Formeleinheiten pro Zelle	2	1
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.882	1.790
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	9.492	8.474
F(000)	680	730
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.30 x 0.10	0.40 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2 θ [°]	2.77 bis 26.99	2.49 bis 27.00
Indexbereich	-18 \leq h \leq 16 -10 \leq k \leq 10 -10 \leq l \leq 14	-10 \leq h \leq 10 -16 \leq k \leq 16 -17 \leq l \leq 17
Anzahl gemessener Reflexe	4825	17693
Unabhängige Reflexe	2629 [R _{int} = 0.0441]	11314 [R _{int} = 0.0357]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2629 / 1 / 126	11314 / 3 / 563
Goodness-of-fit an F ²	1.018	1.004
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0411 wR2 = 0.0764	R1 = 0.0675 wR2 = 0.1492
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0465 wR2 = 0.0774	R1 = 0.0803 wR2 = 0.1523
Absoluter Strukturparameter	0.016(14)	-0.001(13)
Restelektronendichte [e/Å ³]	2.754 und -1.568	2.902 und -0.886

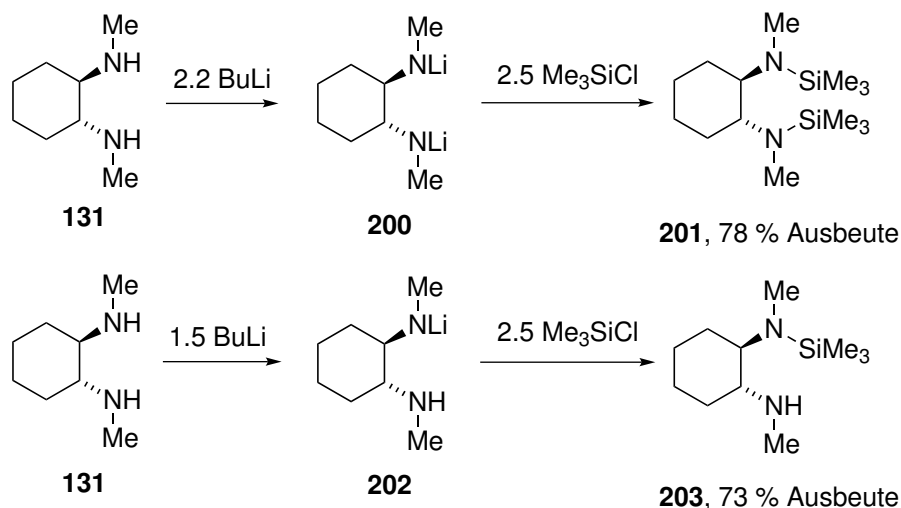
Tabelle 4.18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (R,S)-[Cu{Bis-(R,R)-TMCDA}Cl][CuCl₂] (**198**) und (R,R)-[Cu{Bis-(R,R)-TMCDA}]I (**199**).

Strukturbezeichnung	198	199
Summenformel	C ₂₀ H ₄₂ Cl ₃ Cu ₂ N ₄	C ₂₂ H ₄₆ Cl ₄ CuN ₄
Formelmass [g/mol]	572.01	698.87
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 7.5590(3) b = 11.9304(6) c = 28.0730(10)	a = 8.84960(10) b = 16.0067(2) c = 11.4603(2) β = 110.337(2)
Zellvolumen [Å ³]	2531.68(19)	1522.19(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.501	1.525
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	2.011	2.100
F(000)	1196	712
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20	0.20 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2 θ [°]	2.24 bis 26.00	2.28 bis 27.00
Indexbereich	-8 \leq h \leq 9 -12 \leq k \leq 14 -32 \leq l \leq 34	-11 \leq h \leq 11 -20 \leq k \leq 20 -14 \leq l \leq 14
Anzahl gemessener Reflexe	12069	69639
Unabhängige Reflexe	4934 [<i>R</i> _{int} = 0.0313]	6648 [<i>R</i> _{int} = 0.0287]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	4934 / 0 / 268	6648 / 1 / 295
Goodness-of-fit an F ²	1.010	1.040
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0282 <i>wR</i> 2 = 0.0329	<i>R</i> 1 = 0.0143 <i>wR</i> 2 = 0.0361
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0419 <i>wR</i> 2 = 0.0335	<i>R</i> 1 = 0.0148 <i>wR</i> 2 = 0.0362
Absoluter Strukturparameter	-0.017(8)	-0.006(6)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.519 und -0.400	0.284 und -0.360

4.1.4 Verbindungen mit schwach koordinierenden stereogenen

Stickstoffzentren: Koordination von Silazanen an Übergangsmetallhalogenide

Nachdem bereits gezeigt werden konnte, dass durch die Koordination von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten an Übergangsmetallverbindungen eine spezifische Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren ausgebildet werden kann, stellte sich die Frage, ob eine selektive Konfigurationseinstellung auch bei einer schwächeren Koordination möglich ist. Um dies herauszufinden musste zunächst ein vergleichbares, schwach koordinierendes (*R,R*)-TMCDA-Derivat dargestellt werden, beispielsweise ein Silazan. Die Einführung einer bereits in α -Position zum Stickstoffzentrum sterisch anspruchsvollen Gruppe könnte die selektive Konfigurationseinstellung am stereogenen Stickstoffzentrum begünstigen.

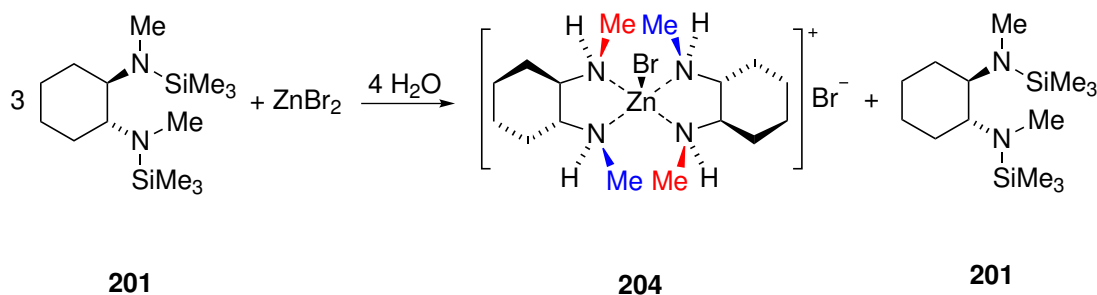


Schema 4.16: Synthese von Silazanliganden

Der Versuch, in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese, in der aus (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diamin (**60**) ein Silazan dargestellt wurde,^[155] das sekundäre Amin (*R,R*)-DMCDA (**131**) mit Triethylamin und Trimethylchlorsilan zum Silazan umzusetzen, blieb erfolglos. In der Literatur wird jedoch auch von der Synthese eines Silazans durch zweifache Deprotonierung des primären Diamins (*1R,2R*)-Cyclohexan-1,2-diamin (**60**) mit Butyllithium und anschließende Reaktion mit Trimethylchlorsilan berichtet.^[156] Bei dem Versuch, die analoge Reaktion mit dem Edukt (*R,R*)-DMCDA (**131**) durchzuführen, wurde über das zweifach lithiierte Zwischenprodukt **200** das gewünschte, hydrolyseempfindliche Produkt (*R,R*)-DISILAZAN (**201**) mit einer Ausbeute von 78 % erhalten. Ana-

log wurde mit einem Äquivalent Butyllithium über das einfach lithiierte Zwischenprodukt **202** die Verbindung (*R,R*)-MONOSILAZAN (**203**) mit 73 % Ausbeute rein dargestellt (Schema 4.16).

Als nächstes wurde das Koordinationsverhalten des Silazanliganden **201** bezüglich Übergangsmetallhalogeniden untersucht. Dass der Ligand sehr feuchtigkeitsempfindlich ist, wurde durch die Kristallisation mehrerer Hydrolyseprodukte, welche nach mehrmaligem Bearbeiten des Reaktionsgemisches oder langer Reaktionszeit gebildet wurden, verdeutlicht. So ergab ein Ansatz Kristalle, welche die Verbindung (*R,S,R',S'*)-[ZnBr{(*R,R*)-DMCDA}₂]Br (**204**) des vollständig hydrolysierten Liganden (*R,R*)-DMCDA (**131**) sowie ein Äquivalent des nicht koordinierten Silazanliganden und ein Äquivalent Dichlormethan enthielten (Schema 4.17).



Schema 4.17: Darstellung der Kristalle, welche die Verbindungen (*R,R*)-DISILAZAN (**201**) und (*R,S,R',S'*)-[ZnBr{(*R,R*)-DMCDA}₂]Br (**204**) enthalten.

Die Verbindungen **204** und **201** kristallisieren zusammen aus Dichlormethan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2*. Abbildung 4.37 zeigt die Struktur der Verbindungen im Kristall, Tabelle 4.19 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Die Verbindung (*R,S,R',S'*)-[ZnBr{(*R,R*)-DMCDA}₂]Br (**204**) weist eine quadratisch pyramidale Umgebung des Zinkzentrums auf, welches von zwei Äquivalenten des Liganden (*R,R*)-DMCDA (**131**) sowie einem Bromidrest umgeben ist. Die Zn–Br1-Bindung ist mit 2.401(1) Å erwartungsgemäß deutlich länger als die entsprechenden N–Zn-Bindungslängen [2.131(7) Å (N1–Zn), 2.161(7) Å (N2–Zn), 2.160(7) Å (N3–Zn) 2.171(7) Å]. Der zweite Bromidrest liegt im Kristall ungebunden vor. Die Bindungswinkel der Aminliganden mit dem Zinkzentrum betragen 80.9(2)° (N1–Zn–N2) und 79.91(19)° (N3–Zn–N4).

Besonders interessant für Vergleiche mit den im Folgenden erwähnten Koordinationsverbindungen sind die Bindungslängen zwischen den Stickstoffzentren und den Tri-

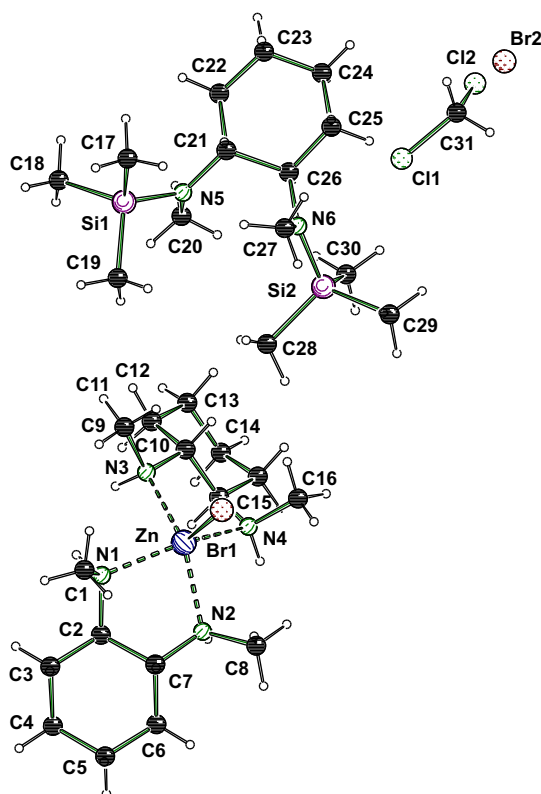


Abb. 4.37: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindungen (*R,S,R',S'*)-[ZnBr(*R,R*)-DMCDA]₂Br (**204**) und (*R,R*)-DISILAZAN (**201**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Zn 2.131(7), N2–Zn 2.161(7), N3–Zn 2.160(7), N4–Zn 2.171(7), Zn–Br1 2.401(1), N1–Zn–N2 80.9(2), N3–Zn–N4 79.91(19), N5–Si1 1.688(6), N6–Si2 1.722(7) Si1–N5–C21 126.0(5), C21–N5–C20 115.5(6), C30–N5–Si1 115.7(5), C26–N6–C27 117.2(7), C27–N5–Si2 116.9(6), Si2–N5–C26 125.9(6).

methylsilylgruppen im freien Liganden **201**. Diese betragen 1.688(6) Å (N5–Si1) und 1.722(7) Å (N6–Si2). Besonders auffällig ist auch die nahezu planare Anordnung der beiden Stickstoffzentren im Liganden mit Winkelsummen von 357.2° [126.0(5)° (Si–N5–C21), 115.5(6)° (C21–N5–C20) und 115.7(5)° (C20–N5–Si1)] beziehungsweise 360.0° [117.2(7)° (C26–N6–C27), 116.9(6) (C27–N5–Si1) und 125.9(6) (Si2–N5–C26)]. Diese planare Anordnung deutet darauf hin, dass sich das freie Elektronenpaar am Stickstoffzentrum in einem p- und nicht in einem sp³-Orbital befindet. Dies erschwert die Koordination des Liganden an ein Metallsalz.

Durch lange Lagerzeit beziehungsweise Abdekantieren und Einengen des Reaktionsansatzes konnten auch Kristalle der Koordinationsverbindungen des zur Hälfte hydro-

lysierten Liganden (*R,R*)-MONOSILAZAN (**203**) mit ZnBr_2 und CoCl_2 erhalten werden. Abbildung 4.38 zeigt die Verbindungen $(R_N, S_{N'})$ - $[\text{ZnBr}_2\{(R,R)\text{-MONOSILAZAN}\}]$ (**205**) und $(R_N, S_{N'})$ - $[\text{CoCl}_2\{(R,R)\text{-MONOSILAZAN}\}]$ (**206**) im Kristall, Tabelle 4.19 und Tabelle 4.20 enthalten nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

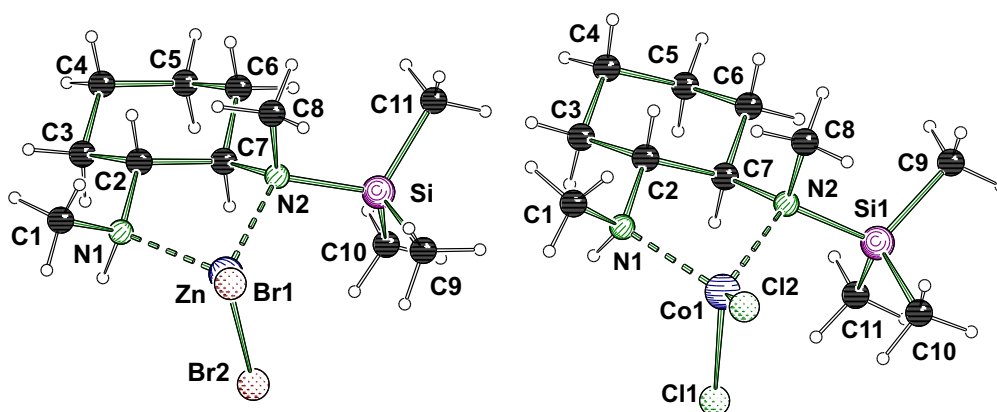


Abb. 4.38: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindungen $(R_N, S_{N'})$ - $[\text{ZnBr}_2\{(R,R)\text{-MONOSILAZAN}\}]$ (**205**) (links) und $(R_N, S_{N'})$ - $[\text{CoCl}_2\{(R,R)\text{-MONOSILAZAN}\}]$ (**206**) (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **205**: N2–Si2 1.819(4), N1–Zn1 2.069(5), N2–Zn1 2.078(4), Zn1–Br1 2.348(1), Zn1–Br2 2.346(1), N1–Zn1–N2 87.09(18), Br1–Zn1–Br2 119.27(4). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **206**: Si1–N2 1.802(2), N1–Co1 2.051(2), N2–Co1 2.085(2), Co1–Cl1 2.223(7), Co1–Cl2 2.235(1), N1–Co1–N2 86.80(8), Cl1–Co1–Cl2 118.19(3).

$(R_N, S_{N'})$ - $[\text{ZnBr}_2\{(R,R)\text{-MONOSILAZAN}\}]$ (**205**) kristallisiert aus Toluol und Dichlormethan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Äquivalent der Verbindung **205** sowie ein Äquivalent Toluol. $(R_N, S_{N'})$ - $[\text{CoCl}_2\{(R,R)\text{-MONOSILAZAN}\}]$ (**206**) kristallisiert ebenfalls aus Dichlormethan und Toluol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Auch hier enthält die asymmetrische Einheit neben einem Äquivalent der Verbindung **206** ein Toluolmolekül.

In beiden Molekülen weist das Metallzentrum eine nahezu tetraedrische Umgebung auf. Wie erwartet ist die koordinative Bindung der Trimethylsilyl-substituierten Gruppe stets länger [2.078(4) Å (N2–Zn1) in **205** und 2.085(2) Å (N2–Co1) in **206**] als die Bindung des sekundären Amins, welche 2.069(5) Å (N1–Zn1, **205**) beziehungsweise 2.051(2) Å (N1–Co1, **206**) beträgt. Durch die Koordination des Silazans an das Metall wird auch die Si–N-Bindung geschwächt. Diese beträgt in der Zinkverbindung **205** 1.819(4) Å und in

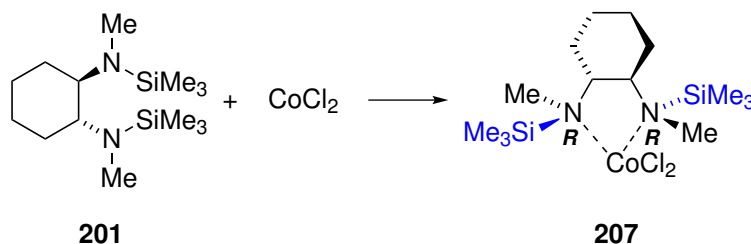
der Cobaltverbindung **206** 1.802(2) Å und ist somit in beiden Fällen länger als im freien Silazanliganden (Abb. 4.37). Die Metall-Halogenidbindungen betragen in der Zinkverbindung **205** 2.348(1) Å (Zn1–Br1) und 2.346(1) Å (Zn1–Br2) und in der Cobaltverbindung **206** 2.223(7) Å (Co1–Cl1) und 2.235(1) Å (Co1–Cl2). Die Bindungslängen sind damit vergleichbar zu den Längen in den entsprechenden Koordinationsverbindungen mit anderen (*R,R*)-TMCD-*A*-Derivaten. In beiden Verbindungen ist der N1–Metall–N2-Winkel durch die Ausbildung eines Fünfrings mit dem Chelatliganden klein [87.09(18)° in **205** und 86.80(8)° in **206**] während der Br1–Zn1–Br2-Winkel in **205** 119.27(4)° und der Cl1–Co1–Cl2-Winkel in **206** 118.19(3)° beträgt.

In den beiden Komplexen besitzt das stereogene Stickstoffzentrum jeweils (*R*)-Konfiguration am trimethylsilylsubstituierten Amin und (*S*)-Konfiguration am sekundären Amin. An beiden stereogenen Stickstoffzentren weicht der sterisch anspruchsvollere Rest demnach dem Cyclohexylring aus und befindet sich in pseudo-äquatorialer Position im durch die Koordination gebildeten Fünfring. Durch die aus der Koordination resultierenden langen Stickstoff-Silicium-Bindungen verringern sich sterische Wechselwirkungen. Dies sollte eine selektive Konfigurationseinstellung an den tertiären stereogenen Stickstoffzentren benachteiligen. Auf der anderen Seite sind die Trimethylsilylgruppen besonders sterisch anspruchsvoll. Diese Kombination führt in den untersuchten Kristallen zu einer unerwarteten selektiven Konfigurationseinstellung. Ob diese in allen Kristallen der Verbindungen zu finden ist konnte aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit nicht mittels Pulverdiffraktogramm untersucht werden.

Mit den Verbindungen (*R_N,S_{N'}*)-[ZnBr₂{(*R,R*)-MONOSILAZAN}] (**205**) und (*R_N,S_{N'}*)-[CoCl₂{(*R,R*)-MONOSILAZAN}] (**206**) wurden zwei Komplexe mit einem sogenannten hemilabilen Liganden dargestellt. Hemilabile Liganden zeichnen sich durch zwei verschiedene Koordinationsstellen aus, meistens mit einem weichen und einem harten Donor. Typische Beispiele sind Liganden mit einer Phosphan- und einer Amin- oder Etherfunktion. Die Koordination durch die schwächer gebundene funktionelle Gruppe kann in einer Reaktion aufgebrochen werden um eine Koordination durch ein Reagenz zuzulassen.^[157] Da (*R,R*)-MONOSILAZAN (**203**) eine starke und eine schwache Koordinationsstelle besitzt, könnte es auch als hemilabiler Ligand fungieren. Die Verbindungen **205** und **206** könnten demnach wertvolle Katalysatoren für die asymmetrische Synthese sein.

Neben den teilweise hydrolysierten Verbindungen **205** und **206** konnte jedoch auch die Koordinationsverbindung des Liganden (*R,R*)-DISILAZAN (**201**) mit CoCl₂ gezielt

und wiederholt synthetisiert werden (Schema 4.18). Die asymmetrische Einheit der blauen Plättchen enthält ein Molekül der Verbindung (R,R) -[Co{(R,R)-DISILAZAN}Cl₂] (**207**) welches in Abbildung 4.39 dargestellt ist. Tabelle 4.20 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.18: Synthese von (R,R) -[Co{(R,R)-DISILAZAN}Cl₂] (**207**)

Die Molekülstruktur der Verbindung (R,R) -[Co{(R,R)-DISILAZAN}Cl₂] (**207**) im Kristall weist im Wesentlichen eine ähnliche Geometrie wie die Verbindung $(R_N,S_{N'})$ -[CoCl₂{(R,R)-MONOSILAZAN}] (**206**) auf. Die Cobalt-Chlor-Bindungen sind mit 2.227(1) Å (Co1–Cl1) und 2.231(1) Å (Co1–Cl2) vergleichbar, N1–Co1–N2 ist mit 88.21(8)° etwas größer, während Cl1–Co1–Cl2 mit 110.58(3)° deutlich kleiner als in Verbindung **206** ist. Genau wie am tertiären Stickstoffzentrum der Verbindung **206** sind die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen des Silazanrestes und dem Cobaltzentrum mit 2.086(2) Å und 2.107(2) Å länger als in der Verbindung [CoCl₂{(R,R)-TMCDA}] (**161**). Dies deutet auf eine schwache Koordination hin. Die Stickstoff-Silicium-Bindungslängen sind mit 1.793(2) Å und 1.795(2) Å größer als im freien Liganden und ähnlich wie im Komplex **206**.

Die beiden stereogenen Stickstoffzentren weisen (*R*)-Koordination auf. Wie in den zuvor besprochenen (*R,R*)-TMCDA-Derivaten weicht die sterisch anspruchsvolle Trimethylsilylgruppe dem Cyclohexytring aus und befindet sich in pseudo-äquatorialer Position im durch die Koordination gebildeten Fünfring. Auch wenn von der stark hydrolyseempfindlichen Verbindung **201** kein Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden konnte, weisen doch die drei soeben vorgestellten Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-MONOSILAZAN (**203**) und (*R,R*)-DISILAZAN (**201**) darauf hin, dass die Stärke der koordinativen Bindung keinen Einfluss auf die Selektivität der Konfigurationseinstellung hat.

Besonders bemerkenswert ist auch, dass es gelang, die Verbindung (R,R) -[Co{(R,R)-DISILAZAN}Cl₂] (**207**) gezielt zu synthetisieren. Eine umfangreiche Literaturrecherche

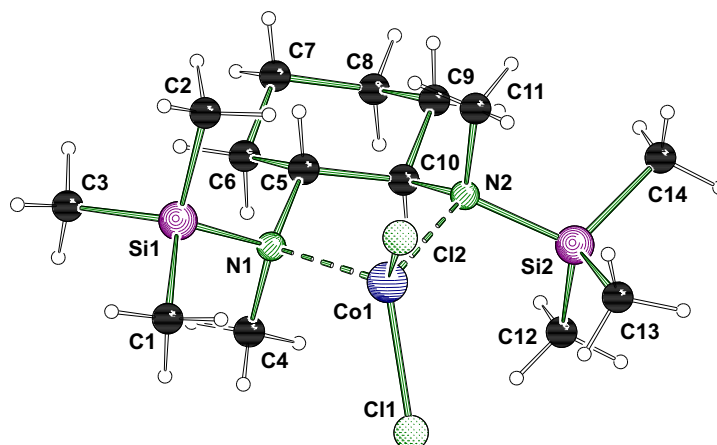


Abb. 4.39: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **207** im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Si2 1.793(2), N2–Si2 1.795(2), N1–Co1 2.086(2), N2–Co1 2.107(2), N1–Co1 2.086(2), N2–Co1 2.107(2), Co1–Cl1 2.227(1), Co1–Cl2 2.231(1), N1–Co1–N2 88.32(8), Cl1–Co1–Cl2 110.58(3).

ergab, dass zwar viele Koordinationsverbindungen mit einer oder mehreren Silazaneinheiten bekannt sind, der Ligand jedoch üblicherweise durch weitere funktionelle Gruppen an das Metallzentrum koordiniert oder gebunden ist. Mit reinen Silazanliganden, welche nur durch die Silazaneinheit an das Metallzentrum koordinieren, sind jedoch nur wenige Einkristallröntgenstrukturanalysen von Verbindungen mit dem Liganden Hexamethyldisilazan (**208**) bekannt, welcher an Zink-, Aluminium- und Galliumverbindungen koordiniert (**209**, **210**, **211**, **212**, **213**, Abb. 4.40).^[158–162]

Es wurden bei der Literaturrecherche keine Einkristallröntgenstrukturanalysen von Molekülen gefunden, in denen der Ligand lediglich über die Koordination einer "tertiären Silazangruppe", (mit einem Amin, welches neben der Silylgruppe noch zwei Einfachbindungen zu Alkylgruppen ausbildet) an ein Metallzentrum bindet. Die Verbindung (*R,R*)-[Co{(*R,R*)-DISILAZAN}Cl₂] (**207**) scheint die erste Verbindung dieser Art zu sein, von der eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden konnte. Möglicherweise konnte die Darstellung dieser Verbindung nur erreicht werden, weil es sich um einen Chelatliganden handelt, der nicht nur eine sondern zwei der schwachen Koordinationsstellen besitzt.

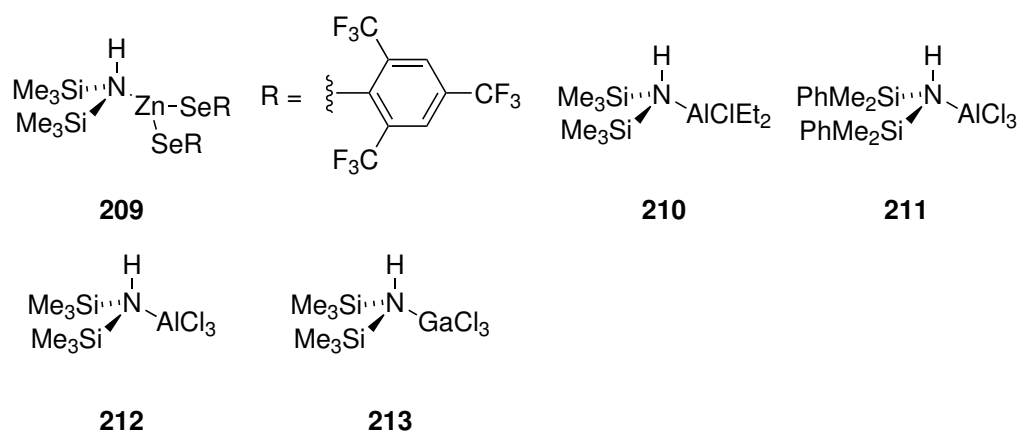


Abb. 4.40: Literaturbekannte
zan (208).^[158-162]

Koordinationsverbindungen mit Hexamethyldisila-

Tabelle 4.19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (R,S,R',S') -[ZnBr{(R,R)-DMCDA}₂]Br (**204**) und (R,R) -DISILAZAN (**201**) sowie $(R_N,S_{N'})$ -[ZnBr₂{(R,R)-MONOSILAZAN}] (**205**).

Strukturbezeichnung	204 und 201	205
Summenformel	C ₃₁ H ₇₂ Br ₂ Cl ₂ N ₆ Si ₂ Zn	C ₁₈ H ₃₄ Br ₂ N ₂ SiZn
Formelmasse [g/mol]	881.22	531.75
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 24.761(5) b = 11.6876(17) c = 16.781(4) β = 113.59(3)	a = 8.2727(7) b = 10.159(3) c = 27.626(3)
Zellvolumen [Å ³]	4450.4(16)	2321.7(7)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.315	1.521
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	2.549	4.555
F(000)	1848	1080
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.10 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2 θ[°]	2.16 bis 25.00	2.14 bis 24.99
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 29 -13 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 19	-5 ≤ h ≤ 9 -12 ≤ k ≤ 12 -32 ≤ l ≤ 32
Anzahl gemessener Reflexe	23351	10293
Unabhängige Reflexe	7845 [R _{int} = 0.1134]	3997 [R _{int} = 0.0639]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	7845 / 1 / 404	3997 / 0 / 227
Goodness-of-fit an F ²	0.553	0.915
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0366 wR2 = 0.0391	R1 = 0.0412 wR2 = 0.0411
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1529 wR2 = 0.0455	R1 = 0.0734 wR2 = 0.0431
Absoluter Strukturparameter	-0.004(9)	0.044(12)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.345 und -0.281	0.722 und -0.462

Tabelle 4.20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen ($R_N, S_{N'}$)-[CoCl₂{(R,R)-MONOSILAZAN}] (**206**) und (R,R)-[Co{(R,R)-DISILAZAN}Cl₂] (**207**).

Strukturbezeichnung	206	207
Summenformel	C ₁₈ H ₃₄ Cl ₂ CoN ₂ Si	C ₁₄ H ₃₄ Cl ₂ CoN ₂ Si ₂
Formelmasse [g/mol]	436.39	416.44
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å]	a = 7.9537(4) b = 10.1213(5) c = 27.6757(12)	a = 7.6909(3) b = 14.9056(6) c = 18.5909(7)
Zellvolumen [Å ³]	2227.94(18)	2131.21(14)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.301	1.298
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.067	1.165
F(000)	924	884
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.10 x 0.10	0.40 x 0.40 x 0.01
Messbereich 2 θ[°]	2.14 bis 27.00	2.19 bis 27.00
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -35 ≤ l ≤ 35	-9 ≤ h ≤ 9 -19 ≤ k ≤ 19 -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl gemessener Reflexe	49539	52183
Unabhängige Reflexe	4869 [R _{int} = 0.0872]	4644 [R _{int} = 0.0929]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	4869 / 0 / 227	4644 / 0 / 198
Goodness-of-fit an F ²	1.055	1.047
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0353 wR2 = 0.0358	R1 = 0.0350 wR2 = 0.0363
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0570 wR2 = 0.0369	R1 = 0.0626 wR2 = 0.0378
Absoluter Strukturparameter	0.020(11)	0.021(13)
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.030 und -0.403	0.730 und -0.385

4.2 Auf dem Weg zu neuen TMCDA-Derivaten mit stereogenem Stickstoffzentrum: Synthese und Koordinationsverhalten von *cis*-TMCDA (**158**) und *cis*-TMCDA-Derivaten

Nachdem gezeigt werden konnte, dass durch die Koordination von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten an Übergangsmetalle eine spezifische Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum ausgebildet werden kann, stellte sich die Frage, ob diese selektive Konfigurationseinstellung auch bei Derivaten der analogen *meso*-Verbindung, *cis*-TMCDA (**158**) möglich ist. Bei der Verbindung **158** handelt es sich um einen achiralen Liganden, da das Molekül eine Spiegelebene aufweist (Abb. 4.41). Diese kann durch Derivatisierung jedoch aufgehoben werden und zu einem chiralen Liganden mit stereogenem Stickstoffzentrum führen.

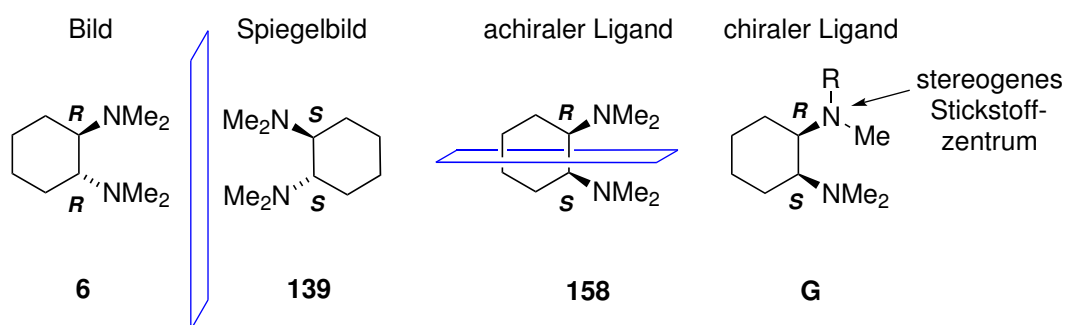
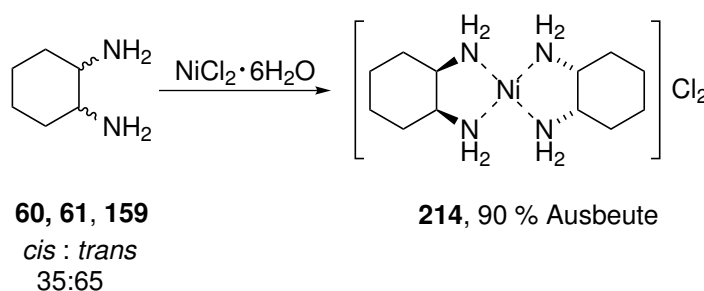


Abb. 4.41: Achirales *cis*-TMCDA (**158**) und chirales *cis*-TMCDA-Derivat des Typs **G**.

Als Diastereomer von (*R,R*)-TMCDA (**6**) kann *cis*-TMCDA (**158**) als Chelatligand eingesetzt werden. Die Tatsache, dass *cis*-TMCDA (**158**) nicht flach sondern zu einer Seite abgeknickt ist, könnte jedoch zu verbesserten Eigenschaften gegenüber Komplexen mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) führen. Daher bestand ein Ziel der vorliegenden Arbeit darin, zunächst eine Synthesemethode für den Liganden *cis*-TMCDA (**158**) zu etablieren. Anschließend sollte das Koordinationsverhalten des achiralen Liganden mit dem des Isomers (*R,R*)-TMCDA (**6**) verglichen werden. Ob die Synthese von *cis*-TMCDA-Derivaten des Typs **G** mittels α -Lithiierung möglich ist und ob durch Racematspaltung ein chirales Derivat mit stereogenem Stickstoffzentrum erhalten werden kann, sollte im Anschluss untersucht werden.

4.2.1 Synthese von *cis*-TMCDA (158)

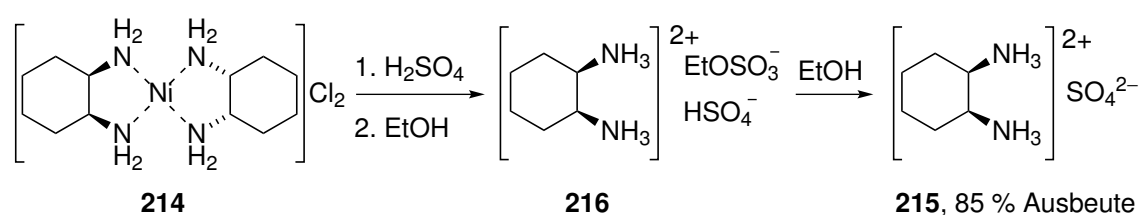
Die Synthese von *cis*-TMCDA (**158**) wurde basierend auf einer Veröffentlichung von SAITO und KIDANI realisiert.^[163] Dazu wurde zunächst *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**) aus einem Gemisch aller drei Isomere selektiv mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Bis(*cis*-cyclohexan-1,2-diamin)nickel(II)chlorid (**214**) ausgefällt (Schema 4.19). Das genaue Verhältnis der Reagenzien wurden gegenüber vorherigen Publikationen^[163,164] etwas geändert und die Reaktionszeit auf eine Stunde verkürzt.^[165] Kombiniert mit besonders sorgfältigem Waschen des Feststoffes **214** auf einem sehr großen Büchnertrichter und Temperaturen unter 25°C führte dies zu einem Diastereomerenverhältnis von über 99 % im Folgeprodukt *cis*-TMCDA (**158**) [im Gegensatz zu 96-98 % d.r. bei anderen Reaktionsbedingungen oder im gekauften *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**)] (Schema 4.19). Die Ausbeute von Bis(*cis*-cyclohexan-1,2-diamin)nickel(II)chlorid (**214**) betrug 90 % bezüglich der im Isomergemisch enthaltenen *meso*-Verbindung.^[165] Durch Umkristallisieren mit Wasser wurden Kristalle des Produktes **214** erhalten deren Struktur den bereits veröffentlichten Kristallstrukturen entsprach.^[164,166]



Schema 4.19: Selektives Ausfällen von Bis(*cis*-cyclohexan-1,2-diamin)nickel(II)chlorid (**214**).^[163,165]

Zum Freisetzen des Liganden aus der Koordinationsverbindung beschreibt die Originalliteratur das Protonieren mittels Schwefelsäure, wobei das entsprechende Sulfat-salz *cis*-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**) nach Einengen der Säurelösung und Zugabe von Ethanol ausfällt.^[163] In der Praxis erwies sich dieser Reaktionsschritt als sehr aufwendig. Das Einengen der wässrigen Lösung war zeitintensiv und durch Zugabe von Ethanol wurde das gewünschte Salz *cis*-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**) mit nur mäßiger Ausbeute und Verunreinigung durch $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, erkennbar an der Grünfärbung des weißen Feststoffes, erhalten. Die Verunreinigung durch das Nickelsalz führte zu einer erschwerten Aufarbeitung in den folgenden Reaktionsschritten.

Es konnte jedoch ein optimiertes Verfahren entwickelt werden, bei dem das Salz **214** in einer genau abgestimmten Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst wurde und anschließend eine genau abgestimmte Menge Ethanol zügig zugegeben wurde, woraufhin eine kochende klare grüne Lösung entstand, aus der über Nacht farblose Kristalle der Verbindung $[cis\text{-Cyclohexan-1,2-diammonium}][\text{HSO}_4][\text{EtOSO}_3]$ (**216**) erhalten wurden. Diese hydrolyseempfindlichen Kristalle wurden filtriert und mit Ethanol gewaschen, woraufhin das Salz *cis*-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**) mit 85 % Ausbeute als weißer Feststoff ohne sichtbare Nickelverunreinigungen erhalten wurde (Schema 4.20).^[165]



Schema 4.20: Synthese von *cis*-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**) über das Intermediat $[cis\text{-Cyclohexan-1,2-diammonium}][\text{HSO}_4][\text{EtOSO}_3]$ (**216**).^[165]

Verbindung **216** kristallisiert aus Wasser und Ethanol im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül des Komplexes **216**, welches in Abbildung 4.42 zu sehen ist. Tabelle 4.21 enthält nähere Angaben zur Molekülstruktur im Kristall (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[165,167]

Das Kation der Verbindung **216** ist über mehrere Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Hydrogensulfat- und dem Schwefelsäureethylesteranion verknüpft. Innerhalb der asymmetrischen Einheit wird sowohl eine Wasserstoffbrückenbindung zum Hydrogensulfat [2.900(3) Å (N2–O4), 2.002(2) Å (H2b–O4), 168.92(17)° (N2–H2b–O4)] als auch zum Schwefelsäureethylesteranion [2.878(3) Å (N2–O6), 2.001(2) Å (H2a–O6), 161.54(16)° (N2–H2a–O6)] ausgebildet. Zwischen dem Kation und den benachbarten Hydrogensulfatanionen bestehen weitere Wasserstoffbrückenbindungen: N2–H2c–O3_i [N2–O3_i 2.880(4) Å, H2c–O3_i 1.998(3) Å, N2–H2c–O3_i 162.95(17)°, Symmetrieoperation $-x+1, y+1/2, -z$], N1–H1a–O2_{ii} [2.870(3) Å (N1–O2_{ii}), 2.021(2) Å (H1a–O2_{ii}) 154.65(17)° (N1–H1a–O2_{ii}), Symmetrieoperation $x+1, y, z$] und N1–H1c–O2_{iii} [2.829(3) Å (N1–O2_{iii}), 1.969(2) Å (H1c–O2_{iii}) 156.84(15)° (N1–H1c–O2_{iii}), Symmetrieoperation $-x+1, y-1/2, -z$]. Zwischen den beiden Anionen besteht ebenfalls eine Wasserstoffbrückenbindung [2.598(3) Å (O1–O7_{iv}), 1.803(35) Å (H1–O7_{iv}) 170.7(36)° (O1–H1–O7_{iv})],

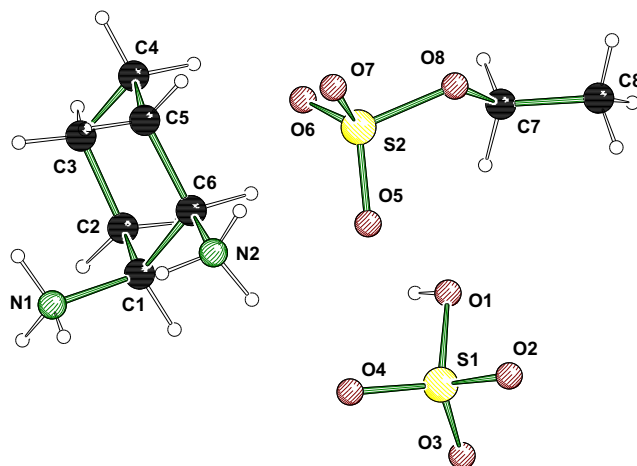


Abb. 4.42: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung [*cis*-Cyclohexan-1,2-diammonium][HSO₄][EtOSO₃] (**216**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]).^[165,167] Ausgewählte Abstände, Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N2–O4 2.900(3), H2b–O4 2.002(2), N2–H2b–O4 168.92(17), N2–O6 2.878(3), H2a–O6 2.001(2), N2–H2a–O6 161.54(16), N2–O3_i 2.880(4), H2c–O3_i 1.998(3), N2–H2c–O3_i 162.95(17) (Symmetrieoperation $-x+1, y+1/2, -z$), N1–O2_{ii} 2.870(3), H1a–O2_{ii} 2.021(2), N1–H1a–O2_{ii} 154.65(17) (Symmetrieoperation $x+1, y, z$), N1–O2_{iii} 2.829(3), H1c–O2_{iii} 1.969(2), N1–H1c–O2_{iii} 156.84(15) (Symmetrieoperation $-x+1, y-1/2, -z$), O1–O7_{iv} 2.598(3), H1–O7_{iv} 1.803(35), O1–H1–O7_{iv} 170.7(36) (Symmetrieoperation $-x, y-1, z$).

Symmetrieoperation $-x, y-1, z$].

Von Verbindung **215** konnten, wie in der Literatur beschrieben^[168], durch Umkristallisieren aus Wasser ebenfalls Kristalle erhalten werden, welche im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Pn kristallisieren. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül des Salzes, welches in Abbildung 4.43 dargestellt ist. Tabelle 4.21 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Auch in der Molekülstruktur der Verbindung **215** im Kristall sind zwischen Kation und Anion zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Während innerhalb der asymmetrischen Einheit nur eine Wasserstoffbrückenbindung besteht [2.800(2) Å (N1–O2), 2.000(22) Å (H1a–O2), 158.85(198)° (N1–H1a–O2)], bilden das Stickstoffzentrum N1 [2.807(2) Å (N1–O3_i), 1.889(18) Å (H1c–O3_i), 172.6(18)° (N1–H1c–O3_i), Symmetrieoperation $x-1, y, z$; 2.801(2) Å (N1–O3_{ii}), 1.921(21) Å (H1b–O3_{ii}), 170.9(20)° (N1–H1b–O3_{ii}, Symmetrieoperation $x-1/2, -y+1, z+1/2$] und das Stickstoffzentrum N2 [2.765(2) Å (N2–O1_{iii}), 1.884(20) Å (H2e–O1_{iii}), 159.0(20)° (N2–H2e–O1_{iii}), Symme-

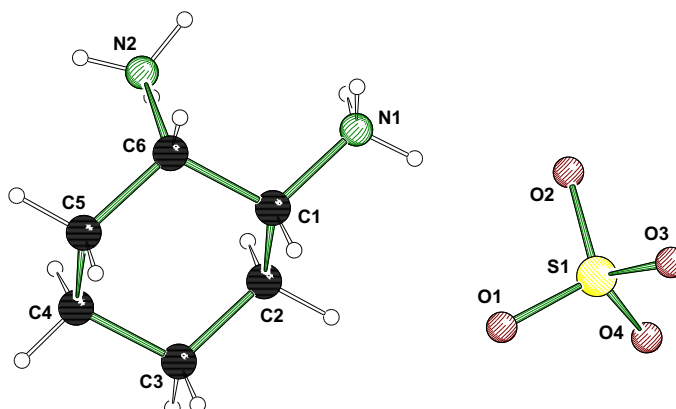
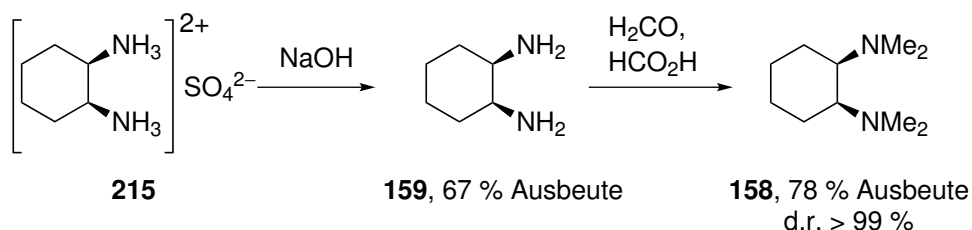


Abb. 4.43: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung *cis*-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]).^[165] Ausgewählte Abstände, Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–O2 2.800(2), H1a–O2 2.000(22), N1–H1a–O2 158.9(20), N1–O3_{*i*} 2.807(2), H1b–O3_{*i*} 1.889(18), N1–H1b–O3_{*i*} 172.6(18) (Symmetrieoperation $x-1, y, z$), N1–O3_{*ii*} 2.801(2), H1b–O3_{*ii*} 1.921(21), N1–H1b–O3_{*ii*} 170.9(20) (Symmetrieoperation $x-1/2, -y+1, z+1/2$), N2–O1_{*iii*} 2.765(2), H2e–O1_{*iii*} 1.884(20), N2–H2e–O1_{*iii*} 159.0(20) (Symmetrieoperation $x-1, y, z+1$), N2–O4_{*iii*} 2.769(2), H2d–O4_{*iii*} 1.956(25), N2–H2d–O4_{*iii*} 169.3(23) (Symmetrieoperation $x-1, y, z+1$), N2–O2_{*ii*} 2.802(2), H2c–O2_{*ii*} 1.946(24), N2–H2c–O2_{*ii*} 164.4(22) (Symmetrieoperation $x-1/2, -y+1, z+1/2$).

trieoperation $x-1, y, z+1$); 2.769(2) Å (N2–O4_{*iii*}), 1.956(25) Å (H2d–O4_{*iii*}), 169.3(23)° (N2–H2d–O4_{*iii*}), Symmetrieoperation $x-1, y, z+1$; 2.802(2) Å (N2–O2_{*ii*}), 1.946(24) Å (H2c–O2_{*ii*}), 164.4(22)° (N2–H2c–O2_{*ii*}), Symmetrieoperation $x-1/2, -y+1, z+1/2$] Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Anionen aus.

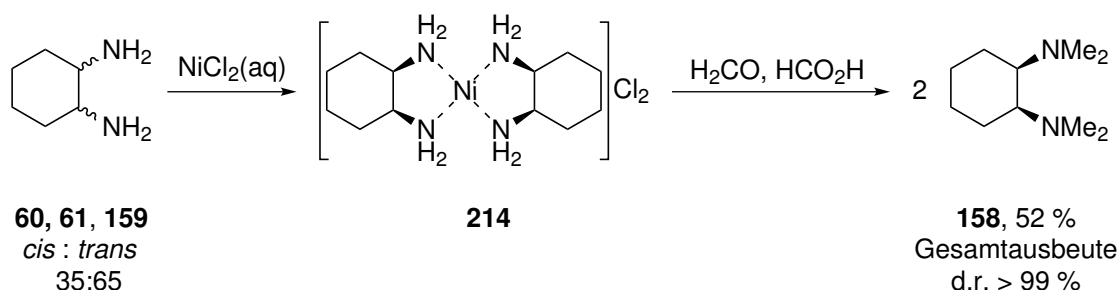
Um das Sulfatsalz **215** erfolgreich zu *cis*-TMCDA (**158**) umzusetzen, wurde es zunächst mit Natronlauge deprotoniert. Das mit 67 % Ausbeute erhaltene, luftempfindliche *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**) kann als Ausgangssubstanz für die Synthese zahlreicher Derivate eingesetzt werden. Mit Formaldehyd und Ameisensäure konnte in einer Eschweiler-Clarke-Reaktion^[76,77] das gewünschte tertiäre Amin *cis*-TMCDA (**158**) mit 78 % Ausbeute diastereomerenrein erhalten werden (Schema 5.1).^[165]

Die soeben vorgestellte Synthese von *cis*-TMCDA (**158**) ist besonders nützlich, wenn das primäre Amin *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**) diastereomerenrein dargestellt werden soll. Soll allerdings das tertiäre Amin **158** synthetisiert werden, so bietet sich die direkte Umsetzung des Nickelsalzes **214** mit Ameisensäure und Formaldehyd in einer Eschweiler-Clarke-Reaktion an. Die Gesamtausbeute ist mit 52 % höher als in der zu-



Schema 4.21: Synthese von *cis*-TMCDA (**158**) aus dem Salz **215**.^[165]

vor genannten, fünfstufigen Synthese (40 %) während der Aufwand deutlich geringer ist (Schema 4.22).^[165]



Schema 4.22: Direktsynthese von *cis*-TMCDA (**158**) aus Bis(*cis*-cyclohexan-1,2-diamin)nickel(II)chlorid (**214**).^[165]

Es konnten zwei Syntheserouten für diastereomerenreines *cis*-TMCDA (**158**) optimiert werden. Beide gehen von dem bereits in Kapitel 1.2 erwähnten, kostengünstigen Isomerenmisch aus. Durch die Kristallisation des Intermediates **216** wurde die Ausbeute erhöht und die Aufarbeitung der darauffolgenden Reaktionsschritte vereinfacht. Diese Darstellung eröffnet zusätzlich den Zugang zu diastereomerenreinem *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**), welches in dieser Reinheit nicht käuflich erwerbbar ist. Die zweite Synthesemethode führte mit wenig Aufwand zu *cis*-TMCDA (**158**). So ist die Darstellung des tertiären Diamins in größerem Maßstab möglich.

Tabelle 4.21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen und [cis-Cyclohexan-1,2-diammonium][HSO₄][EtOSO₃] (**216**) und cis-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**).

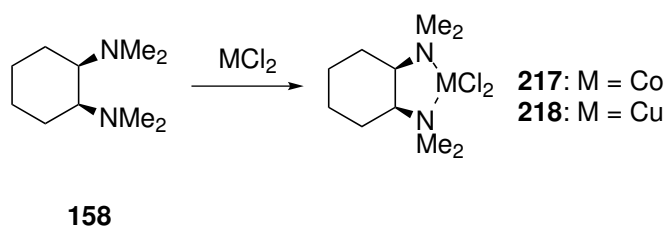
Strukturbezeichnung	216	215
Summenformel	C ₈ H ₂₂ N ₂ O ₈ S ₂	C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₄ S
Formelmasse [g/mol]	338.40	212.27
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> n
Zelldimension [Å, °]	a = 9.5011(7) b = 7.6370(4) c = 11.0521(10) β = 113.816(11)	a = 6.4255(3) b = 11.0260(5) c = 6.6327(3) β = 100.484(4)
Zellvolumen [Å ³]	733.65(10)	462.07(4)
Formeleinheiten pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.532	1.526
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	0.400	0.338
F(000)	360	228
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.30 x 0.30	0.40 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2 θ [°]	2.34 bis 26.99	3.63 bis 26.99
Indexbereich	-11 \leq h \leq 12 -9 \leq k \leq 9 -13 \leq l \leq 12	-8 \leq h \leq 8 -13 \leq k \leq 13 -8 \leq l \leq 8
Anzahl gemessener Reflexe	5484	5939
Unabhängige Reflexe	3152 [<i>R</i> _{int} = 0.0379]	1996 [<i>R</i> _{int} = 0.0256]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3152 / 1 / 218	1996 / 2 / 142
Goodness-of-fit an F ²	1.027	1.010
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0397 <i>wR</i> 2 = 0.0613	<i>R</i> 1 = 0.0262 <i>wR</i> 2 = 0.0628
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0533 <i>wR</i> 2 = 0.0632	<i>R</i> 1 = 0.0274 <i>wR</i> 2 = 0.0631
Absoluter Strukturparameter	0.00(7)	0.01(5)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.317 und -0.376	0.195 und -0.411

4.2.2 Verbindungen ohne stereogenes Stickstoffzentrum: Koordination von *cis*-TMCD A (158) an Übergangsmetalle

Nach erfolgreich optimierter Synthese von *cis*-TMCD A (158) wurde das Koordinationsverhalten des achiralen Liganden gegenüber Übergangsmetallen untersucht. Dabei wurden die für die Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCD A (6) optimierten Synthesemethoden eingesetzt (Kapitel 4.1.1). So wurden Komplexe mit CuCl_2 , CoCl_2 , CuI , HgBr_2 , PdCl_2 , Et_2Zn , ZnBr_2 und ZnCl_2 erhalten.

Koordinationsverbindungen mit CoCl_2 , CuCl_2 und CuI

Die Reaktion von *cis*-TMCD A (158) mit CoCl_2 beziehungsweise CuCl_2 führte zu den monomeren Koordinationsverbindungen $[\text{CoCl}_2(\textit{cis}\text{-TMCD A})]$ (217) und $[\text{CuCl}_2(\textit{cis}\text{-TMCD A})]$ (218) (Schema 4.23). Die Cobaltverbindung 217 wurde mit 11 % Ausbeute rein erhalten und kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle der Verbindung, welche sich strukturell so ähnlich sind, dass im Folgenden nur eines diskutiert wird. Die Kupferverbindung 218 kristallisiert aus Dichlormethan und Toluol im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*. Abbildung 4.47 zeigt die Molekülstrukturen der Komplexe 217 und 218 im Kristall, Tabelle 4.22 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.23: Synthese von $[\text{CoCl}_2(\textit{cis}\text{-TMCD A})]$ (217) und $[\text{CuCl}_2(\textit{cis}\text{-TMCD A})]$ (218).

Die Bindungslängen von $[\text{CoCl}_2(\textit{cis}\text{-TMCD A})]$ (217) sind mit 2.058(2) Å (N1–Co1) und 2.086(2) Å (N2–Co1) sowie mit 2.231(1) Å (Cl1–Co1) und 2.215(1) Å (Cl2–Co1) vergleichbar mit den Bindungslängen der in Kapitel 4.1.1, Abbildung 4.2 beschriebenen Verbindung $[\text{CoCl}_2\{(\textit{R,R})\text{-TMCD A}\}]$ (161). Die das pseudo-tetraedrische Cobaltzentrum umgebenden Winkel sind mit 86.96(7)° (N1–Co1–N2) und 114.93(3)° (Cl1–Co1–Cl2) ebenfalls vergleichbar. In ähnlicher Weise sind in der Verbindung $[\text{CuCl}_2(\textit{cis}\text{-TMCD A})]$ (218) die

N–Cu-Abstände mit 2.085(3) Å (N1–Cu1) und 2.050(3) Å (N2–Cu1) sowie die Winkel N1–Cu1–N2 [84.20(13)°] und Cl1–Cu1–Cl2 [92.07(4)°] den entsprechenden Abständen und Winkeln von [CuCl₂{(R,R)-TMCDA}] (**162**) sehr ähnlich. Lediglich die Bindungslängen zu den Chloridresten sind mit 2.293(1) Å (Cl1–Cu1) und 2.273(1) Å (Cl2–Cu1) etwas länger als in der entsprechenden Verbindung mit chiralem Liganden (**162**, 2.247 Å^[102]). Wie in der Verbindung [CuCl₂{(R,R)-TMCDA}] (**162**) weist das Kupferzentrum eine Geometrie zwischen tetraedrisch und quadratisch planar auf.

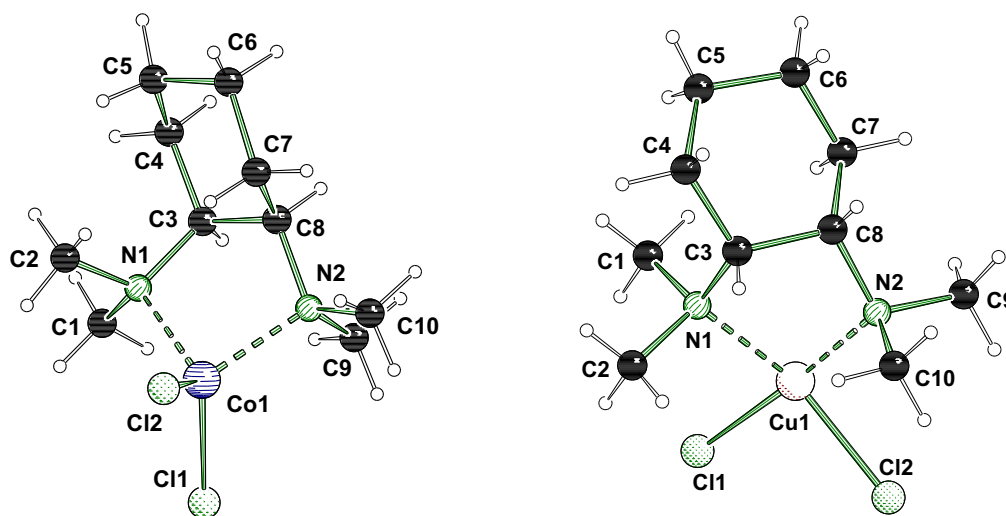


Abb. 4.44: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindungen [CoCl₂(*cis*-TMCDA)] (**217**) (links, nur eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit wird gezeigt) und [CuCl₂(*cis*-TMCDA)] (**218**) (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **217**: N1–Co1 2.058(2), N2–Co1 2.086(2), Cl1–Co1 2.231(1), Cl2–Co1 2.215(1), N1–Co1–N2 86.96(7), Cl1–Co1–Cl2 114.98(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **218**: N1–Cu1 2.085(3), N2–Cu1 2.050(3), Cl1–Cu1 2.293(1), Cl2–Cu1 2.273(1), N1–Cu1–N2 84.20(13), Cl1–Cu1–Cl2 92.07(4).

Trotz der großen Ähnlichkeiten zwischen den Komplexen mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) und *cis*-TMCDA (**158**) ist ein deutlicher Unterschied in der Gesamtgeometrie erkennbar. Die Verbindungen mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) sind planar und bieten daher als Katalysatoren zwei Molekülseiten, die „frei“ für die Koordination eines Reagenzes sind. Die Koordinationsverbindungen mit *cis*-TMCDA (**158**) hingegen weisen nur eine „freie“ Seite auf. Durch die Geometrie des *cis*-konfigurierten Liganden ist eine Seite des Moleküls gegenüber der Koordination weiterer Reagenzien abgeschirmt (Abb. 4.45). Diese Geometrie könnte zu interessanten katalytischen Eigenschaften der Koordinationsverbindung führen.

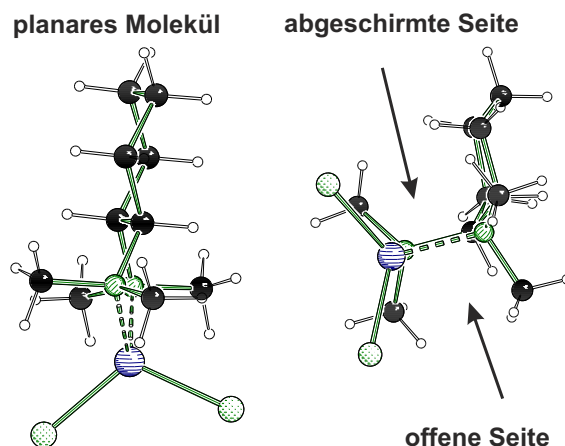
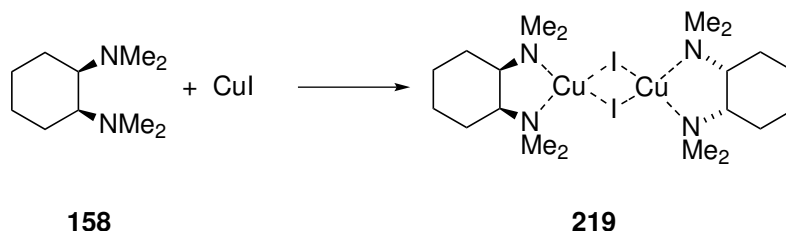


Abb. 4.45: Unterschiedliche Geometrie der Komplexe **161** und **217**.

Bei dem Versuch, *cis*-TMCDA (**158**) an Cu(I)-Verbindungen zu koordinieren, konnten zwar keine messbaren Kristalle der Koordinationsverbindung mit CuCl erhalten werden, es wurde jedoch bei der Reaktion mit CuI die Verbindung $[\text{CuI}(\textit{cis}\text{-TMCDA})]_2$ (**219**) gebildet (Schema 4.24). Verbindung **219** kristallisiert aus Dichlormethan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül der dimeren Verbindung. Diese ist in Abbildung 4.46 dargestellt, Tabelle 4.23 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.24: Synthese von $[\text{CuI}(\textit{cis}\text{-TMCDA})]_2$ (**219**).

Im Gegensatz zu $[\text{CuCl}\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**165**)^[102] weist die Verbindung $[\text{CuI}(\textit{cis}\text{-TMCDA})]_2$ (**219**) kein trigonal-planar umgebenes Cu(I)-Zentrum auf. Statt dessen wird eine pseudo- C_{2h} -symmetrische, dimere Verbindung mit pseudo-tetraedrischen Kupferzentren ausgebildet. Die N–Cu-Abstände sind mit 2.143(2) Å (N1–Cu1) und 2.163(2) Å (N2–Cu1) deutlich länger als in der Cu(II)-Verbindung **218**. Die Cu1–I1-Bindung beträgt 2.604(1) Å. Der Bindungswinkel N1–Cu1–N2 ist mit 84.77(8)° mit den entsprechenden Winkeln der bereits beschriebenen Koordinationsverbindun-

gen mit *cis*-TMCD A (**158**) vergleichbar, während der Winkel $I1-Cu1-I1_i$ mit $121.19(1)^\circ$ besonders groß ist. Besonders auffällig ist jedoch der $Cu1-Cu1_i$ -Abstand. Dieser ist genau wie in dem Cu(I)-Cluster $[{(R,R)\text{-TMCD A}\}_2Cu_2(\mu\text{-CuCl}_2)_2]$ (**166**) (Kapitel 4.1.1, Abb. 4.3) mit $2.559(1)$ Å deutlich kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (2.80 Å), wurde aber aus den in Kapitel 4.1.1 genannten Gründen nicht weiter untersucht.

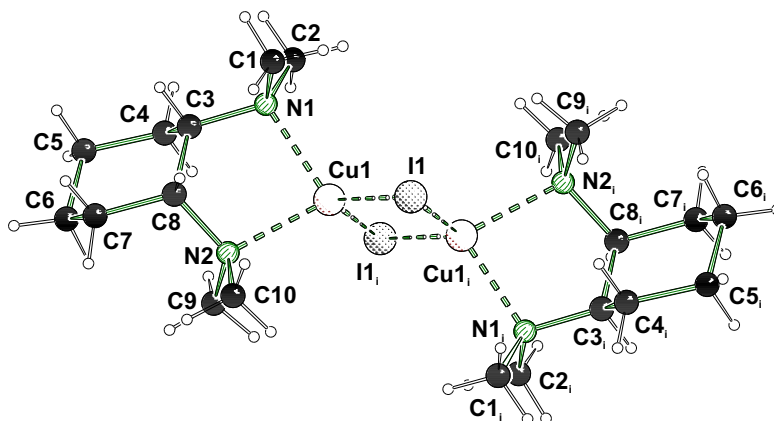
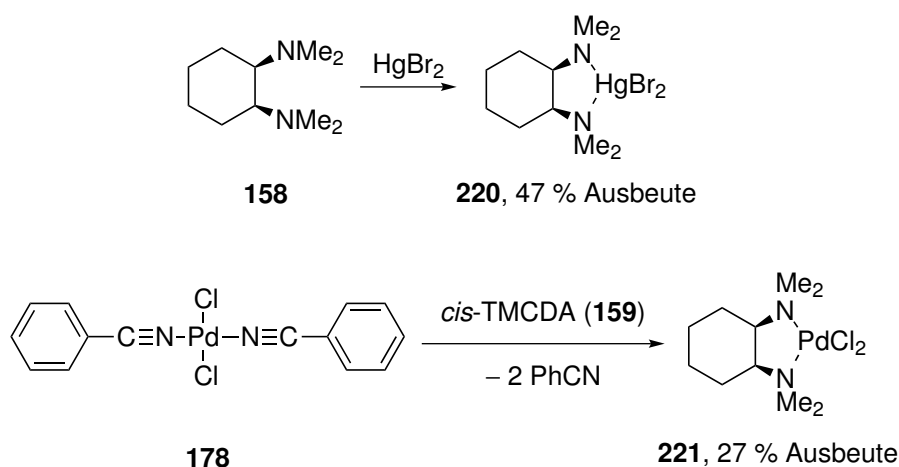


Abb. 4.46: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[Cu(cis\text{-TMCD A})]_2$ (**219**) im Kristall, welche durch Anwendung der Symmetrieeoperation $-x, -y, -z+1$ auf die asymmetrische Einheit generiert wird (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: $N1-Cu1$ $2.143(2)$, $N2-Cu1$ $2.163(2)$, $Cu1-I1$ $2.604(1)$, $Cu1-Cu1_i$ $2.559(1)$, $N1-Cu1-N2$ $84.77(8)$, $I1-Cu1-I1_i$ $121.19(1)$.

Koordinationsverbindungen mit $HgBr_2$ und $PdCl_2$

Neben den Koordinationsverbindungen mit $CoCl_2$ sowie Cu(I)- und Cu(II)-halogeniden wurden auch die Koordinationsverbindungen $[HgBr_2(cis\text{-TMCD A})]$ (**220**) und $[PdCl_2(cis\text{-TMCD A})]$ (**221**) mit den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Synthesemethoden dargestellt. Die Komplexe **220** und **221** wurden mit 47 % und 27 % Ausbeute erhalten (Schema 4.25).

$[HgBr_2(cis\text{-TMCD A})]$ (**220**) und $[PdCl_2(cis\text{-TMCD A})]$ (**221**) kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein Molekül der Verbindung, welches in Abbildung 4.47 dargestellt ist. Tabelle 4.23 und Tabelle 4.24 enthalten nähere Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).



Schema 4.25: Synthese von $[\text{HgBr}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**220**) und $[\text{PdCl}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**221**).

Während die Bindungen Br1–Hg1, Br2–Hg1 und N1–Hg1 mit 2.526(1) Å, 2.499(1) Å und 2.377(7) Å mit den entsprechenden Längen der chiralen Verbindung $[\text{HgBr}_2\{(\text{R,R})\text{-TMCDA}\}]$ (**177**) (Kapitel 4.1.1, Abb. 4.11) übereinstimmen, ist die Bindungslänge N2–Hg1 mit 2.331(10) Å etwas kürzer als in der Verbindung **177**. Der Winkel N1–Hg1–N2 ist mit 77.9(3)° ebenfalls vergleichbar, während der Winkel Br1–Hg1–Br2 mit 129.57(4)° deutlich größer ist. Das Quecksilberzentrum weist eine pseudo-tetraedrische Umgebung auf.

Eine ähnliche Tendenz lässt sich in der Palladiumverbindung **221** feststellen. Auch hier sind die Bindungslängen Cl1–Pd1, Cl2–Pd1, N1–Pd1 und N2–Pd1 mit 2.304(1) Å, 2.304(1) Å, 2.057(2) Å und 2.062(2) Å den entsprechenden Bindungslängen in der Verbindung mit *(R,R)*-TMCDA (**6**), $[\text{PdCl}_2\{(\text{R,R})\text{-TMCDA}\}]$ (**179**) (Kapitel 4.1.1, Abb. 4.12) sehr ähnlich. Das Palladiumzentrum weist mit einer Winkelsumme von 360° eine quadratisch planare Umgebung auf [86.02(9)° (N1–Pd1–N2), 92.98(6)° (N2–Pd1–Cl2), 88.62(3)° (Cl2–Pd1–Cl1), 92.38(7)° (Cl1–Pd1–N1)]. Die Koordinationsverbindungen $[\text{HgBr}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**220**) und $[\text{PdCl}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**221**) weisen genau wie die anderen monomeren Komplexe mit *cis*-TMCDA (**158**) aufgrund der Geometrie des Liganden eine abgeschirmte und eine offene Seite auf. Dies könnte eine günstige Eigenschaft sein, wenn der Komplex als Katalysator eingesetzt werden soll.

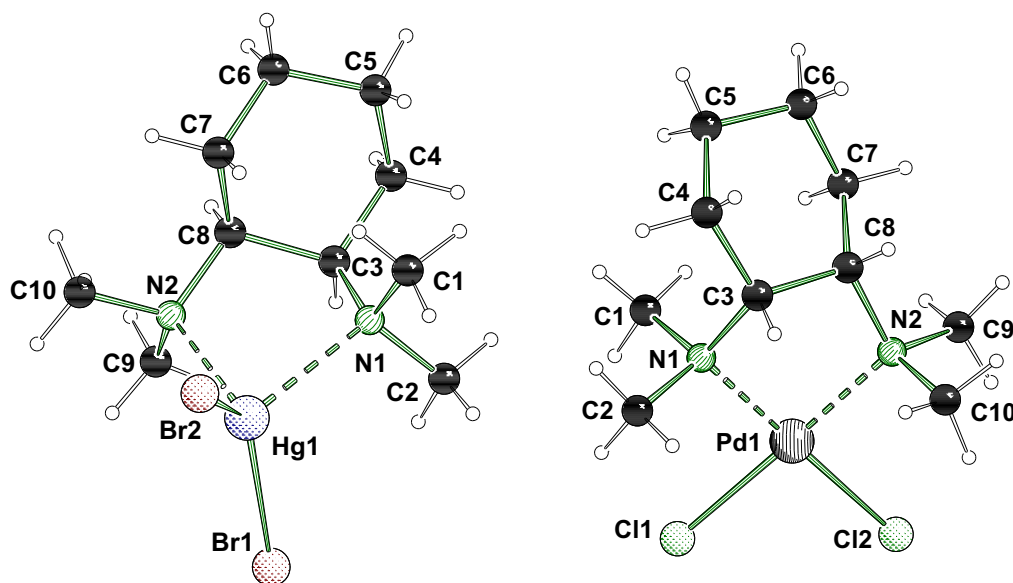


Abb. 4.47: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindungen $[\text{HgBr}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**220**) (links) und $[\text{PdCl}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**221**) (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **220**: Br1–Hg1 2.526(1), Br2–Hg1 2.499(1), N1–Hg1 2.377(7), N2–Hg1, 2.331(10) N1–Hg1–N2 77.9(3), Br1–Hg1–Br2 129.57(4). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **221**: Cl1–Pd1 2.304(1), Cl2–Pd1 2.304(1), N1–Pd1 2.057(2), N2–Pd1 2.062(2), N1–Pd1–N2 86.02(9), N2–Pd1–Cl2 92.98(6), Cl2–Pd1–Cl1 88.62(3), Cl1–Pd1–N1 92.38(7).

Koordinationsverbindungen mit Et_2Zn , ZnCl_2 und ZnBr_2

Die Koordination von *cis*-TMCDA (**158**) an Et_2Zn und Zinkhalogenide war ebenfalls erfolgreich. Die Verbindung $[\text{ZnEt}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**222**)² kristallisiert aus Hexan und Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur des Komplexes **222** im Kristall ist in Abbildung 4.48 dargestellt, Tabelle 4.24 enthält nähere Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[167]

Die Zn–C-Bindungslängen C11–Zn1 [1.998(4) Å] und C13–Zn1 [2.014(3) Å] und die Winkel N1–Zn1–N2 [79.51(11)°] und C11–Zn1–C13 [131.53(16)°] des pseudo-tetraedrisch umgebenden Zinkzentrums sind mit den entsprechenden Bindungslängen und -winkeln

²Im Gegensatz zur Verbindung Et_2Zn , in der erst die Ethylreste und dann das Zinkzentrum genannt werden, wird in den Komplexen nach IUPAC zuerst das Metall und dann die Liganden in alphabetischer Reihenfolge aufgelistet

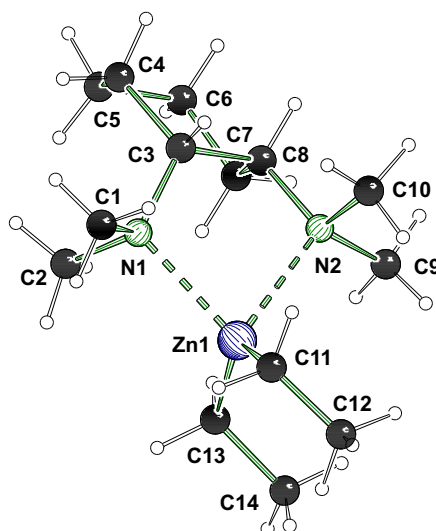
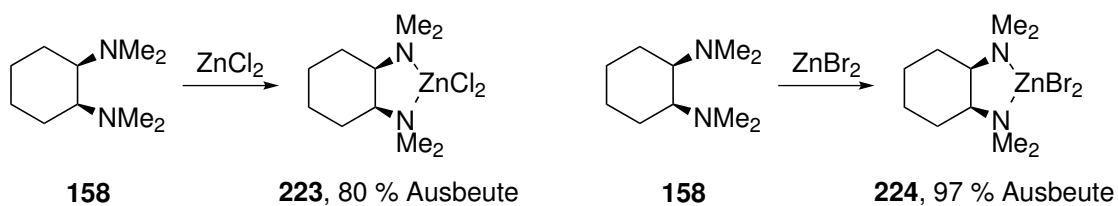


Abb. 4.48: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[\text{ZnEt}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**222**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]),^[167] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn1–C11 1.998(4), Zn1–C13 2.014(3), N1–Zn1 2.225(3), N2–Zn1 2.44(3), C11–Zn1–C13 131.53(16), N1–Zn1–N2 79.51(11).

der Verbindung $[\text{ZnEt}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**175**) vergleichbar (Kapitel 4.1.1, Abb. 4.9). Die N–Zn-Abstände sind mit 2.225(3) Å (N1–Zn1) und 2.244(3) Å (N2–Zn1) etwas länger als im Komplex **175**. Wie in $[\text{ZnEt}_2\{(R,R)\text{-TMCDA}\}]$ (**175**) (Kapitel 4.1.1, Abb. 4.10) und $(S)\text{-}[\text{ZnEt}_2\{(R,R)\text{-PTMCDA}\}]$ (**183**) (Kapitel 4.1.2, Abb. 4.15) und im Gegensatz zu den Verbindungen $(S,S)\text{-}[\text{Zn}\{(R,R)\text{-DEDMCDA}\}\text{Et}_2]$ (**184**) und $(S,S)\text{-}[\text{Zn}\{(R,R)\text{-DiBDMCDA}\}\text{Et}_2]$ (**185**) (Kapitel 4.1.2, Abb. 4.16) zeigen die beiden Ethylreste am Zinkzentrum in dieselbe Richtung. Dies ist vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen.^[167]

Um die Koordinationsverbindungen mit *cis*-TMCDA (**158**) und Zinkhalogeniden darzustellen, wurde ZnCl_2 beziehungsweise ZnBr_2 in Aceton gelöst und dann ein Äquivalent des Liganden **158** zugegeben. Das Lösungsmittel verdampfte bei Raumtemperatur und die Koordinationsverbindungen $[\text{ZnCl}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**223**) beziehungsweise $[\text{ZnBr}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**224**) wurden mit 80 % und 97 % Ausbeute kristallin erhalten (Schema 4.26).

Verbindung **223** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält vier Moleküle, von denen im Folgenden nur eines diskutiert wird. Die Abweichungen der Geometrie der anderen drei Moleküle sind gering und werden in der Diskussion des ersten Moleküls knapp erwähnt. Verbindung **224**



Schema 4.26: Synthese von $[\text{ZnCl}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**223**) und $[\text{ZnBr}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**224**).

kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Pc . Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle der Verbindung, die sich strukturell so ähnlich sind, dass im Folgenden nur eines diskutiert wird. Die Molekülstrukturen der Komplexe **223** und **224** im Kristall sind in Abbildung 4.49 dargestellt, Tabelle 4.25 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

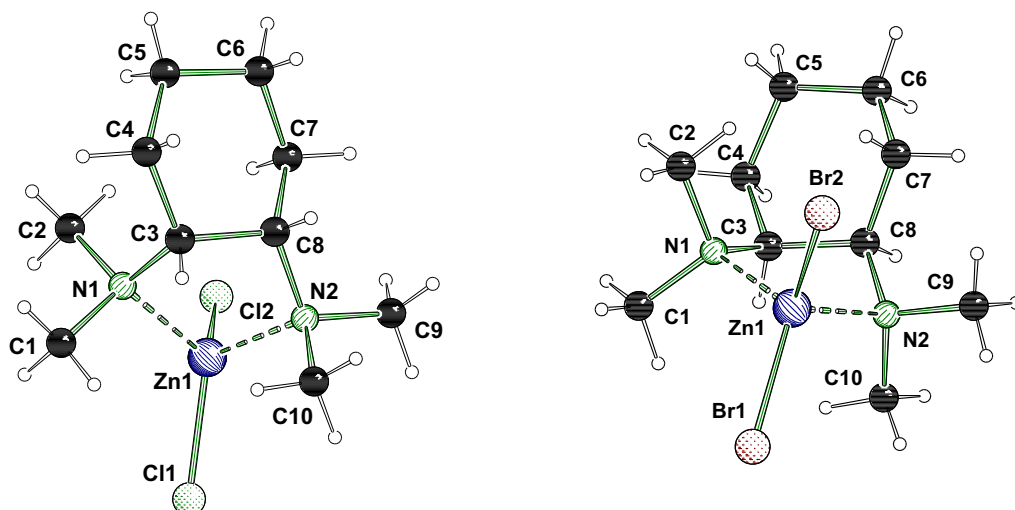


Abb. 4.49: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindungen **223** (links) und **224** (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **223**: N1–Zn1 2.112(2), N2–Zn1 2.053(2), Zn1–Cl1 2.195(1), 2.223(1) Zn1–Cl2, N1–Zn1–N2 85.84(7), Cl1–Zn1–Cl2 113.50(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **224**: N1–Zn1 2.114(3), N2–Zn1 2.074(3), Br1–Zn1 2.354(1), Br2–Zn1 2.360(1), N1–Zn1–N2 86.46(10), Br1–Zn1–Br2 113.73(2).

Ein Molekül der Verbindung $[\text{ZnCl}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**223**) in der asymmetrischen Einheit des Kristalls weist N–Zn-Abstände von 2.112(2) Å (N1–Zn1) und 2.053(2) Å (N2–Zn1) auf. Die entsprechenden Abstände in den anderen Molekülen der asymmetrischen Einheit sowie in der entsprechenden Koordinationsverbindung mit (*R,R*)-TMCDA (**6**)^[169] liegen zwischen diesen beiden Werten. Der dazugehörige Winkel

N1–Zn1–N2 [85.84(7)°] sowie die Bindungslängen Zn1–Cl1 [2.195(1) Å] und Zn1–Cl2 [2.223(1) Å] sind ebenfalls mit den anderen Molekülen sowie der Verbindung mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) vergleichbar. Der Winkel Cl1–Zn1–Cl2 ist mit 113.50(3)° kleiner als in der Verbindung (*R,R*)-TMCDA (**6**) und den anderen Molekülen der asymmetrischen Einheit, in denen er zwischen 115° und 117° liegt.

In ähnlicher Weise sind im Komplex [ZnBr₂(*cis*-TMCDA)] (**224**) die Bindungslängen N1–Zn1 [2.114(3) Å], N2–Zn1 [2.074(3) Å], Br1–Zn1 [2.354(1) Å] und Br2–Zn1 [2.360(1) Å] sowie der Winkel N1–Zn1–N2 [86.46(10)°] den entsprechenden Bindungslängen und -winkeln in der Koordinationsverbindung mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) und ZnBr₂^[18] sehr ähnlich. Der Winkel Br1–Zn1–Br2 ist mit 113.73(2)° jedoch deutlich kürzer gegenüber 118.88° im Komplex mit (*R,R*)-TMCDA (**6**).

Genau wie in den anderen Koordinationsverbindungen mit *cis*-TMCDA (**158**) und Übergangsmetallen, ist auch in den Komplexen mit ZnCl₂ und ZnBr₂ durch die *cis*oide Anordnung der Dimethylamingruppen am Cyclohexyrling die eine Seite des Komplexes abgeschirmt, während die andere Seite frei ist. Der Einfluss dieser veränderten Geometrie auf die Katalysatoreigenschaften der Koordinationsverbindung sollte untersucht werden. Da bekannt ist, dass Verbindungen mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) und Zinkhalogeniden als Katalysatoren in der Lactidpolymerisation eingesetzt werden können,^[61,62] wurden die Verbindungen mit *cis*-TMCDA (**158**), **223** und **224** von INES DOS SANTOS VIEIRA in der Polymerisation von D,L-Lactid eingesetzt. Die Ausbeute an Polymer wurde für den Katalysator **223** mit 94 % gegenüber 27 % und den Katalysator **224** mit 73 % gegenüber 20 % in der entsprechenden Verbindung mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) erhöht. Die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere waren mit 6000 g/mol gegenüber 38000 g/mol und 10000 g/mol gegenüber 25000 g/mol jedoch deutlich geringer. Weder die Polydispersität noch die Taktizität der resultierenden Polymerketten, welche eine ataktische Anordnung aufwiesen, konnten verbessert werden. Die veränderte Geometrie durch den *meso*-Liganden zeigte also im Fall der Lactidpolymerisation keine verbesserten katalytischen Eigenschaften. Dies mag daran liegen, dass sich die Geometrie um das entscheidende Zinkzentrum des Katalysators nicht signifikant ändert. Es ist zum Beispiel kein Knick der ZnHal₂-Gruppe zu einer Seite des Moleküls zu beobachten, so wie dies in der Koordinationsverbindung [ZnBr₂{(*R,R*)-TEEDA}] (**225**) der Fall ist (Abb. 4.50). Dieser Katalysator ergibt Polylactid mit wesentlich höheren Molekulargewichten (113000 g/mol).

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass die Koordinationsverbindungen mit dem achiralen Liganden *cis*-TMCDA (**158**) abgesehen von der Geometrie des Liganden

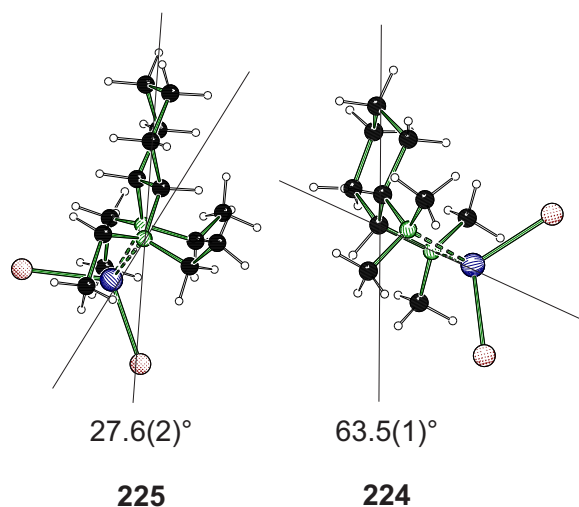


Abb. 4.50: Seitenansichten der Verbindungen $[\text{ZnBr}_2\{(R,R)\text{-TEEDA}\}]$ (**225**) (links) und $[\text{ZnBr}_2\text{-}(cis\text{-TMCD})]$ (**224**) (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Deutlich zu sehen ist der Knick der ZnHal_2 -Gruppe zu einer Seite des Moleküls in Verbindung **225** während in Verbindung **224** der Knick am Cyclohexylring weiter vom Zinkzentrum entfernt ist.

keine bedeutenden Unterschiede aufweisen. Die abgelenkte Geometrie führt auch nicht zu einer Verbesserung der katalytischen Eigenschaften der Zinkkomplexe für die Lactidpolymerisation. Dennoch könnte die Geometrie des Liganden entscheidend sein, wenn er an ein Reagenz, zum Beispiel ein Lithiumorganyl koordiniert. In einem nächsten Schritt wurde deshalb das Koordinationsverhalten von *cis*-TMCD (**158**) gegenüber Lithiumorganylen untersucht.

Tabelle 4.22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [CoCl₂(*cis*-TMC-DA)] (**217**) und [CuCl₂(*cis*-TMCDA)] (**218**).

Strukturbezeichnung	217	218
Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ Cl ₂ CoN ₂	C ₁₀ H ₂₂ Cl ₂ CuN ₂
Formelmass [g/mol]	300.13	304.74
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P $\bar{1}$	<i>Pbca</i>
Zelldimension [Å,°]	a = 7.5648(3) b = 13.1851(4) c = 14.2564(5) α = 82.423(3) β = 81.356(3) γ = 78.089(3)	a = 10.8882(4) b = 14.6461(5) c = 15.9302(5)
Zellvolumen [Å ³]	1368.06(8)	2540.38(15)
Formeleinheiten pro Zelle	4	8
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.457	1.594
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.618	2.111
F(000)	628	1272
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.40 x 0.20	0.50 x 0.40 x 0.20
Messbereich 2 θ [°]	2.04 bis 25.31	2.56 bis 25.00
Indexbereich	-8 \leq h \leq 8 -15 \leq k \leq 15 -16 \leq l \leq 16	-12 \leq h \leq 12 -17 \leq k \leq 17 -18 \leq l \leq 18
Anzahl gemessener Reflexe	18741	10550
Unabhängige Reflexe	4512 [R _{int} = 0.0392]	2233 [R _{int} = 0.0289]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	4512 / 0 / 295	2233 / 0 / 148
Goodness-of-fit an F ²	1.041	1.088
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0262 wR2 = 0.0495	R1 = 0.0433 wR2 = 0.1189
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0388 wR2 = 0.0506	R1 = 0.0529 wR2 = 0.1222
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.369 und -0.261	2.590 und -1.166

Tabelle 4.23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [CuI(*cis*-TMCD A)]₂ (**219**) und [HgBr₂(*cis*-TMCD A)] (**220**).

Strukturbezeichnung	219	220
Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ CuIN ₂	C ₁₀ H ₂₂ Br ₂ HgN ₂
Formelmass e [g/mol]	360.74	530.71
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 8.4155(4) b = 8.6420(4) c = 17.6955(8) β = 96.027(4)	a = 8.8798(13) b = 12.5461(15) c = 13.1836(18)
Zellvolumen [Å ³]	1279.82(10)	1468.7(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.872	2.400
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	4.087	15.896
F(000)	712	984
Kristallgröße [mm ³]	0.60 x 0.50 x 0.30	0.50 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2 θ[°]	2.31 bis 27.00	2.24 bis 26.00
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -22 ≤ l ≤ 22	-10 ≤ h ≤ 10 -15 ≤ k ≤ 15 -13 ≤ l ≤ 16
Anzahl gemessener Reflexe	10111	10860
Unabhängige Reflexe	2783 [R _{int} = 0.0269]	2882 [R _{int} = 0.0793]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2783 / 0 / 131	2882 / 0 / 140
Goodness-of-fit an F ²	1.071	1.043
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0245 wR2 = 0.0497	R1 = 0.0369 wR2 = 0.0454
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0319 wR2 = 0.0509	R1 = 0.0552 wR2 = 0.0470
Absoluter Strukturparameter		-0.005(11)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.796 und -0.802	1.836 und -1.607

Tabelle 4.24: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [PdCl₂(*cis*-TMCDA)] (**221**) und [ZnEt₂(*cis*-TMCDA)] (**222**).

Strukturbezeichnung	221	222
Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ Pd	C ₁₄ H ₃₂ N ₂ Zn
Formelmass [g/mol]	347.60	293.79
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimension [Å,°]	a = 7.9796(3) b = 10.1507(3) c = 15.9298(5)	a = 11.9452(15) b = 10.6191(8) c = 13.2896(14) β = 109.876(13)
Zellvolumen [Å ³]	1290.29(7)	1585.3(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.789	1.231
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.824	1.534
F(000)	704	640
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.10 x 0.10	0.40 x 0.30 x 0.30
Messbereich 2 θ [°]	2.38 bis 26.99	2.52 bis 26.99
Indexbereich	-10 \leq h \leq 10 -12 \leq k \leq 12 -20 \leq l \leq 20	-12 \leq h \leq 15 -13 \leq k \leq 13 -15 \leq l \leq 16
Anzahl gemessener Reflexe	15395	11911
Unabhängige Reflexe	2803 [<i>R</i> _{int} = 0.0501]	3432 [<i>R</i> _{int} = 0.0856]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2803 / 0 / 140	3432 / 0 / 160
Goodness-of-fit an F ²	0.976	1.028
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0211 <i>wR</i> 2 = 0.0275	<i>R</i> 1 = 0.0526 <i>wR</i> 2 = 0.0856
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0274 <i>wR</i> 2 = 0.0279	<i>R</i> 1 = 0.1032 <i>wR</i> 2 = 0.0903
Absoluter Strukturparameter	-0.02(2)	
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.506 und -0.403	1.931 und -0.683

Tabelle 4.25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [ZnCl₂(*cis*-TMCDA)] (**223**) und [ZnBr₂(*cis*-TMCDA)] (**224**).

Strukturbezeichnung	223	224
Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ Zn	C ₁₀ H ₂₂ Br ₂ N ₂ Zn
Formelmass [g/mol]	306.57	395.49
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pc</i>
Zelldimension [Å, °]	a = 16.5047(6) b = 12.2012(4) c = 27.3607(9) β = 95.658(4)	a = 7.8745(2) b = 15.2200(4) c = 12.3293(4) β = 99.452(3)
Zellvolumen [Å ³]	5483.0(3)	1457.60(7)
Formeleinheiten pro Zelle	16	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.486	1.802
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	2.155	7.143
F(000)	2560	784
Kristallgröße [mm ³]	0.60 x 0.30 x 0.20	0.50 x 0.40 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.17 bis 27.00	2.14 bis 26.99
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-15 \leq k \leq 15$ $-34 \leq l \leq 34$	$-10 \leq h \leq 9$ $-19 \leq k \leq 19$ $-15 \leq l \leq 15$
Anzahl gemessener Reflexe	44258	25166
Unabhängige Reflexe	11883 [$R_{int} = 0.0505$]	6268 [$R_{int} = 0.0428$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	11883 / 0 / 557	6268 / 2 / 279
Goodness-of-fit an F ²	0.996	1.031
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0304$ $wR2 = 0.0371$	$R1 = 0.0248$ $wR2 = 0.0339$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0642$ $wR2 = 0.0384$	$R1 = 0.0337$ $wR2 = 0.0343$
Absoluter Strukturparameter		0.005(6)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.655 und -0.424	0.644 und -0.757

4.2.3 Verbindungen ohne stereogenes Stickstoffzentrum: Koordination von *cis*-TMCDA (158) an Lithiumorganyle

Koordinationsverbindungen mit *cis*-TMCDA (158) und Lithiumorganylen

Neben der Koordination von *cis*-TMCDA (158) an Übergangsmetallverbindungen wurde auch das Koordinationsverhalten gegenüber Lithiumorganylen untersucht. Dabei konnten mit den Verbindungen *tert*-Butyllithium, *n*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium, Methyllithium und Ethyllithium keine messbaren Kristalle erhalten werden. Mit Phenyllithium wurden jedoch große farblose Kristalle der Verbindung $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}]_2(\mu\text{-Ph})_2$ (227) gebildet. Der untersuchte Kristall lag als Zwilling vor daher wurde die Einkristallröntgenstrukturanalyse mit dem Zwillingsgesetz $0\ 0\ -1\ 0\ -1\ 0\ 0$ und dem Besetzungsfaktor 0.64 gelöst. Die dimere Verbindung kristallisiert aus Pentan und Dibutylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Verbindung 227 welches in Abbildung 4.51 dargestellt ist. Tabelle 4.26 enthält nähere Angaben zur Kristallstruktur (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Die Verbindung ist pseudo- C_2 -symmetrisch bezüglich einer Achse die durch die beiden Phenylringe geht. Die Liganden koordinieren mit Bindungslängen von 2.125(4) Å (N1–Li1), 2.140(4) Å (N2–Li1), 2.184(4) Å (N3–Li2) und 2.138(4) Å (N4–Li2) an zwei Lithiumzentren und sind damit etwas länger als die entsprechenden Bindungslängen in der (–)-Sparteino-Koordinationsverbindung 28.^[22] Die dazugehörigen Bindungswinkel betragen 83.15(15)° (N1–Li1–N2) und 82.32(15)° (N3–Li2–N4) und sind damit den entsprechenden Bindungswinkeln in Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallen wie $[\text{CuCl}_2(cis\text{-TMCDA})]$ (218) und $[\text{CoCl}_2(cis\text{-TMCDA})]$ (217) sehr ähnlich. Die Phenylringe sind jeweils leicht zu einem der beiden Lithiumzentren verschoben. So liegt der das Kohlenstoffatom C5 beinhalten Phenylring mit Bindungslängen von 2.215(4) Å zum Zentrum Li1 und 2.248(5) Å zum Zentrum Li2 etwas näher an Li1. Das Kohlenstoffzentrum C11 ist mit Bindungslängen von 2.252(4) Å zu Li1 und 2.206(4) Å zu Li2 leicht dem Lithiumzentrum Li2 angenähert.

Bei dem Versuch, *cis*-TMCDA (158) an *iso*-Propyllithium zu koordinieren wurde nur in einem Fall ein messbarer Kristall erhalten. Beim Lösen der Struktur zeigte sich jedoch, dass es sich nicht um die erwartete Verbindung sondern um den Komplex $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(cis\text{-TMCDA})]$ (228) mit dem Lithiumorganyl Allyllithi-

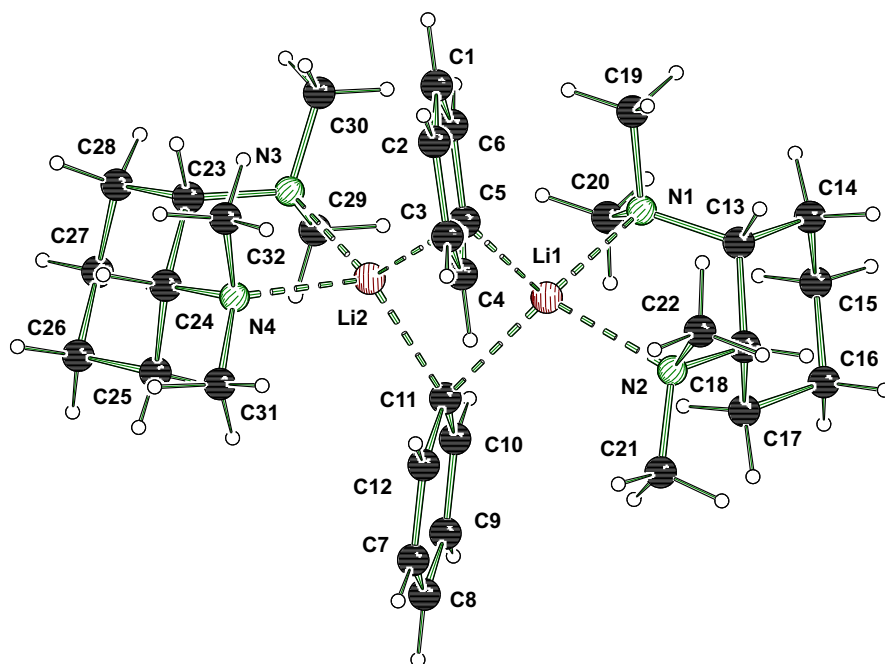
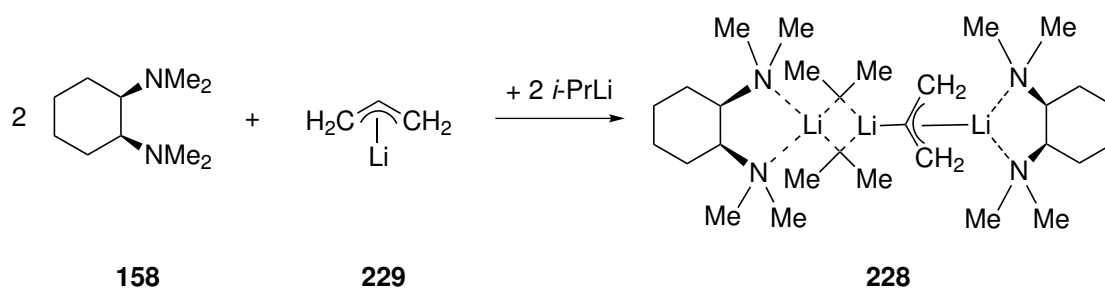


Abb. 4.51: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[(\text{cis-TMCDA})\text{Li}]_2-(\mu\text{-Ph})_2$ (**227**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Li1 2.125(4), N2–Li1 2.140(4), N3–Li2 2.184(4), N4–Li2 2.138(4), N1–Li1–N2 83.15(15), N3–Li2–N4 82.32(15), Li1–Li2 2.542(5), Li1–C5 2.215(4), Li2–C5 2.248(5), Li1–C11 2.252(4), Li2–C11 2.206(4).

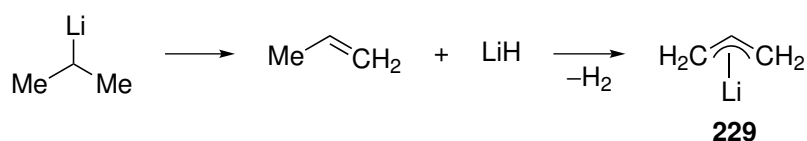
um (**229**) handelt. Dieser beinhaltet zwei Äquivalente des Liganden *cis*-TMCDA (**158**), von denen einer an ein Lithiumzentrum koordiniert, welches über zwei verbrückende *iso*-Propylgruppen an ein weiteres Lithiumzentrum gebunden ist. Dieses ist durch eine Alleleinheit mit einem dritten Lithiumzentrum verknüpft, welches von der anderen Seite durch *cis*-TMCDA (**158**) komplexiert ist. Schema 4.27 zeigt die vermutete Synthese. Vermutlich hatte sich das Allyllithium (**229**) aus dem verwendeten *iso*-Propyllithium wie in Schema 4.28 gezeigt, durch Wasserstoffeliminierung gebildet, so dass anstelle des reinen Lithiumalkyls ein Gemisch verwendet wurde, welches zusätzlich Allyllithium enthielt.

Verbindung **228** kristallisiert aus Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül, welches in Abbildung 4.52 dargestellt ist, Tabelle 4.26 enthält nähere Angaben zum Molekül (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Die Koordination der beiden Liganden an die äußeren Lithiumzentren weist große Unterschiede auf. So sind die Bindungslängen zum Zentrum Li1 mit 2.120(3) Å (N1–Li1)



Schema 4.27: Synthese von $[(cis\text{-TMCD})Li(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2Li(C_3H_5)Li(cis\text{-TMCD})]$ (**228**).



Schema 4.28: Vermutete Reaktion von *iso*-Propyllithium zu Allyllithium (**229**).

und 2.105(3) Å (N2–Li1) deutlich länger als die Bindungslängen zum Zentrum Li3, welche 2.043(3) Å (N3–Li3 und N4–Li3) betragen. Die beiden Bindungswinkel sind mit 84.75(9)° (N1–Li1–N2) und 87.99(10)° (N3–Li3–N4) relativ groß. Die Abstände zwischen der Allylgruppe und dem Lithiumzentrum Li3 betragen 2.277(3) Å (Li3–C17), 2.138(3) Å (Li3–C18) und 2.249(3) Å (Li3–C19). Die Cyclohexylringe der beiden Liganden zeigen nicht wie in Schema 4.27 in die gleiche Richtung, sondern sind um circa 90° gegeneinander verdreht (Abb. 4.52).

Eine umfangreiche Literaturrecherche zeigte, dass es unzählige Untersuchungen von Strukturen mit Alkylolithium und Lithiumalkoxyverbindungen gibt, darunter auch die bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnte Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung **30** mit (–)-Sparteïn (**24**), Phenyllithium und Lithiumphenolat.^[24] Des Weiteren existieren Koordinationsverbindungen eines lithiierten Liganden mit einem Lithiumorganyl.^[17,170] Neuste NMR-Studien zeigen, dass in Lösungen, die *tert*-Butyllithium und Me₂NC₆H₄Li enthalten, auch tetramere Verbindungen gebildet werden, die ein Gemisch beider Lithiumorganyle enthalten.^[171] Auch durch eine umfassende Literaturrecherche konnte jedoch keine andere Einkristallröntgenstrukturanalyse einer Koordinationsverbindung mit zwei verschiedenen, einfachen Lithiumalkylen gefunden werden. Es scheint sich daher bei der Verbindung um die erste ihrer Art zu handeln, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurde. Gerade im Hinblick auf die vielfältigen Koordinationsverbindungen, die in Lithiierungsreaktionen entstehen, ist es wichtig zu wissen,

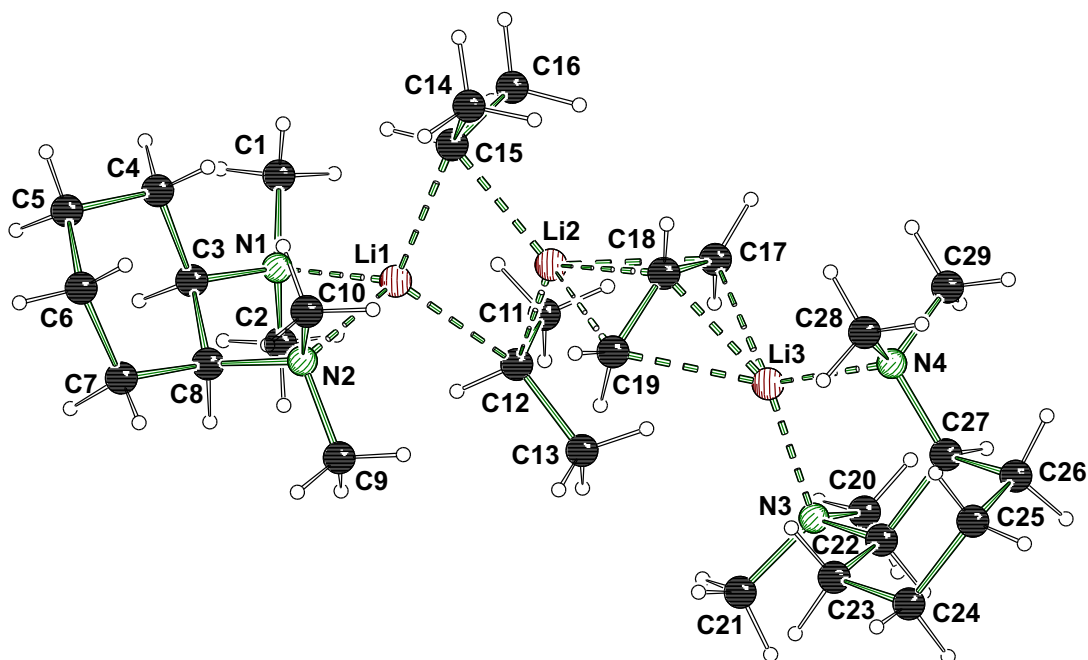


Abb. 4.52: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(cis\text{-TMCDA})]$ (**228**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Li1 2.120(3), N2–Li1 2.105(3), N3–Li3 2.043(3), N4–Li3 2.043(3), N1–Li1–N2 84.75(9), N3–Li3–N4 87.99(10), Li1–Li2 2.319(3), Li3–C17 2.277(3), Li3–C18 2.138(3), Li3–C19 2.249(3).

dass solche gemischten Koordinationsverbindungen entstehen können. Dabei stellt sich natürlich die Frage, warum die beiden Lithiumalkyle nicht einzeln Koordinationsverbindungen mit *cis*-TMCDA (**158**) ausbildeten.

Berechnungen zur Thermodynamik der Verbindung $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(cis\text{-TMCDA})]$ (**228**)

Es ist bekannt, dass sich zwischen verschiedenen Koordinationsverbindungen mit Lithiumorganylanen bereits ab -120 °C thermodynamische Gleichgewichte ausbilden.^[172] Für die Darstellung der Verbindung **228**, die bei -50 °C erfolgte, ist somit nicht die Kinetik sondern einzig die Thermodynamik der Reaktion entscheidend. Um die Ausbildung der Verbindung **228** mit zwei verschiedenen einfachen Lithiumalkylen in einem Komplex zu erklären, wurden daher die Energien verschiedener möglicher Koordinationsverbindungen berechnet und verglichen, um so eine Aussage über das thermodynamische Gleichgewicht zwischen diesen Verbindungen treffen zu können. Alle Rechnungen wurden mit

dem Programm Gaussian03^[128] und M052X/6-31+G(d)^[113-117] durchgeführt.

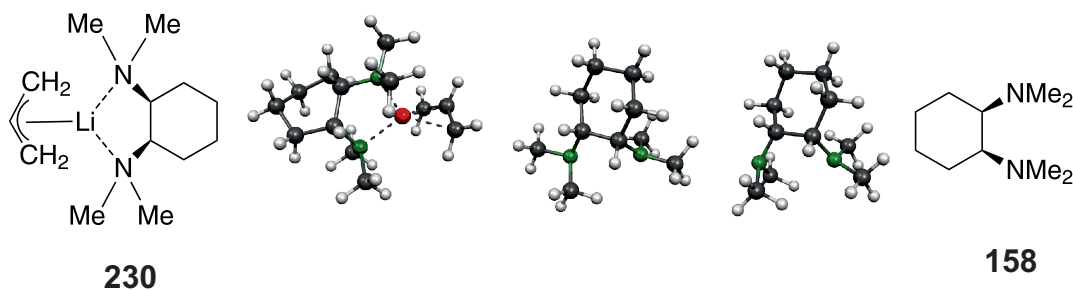


Abb. 4.53: Molekel^[118]-Darstellungen der mit M052X/6-31+G(d)^[113-117] optimierten Strukturen.

Zunächst wurde das Reagenz Allyllithium betrachtet. Mit *cis*-TMCD (158) könnte eine monomere oder eine dimere Verbindung gebildet werden. Beim Versuch, ein lokales Minimum der dimeren Verbindung zu finden, wurden jedoch im Laufe der Energieoptimierung stets zwei monomere Verbindungen erhalten. Es konnte kein stabiles Dimer gefunden werden. Die Molekel-Darstellung^[118] der optimierten monomeren Verbindung $[\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)(\textit{cis}\text{-TMCD})]$ (**230**) ist in Abbildung 4.53 gezeigt. In dieser Abbildung sind auch die beiden günstigsten Rotationsisomere des freien Liganden *cis*-TMCD (**158**) dargestellt, die sich in ihrer Energie nicht unterscheiden. Im einen Rotationsisomer zeigen die beiden freien Elektronenpaare leicht versetzt zur Mitte des Liganden, im anderen zeigt ein Elektronenpaar in die Mitte und eines nach außen.

Mit *iso*-Propyllithium und *cis*-TMCD (**158**) wurden zunächst die monomere und die dimere Verbindung verglichen. Dabei wurden fünf verschiedene Isomere der dimeren Struktur $\{[(\textit{cis}\text{-TMCD})\text{Li}]_2(\mu\text{-iso-Propyl})_2\}$ (**231**) berechnet. Es zeigt sich, dass das in Abbildung 4.54 dargestellte Isomer, in welchem der Cyclohexylring eines Liganden nach oben und der andere nach unten zeigt und beide *iso*-Propylgruppen in die Richtung eines der Liganden gedreht sind, am energetisch günstigsten und damit auch 98.1 kJ/mol günstiger als zwei Moleküle der entsprechenden monomeren Verbindung ist (alle weiteren berechneten Isomere sind im Anhang zu finden).

Da bekannt ist, dass mit dem Liganden (*R,R*)-TEEDA (**232**) und *iso*-Propyllithium eine Koordinationsverbindung ähnlich der von **228** ausgebildet wird, bei der zwei Liganden drei Äquivalente *iso*-Propyllithium koordinieren, von denen eines die in **228** von Allyllithium ausgefüllte Überbrückungsposition einnimmt,^[173] wurden mit *cis*-TMCD (**158**)

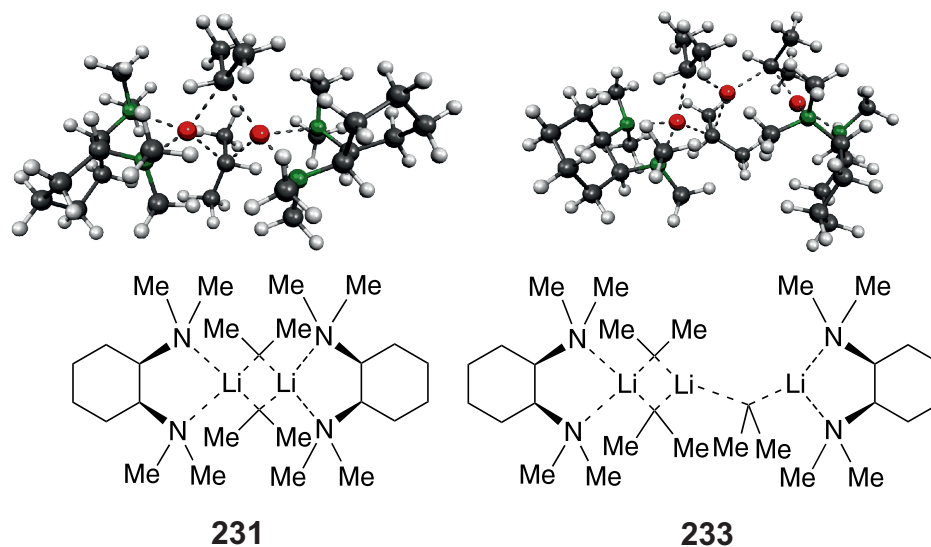


Abb. 4.54: Molekül^[118]-Darstellungen der mit M052X/6-31+G(d)^[113-117] optimierten Koordinationsverbindungen mit zwei Äquivalenten *cis*-TMEDA (**158**) und zwei (links) beziehungsweise drei (rechts) Äquivalenten *iso*-Propyllithium.

20 verschiedene, wahrscheinliche Isomere der Verbindung $[(cis\text{-TMEDA})Li(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2Li(i\text{-Pr})Li(cis\text{-TMEDA})]$ (**233**) berechnet. Abbildung 4.54 zeigt das günstigste Isomer (alle weiteren berechneten Isomere sind im Anhang zu finden). In diesem Isomer sind die beiden Liganden um circa 90° verdreht und die beiden verbrückenden *iso*-Propylreste so angeordnet, dass die Methylgruppen vom Liganden weggedreht sind, während im einzelnen verbrückenden *iso*-Propylrest die Methylgruppen zum Liganden gedreht sind.

Um herauszufinden, ob die Verbindung **231** oder die Verbindung **233** thermodynamisch bevorzugt gebildet wird, wurden diese, wie in Abbildung 4.55 beschrieben, verglichen. Es zeigte sich, dass die 1.5-fache Energie des Dimers dabei um 23.6 kJ/mol günstiger ist als die Summe der Energien der Koordinationsverbindung **233** und des freien Liganden *cis*-TMEDA (**158**).

Zuletzt wurden die Energien der Verbindungen $[(cis\text{-TMEDA})Li(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2Li(i\text{-Pr})Li(cis\text{-TMEDA})]$ (**233**) und $[Li(C_3H_5)(cis\text{-TMEDA})]$ (**230**) mit der Energie der Verbindung $[(cis\text{-TMEDA})Li(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2Li(C_3H_5)Li(cis\text{-TMEDA})]$ (**228**) verglichen. Wie in Abbildung 4.56 zu sehen ist, ist die Summe der Energien von drei Molekülen **228** und einem Molekül *cis*-TMEDA (**158**) 128.9 kJ/mol günstiger, als die Summe der Energien von zwei Molekülen **233** und drei Molekülen **230**. Umgerechnet auf ein Molekül **228** macht das einen En-

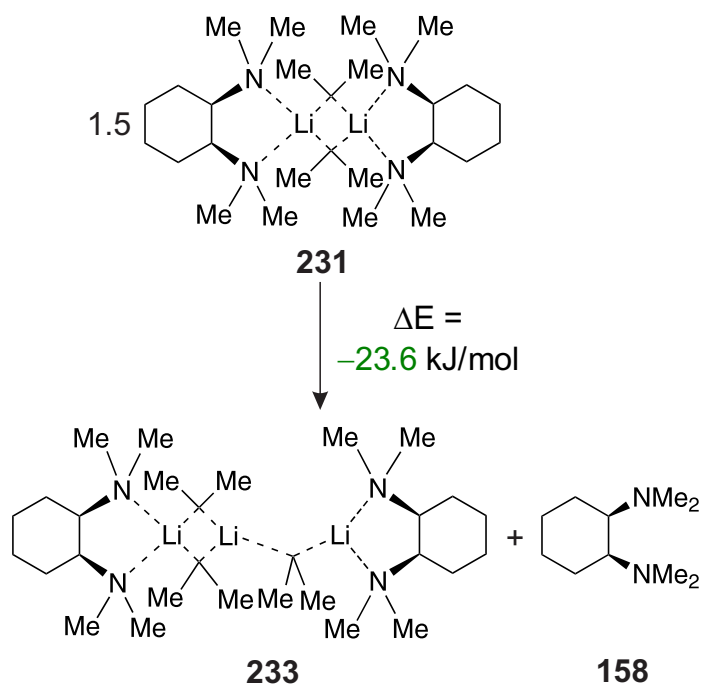


Abb. 4.55: Energiedifferenz zwischen den mit M052X/6-31+G(d)^[113–117] berechneten Verbindungen **231** und **233**.

ergiegewinn von ca. 43 kJ/mol aus. Dieser deutliche Energieunterschied erklärt somit, warum nicht Koordinationsverbindungen mit je nur einer Art Lithiumorganyl gebildet werden. Die Tatsache, dass Koordinationsverbindungen mit zwei verschiedenen einfachen Lithiumorganylen thermodynamisch bevorzugt sein können, ist eine wertvolle Information, die es bei Reaktionen, in denen verschiedene Lithiumorganyle auftreten können, zu berücksichtigen gilt.

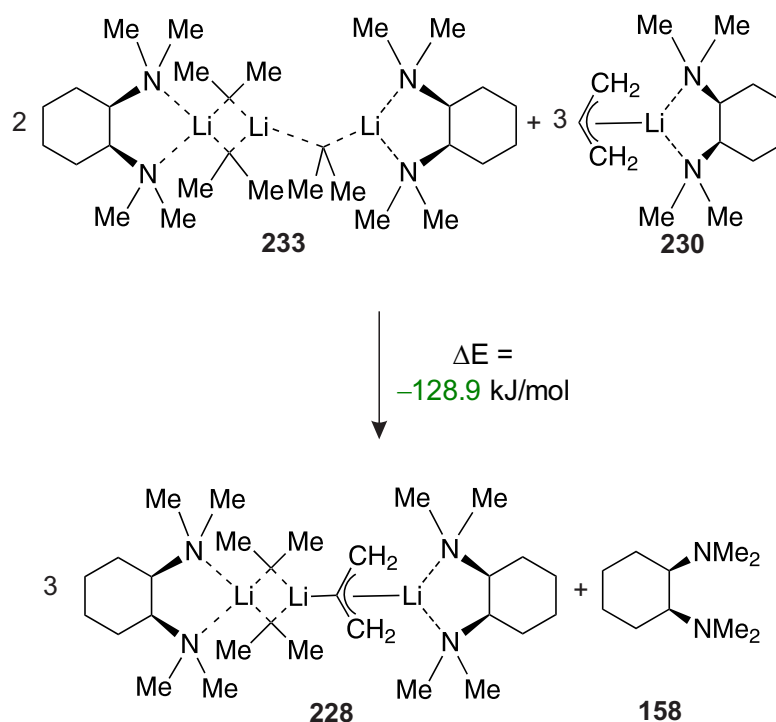


Abb. 4.56: Energiedifferenz zwischen der Verbindung $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(cis\text{-TMCDA})]$ (**228**) und den Verbindungen **233** und **230** (alle mit M052X/6-31+G(d)^[113–117] berechnet).

Weitere Koordinationsverbindungen mit Lithiumorganylen

In einem nächsten Schritt wurde versucht, die Koordinationsverbindung **228** gezielt darzustellen. Dazu wurde Allyllithium (**229**) sowohl aus Allyltriphenylstannan (**234**) als auch aus Tetraallylstannan dargestellt und in zahlreichen Kristallisationsansätzen mit *iso*-Propyllithium und *cis*-TMCDA (**158**) umgesetzt. Dabei wurde in einem Ansatz die Verbindung $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})(i\text{-PrLi})_4]$ (**235**) kristallin erhalten. In dieser Verbindung ist der Ligand an ein Lithiumzentrum koordiniert, welches über eine verbrückende *iso*-Propylgruppe an einen *iso*-Propyllithiumtetraeder gebunden ist. Verbindung **235** kristallisiert aus Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pmn2_1$. Die Struktur der Verbindung **235** im Kristall ist in Abbildung 4.57 dargestellt, Tabelle 4.27 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Während bekannt ist, dass Methyllithium, Ethyllithium und *tert*-Butyllithium als Tetramere kristallisieren^[174–178], ist von reinem *iso*-Propyllithium bisher nur eine hexamere

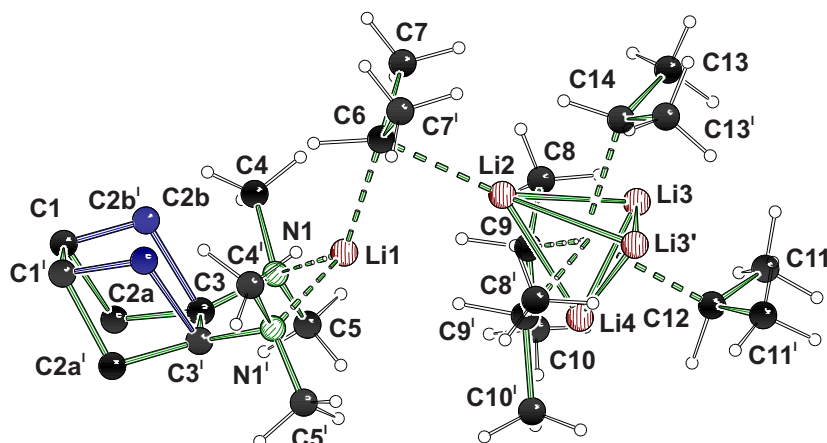


Abb. 4.57: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})(i\text{-PrLi})_4]$ (**235**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]) welche durch Anwendung der Symmetrieoperation $-x+1, y, z$ auf die asymmetrische Einheit gebildet wird.

Struktur bekannt.^[179] Neben dieser werden in Kombination mit verschiedenen tertiären Diaminliganden monomere, dimere und trimere Verbindungen gebildet.^[14,21,173] Die Struktur der Verbindung **235** ist die erste, in der ein *iso*-Propyllithiumtetraeder vorliegt.

In $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})(i\text{-PrLi})_4]$ (**235**) ist jede Dreiecksfläche des verzerrten Tetraeders mit einer *iso*-Propylgruppe überkappt. Aufgrund der wenigen Reflexe wurden zum einen keine Wasserstoffatome an den fehlgeordneten Liganden des Cyclohexylrings von $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})(i\text{-PrLi})_4]$ (**235**) gerechnet, zum anderen ist deshalb die Diskussion von Bindungslängen und -winkeln nicht sinnvoll. Versuche, die Verbindung **235** gezielt darzustellen, waren leider nicht erfolgreich.

Weder weitere ähnliche Ansätze noch der Versuch, *iso*-Propyllithium bei Raumtemperatur zu Allyllithium umzusetzen und dieses dann in einem Kristallisationsansatz zu verwenden, führten letztendlich zu der gezielten Darstellung von $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(cis\text{-TMCDA})]$ (**228**). Daher wurde zusätzlich versucht, die einzelnen Lithiumalkyle durch andere Verbindungen auszutauschen.

Da Phenyllithium und Methyllithium ähnliche dimere Verbrückungen wie *iso*-Propyllithium ausbilden, wurde versucht, die *iso*-Propyllithiumeinheit dadurch zu ersetzen. Desweiteren wurde versucht, Allyllithium durch Cyclopentadienyllithium (**236**) und den Liganden *cis*-TMCDA (**158**) durch (*R,R*)-TMCDA (**6**), durch ein Gemisch aus (*R,R*)-TMCDA (**6**), (*S,S*)-TMCDA (**139**) und *cis*-TMCDA (**158**) und durch (–)-Sparteïn (**24**) zu ersetzen (Abb. 4.58).^[180] Während mit diesen Reagenzien keine Koordinationsver-

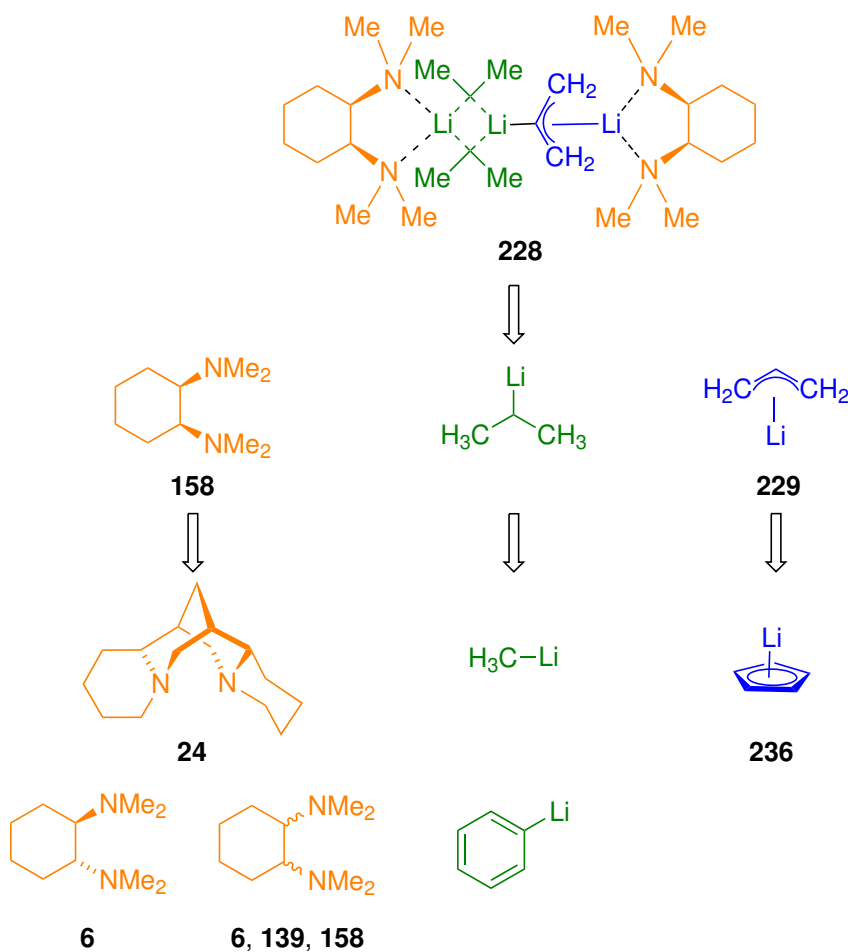


Abb. 4.58: Ersatzmöglichkeiten für die Lithiumalkyle und den Liganden der Verbindung $[(\text{cis-TMCDAs})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(\text{cis-TMCDAs})]$ (**228**).

bindungen mit zwei verschiedenen Lithiumalkylen kristallin erhalten wurden, konnten die Koordinationsverbindungen $[\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\{(\text{R,R})\text{-TMCDAs}\}]$ (**237**), $[\text{LiCp}\{(\text{R,R})\text{-TMCDAs}\}]$ (**238**)^[180] sowie $[\text{LiCp}(\text{cis-TMCDAs})]$ (**239**) synthetisiert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert werden.

Die Verbindung $[\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\{(\text{R,R})\text{-TMCDAs}\}]$ (**237**) kristallisiert aus Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei monomere Verbindungen, in denen die Allylgruppe η^3 -koordiniert ist. Abbildung ?? zeigt die Molekülstruktur im Kristall, Tabelle 4.27 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

In den Molekülen der Allyllithiumverbindung **237** sind die Abstände zwischen

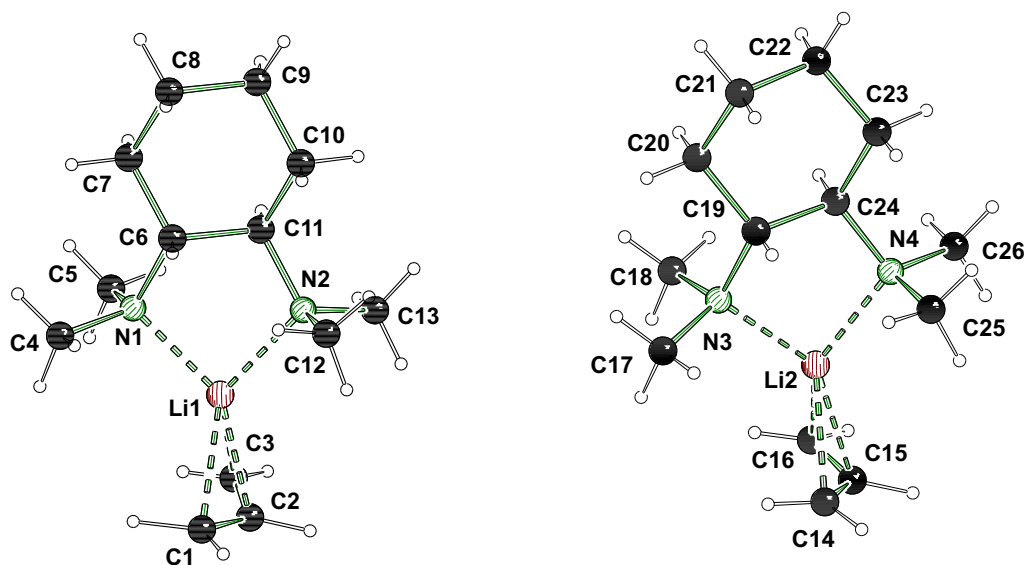


Abb. 4.59: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\{(\text{R},\text{R})\text{-TMCD}\}]$ (**237**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit sind nebeneinander abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Li1 2.024(7), N2–Li1 2.019(6), N1–Li1–N2 88.2(3), Li1–C1 2.283(1), Li1–C2 2.155(7), Li1–C3 2.252(7), N3–Li2 2.045(7), N4–Li2 2.020(6), N3–Li2–N4 87.4(2), Li2–C14 2.229(7), Li2–C15 2.152(7), Li2–C16 2.285(8).

dem Lithiumzentrum und dem Liganden mit Ausnahme der Bindung N3–Li2, welche 2.045(7) Å beträgt, kürzer als in der Verbindung $[(\text{cis-TMCD})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(\text{cis-TMCD})]$ (**228**) [2.024(7) Å (N1–Li1), 2.019(6) Å (N2–Li1), 2.020(6) Å (N4–Li2)]. Die dazugehörigen Winkel sind mit 88.2(3)° (N1–Li1–N2) und 87.4(2)° (N3–Li2–N4) jedoch sehr ähnlich. Die Bindungslängen zwischen dem Lithiumzentrum und der Allylgruppe sind mit 2.283(1) Å (Li1–C1), 2.155(7) Å (Li1–C2) und 2.252(7) Å (Li1–C3) sowie mit 2.29(7) Å (Li2–C14), 2.152(7) Å (Li2–C15) und 2.285(8) Å (Li2–C16) nur geringfügig länger als in Verbindung **228**.

Verbindung $[\text{LiCp}\{(\text{R},\text{R})\text{-TMCD}\}]$ (**238**) kristallisiert aus Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle der Verbindung, die sich strukturell so ähnlich sind, dass im Folgenden nur eines diskutiert wird.^[180] Verbindung $[\text{LiCp}(\text{cis-TMCD})]$ (**239**) kristallisiert ebenfalls aus Pentan, im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstrukturen der beiden Koordinationsverbindungen **238** und **239** im Kristall sind in Abbildung 4.60 dargestellt, Tabelle 4.28 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu

finden).

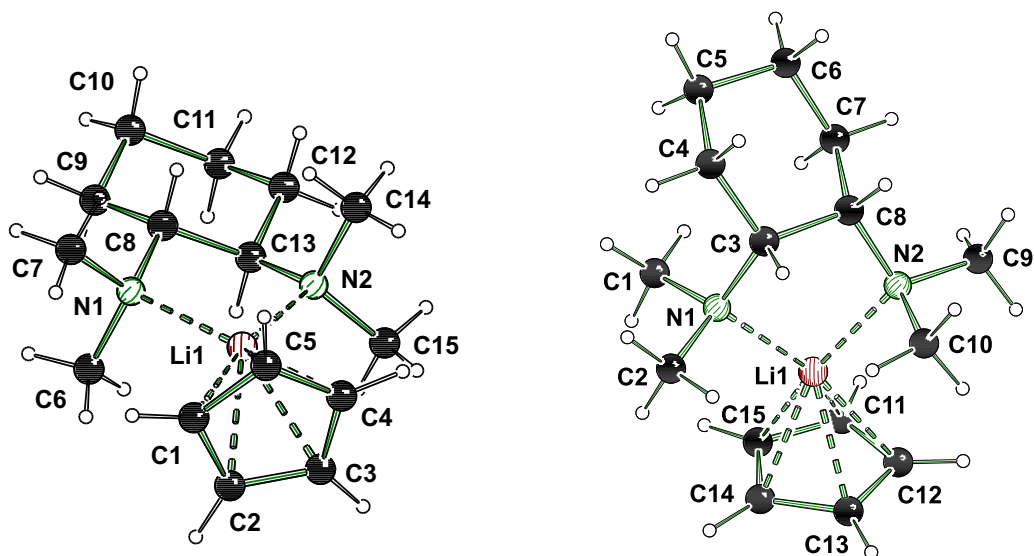


Abb. 4.60: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindungen **238** (links)^[180] und **239** (rechts) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Die asymmetrische Einheit von **238** enthält zwei Moleküle der Verbindung, von denen nur eines abgebildet ist. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **238**: Li1–N1 2.09(3), Li1–N2 2.11(2), N1–Li1–N2 84.2(11), Li1–C1 2.22(2), Li1–C2 2.30(3), Li1–C3 2.31(3), Li1–C4 2.28(4), Li1–C5 2.24(3). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **239**: Li1–N1 2.189(11), Li1–N2 2.081(11), N1–Li1–N2 82.8(4), Li1–C11 2.261(12), Li1–C12 2.266(12), Li1–C13 2.239(12), Li1–C14 2.226(11), Li1–C15 2.235(11).

Bei beiden Verbindungen handelt es sich um monomere Komplexe, in denen der Diaminligand zweizählig an das Lithiumzentrum koordiniert. Der Cp-Ring ist mit einer Seite an das Lithiumzentrum η^5 -koordiniert. Die andere Seite des Rings ist in der asymmetrischen Einheit frei für die Koordination eines weiteren Lithiumreagenzes. Somit sollte die Ausbildung eines Komplexes mit zwei verschiedenen Lithiumalkylen mit LiCp durchaus möglich sein. In beiden Verbindungen sind die Bindungslängen und -winkel vergleichbar. So betragen die N–Li-Abstände 2.09(3) Å (Li1–N1) und 2.11(2) Å (Li1–N2) in Verbindung **238** und 2.189(11) Å (Li1–N1) und 2.081(11) Å (Li1–N2) in Verbindung **239**. Die Bindungslängen zwischen dem Lithiumzentrum und den Kohlenstoffzentren des Cp-Liganden betragen in [LiCp{(R,R)-TMCDA}] (**238**) 2.22(2) Å (Li1–C1) bis 2.31(3) Å (Li1–C3) [Li1–C2 2.30(3) Å, Li1–C4 2.28(4) Å, Li1–C5 2.24(3) Å] und in [LiCp(*cis*-TMCDA)] (**239**) 2.235(11) Å (Li1–C15) bis 2.266(12) Å (Li1–C12) [Li1–C11 2.261(12) Å, Li1–C13

2.239(12) Å, Li1–C14 2.226(11) Å] und sind damit insgesamt etwas kürzer als die Bindungslängen im polymeren Cyclopentadienyllithium (**236**) [2.275 Å–2.335 Å].^[180,181]

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass Versuche, die Verbindung [(*cis*-TMCDA)Li(μ -*i*-Pr)₂Li(C₃H₅)Li(*cis*-TMCDA)] (**228**) oder einen ähnlichen Komplex gezielt zu synthetisieren nicht erfolgreich waren, wenngleich die Geometrien der Verbindungen [LiCp{(*R,R*)-TMCDA}] (**238**) und [LiCp(*cis*-TMCDA)] (**239**) darauf hindeuten, dass eine Koordinationsverbindung mit Cyclopentadienyllithium (**236**) analog zum Komplex **228** geometrisch möglich sein sollte. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Verbindung **228** mit zwei verschiedenen Lithiumalkylen thermodynamisch günstiger, als die entsprechenden Koordinationsverbindungen mit nur einem der Lithiumalkyle ist und daher bevorzugt gebildet wird. Die dafür geeigneten Reaktionsbedingungen zu finden bleibt Gegenstand zukünftiger Forschung.

Tabelle 4.26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}]_2(\mu\text{-Ph})_2$ (**227**) und $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(cis\text{-TMCDA})]$ (**228**).

Strukturbezeichnung	227	228
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{Li}_2\text{N}_4$	$\text{C}_{29}\text{H}_{63}\text{Li}_3\text{N}_4$
Formelmass [g/mol]	260.38	488.65
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Zelldimension [Å,°]	a = 16.7224(13) b = 12.6623(9) c = 16.7224(13) $\beta = 118.06$	a = 12.0087(6) b = 14.0310(6) c = 20.1060(8) $\beta = 92.561(4)$
Zellvolumen [Å ³]	3124.8(4)	3384.4(3)
Formeleinheiten pro Zelle	8	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.107	0.959
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	0.063	0.054
F(000)	1168	1096
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.40 x 0.20	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.37 bis 25.00	2.23 bis 26.00
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-15 \leq k \leq 15$ $-19 \leq l \leq 19$	$-14 \leq h \leq 14$ $-17 \leq k \leq 17$ $-24 \leq l \leq 24$
Anzahl gemessener Reflexe	39394	35288
Unabhängige Reflexe	5496 [$R_{int} = 0.0522$]	6623 [$R_{int} = 0.0408$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	5496 / 0 / 352	6623 / 0 / 365
Goodness-of-fit an F^2	1.054	1.051
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0414$ $wR2 = 0.0782$	$R1 = 0.0446$ $wR2 = 0.1007$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0793$ $wR2 = 0.0825$	$R1 = 0.0815$ $wR2 = 0.1056$
Restelektronendichte [$e/\text{Å}^3$]	0.140 und -0.158	0.222 und -0.182

Tabelle 4.27: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [(*cis*-TMCDALi(μ -*i*-Pr)(*i*-PrLi)₄) (235) und [Li(C₃H₅){(*R,R*)-TMCDALi}] (237) (die absoluten Strukturparameter sind aufgrund der nicht vorhandenen Schweratome nicht aussagekräftig).

Strukturbezeichnung	235	237
Summenformel	C ₂₅ H ₄₇ Li ₅ N ₂	C ₁₃ H ₂₇ LiN ₂
Formelmasse [g/mol]	410.35	218.31
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pmn</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 14.571(6) b = 11.120(3) c = 9.317(3)	a = 8.625(5) b = 12.896(5) c = 13.322(5) β = 94.61(6)
Zellvolumen [Å ³]	1509.6(8)	1477.0(12)
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	0.903	0.982
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	0.049	0.056
F(000)	452	488
Kristallgröße [mm ³]	0.1 x 0.2 x 0.1	0.40 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2 θ [°]	2.30 bis 25.00	2.20 bis 25.00
Indexbereich	-17 \leq h \leq 10 -13 \leq k \leq 8 -8 \leq l \leq 11	-10 \leq h \leq 10 -14 \leq k \leq 15 -15 \leq l \leq 15
Anzahl gemessener Reflexe	4644	14138
Unabhängige Reflexe	2269 [<i>R</i> _{int} = 0.0635]	4922 [<i>R</i> _{int} = 0.0622]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2269 / 4 / 180	4922 / 1 / 337
Goodness-of-fit an F ²	1.043	0.807
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	<i>R</i> 1 = 0.0678 <i>wR</i> 2 = 0.0709	<i>R</i> 1 = 0.0392 <i>wR</i> 2 = 0.0375
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.2296 <i>wR</i> 2 = 0.0794	<i>R</i> 1 = 0.1317 <i>wR</i> 2 = 0.0413
Absoluter Strukturparameter	-0(5)	-4(3)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.192 und -0.178	0.126 und -0.148

Tabelle 4.28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [LiCp{(R,R)-TMCDA}] (**238**) (der absolute Strukturparameter ist aufgrund der nicht vorhandenen Schweratome nicht aussagekräftig) und [LiCp(*cis*-TMCD A)] (**239**).

Strukturbezeichnung	238	239
Summenformel	C ₁₅ H ₂₇ LiN ₂	C ₁₅ H ₂₇ LiN ₂
Formelmasse [g/mol]	242.33	242.33
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimension [Å,°]	a = 8.112(6) b = 13.072(8) c = 14.297(6) β = 93.07(5)	a = 6.1367(5) b = 15.7406(12) c = 15.5336(10) β = 95.990(7)
Zellvolumen [Å ³]	1513.9(15)	1492.28(19)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.063	1.079
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	0.061	0.062
F(000)	536	536
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.40 x 0.30	0.30 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.11 bis 27.00	2.59 bis 27.00
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 9$ $-16 \leq k \leq 7$ $-16 \leq l \leq 11$	$-7 \leq h \leq 7$ $-20 \leq k \leq 20$ $-19 \leq l \leq 19$
Anzahl gemessener Reflexe	3749	19613
Unabhängige Reflexe	2846 [$R_{int} = 0.0918$]	3233 [$R_{int} = 0.0521$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2846 / 1 / 333	3233 / 0 / 167
Goodness-of-fit an F ²	0.565	1.011
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0409$ $wR2 = 0.0309$	$R1 = 0.1402$ $wR2 = 0.4565$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.2778$ $wR2 = 0.0475$	$R1 = 0.1775$ $wR2 = 0.4632$
Absoluter Strukturparameter	10(8)	
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.129 und -0.118	0.828 und -0.353

4.2.4 Synthese von *cis*-TMCDA-Derivaten mit stereogenem Stickstoffzentrum

Besonders interessant wären chirale *cis*-TMCDA-Derivate. In diesem Fall könnte der Ligand ähnlich wie (–)-Sparteïn (24) (Kapitel 2.1) und (*R,R*)-TMCDA (6) (Kapitel 1.2) zur Erhöhung der Stereoselektivität von Reaktionen an Lithiumorganyle oder Übergangsmetallsalze koordiniert werden. Um *cis*-TMCDA (158) in einen chiralen Liganden umzuwandeln, muss die Drehspiegelachse des Moleküls aufgehoben werden. Dazu müsste zum Beispiel an einer der beiden NMe₂-Gruppen eine Methylgruppe durch eine andere Alkylgruppe ersetzt werden. Auf diese Art und Weise entstünde auch wieder ein stereogenes Stickstoffzentrum (Abb. 4.61).

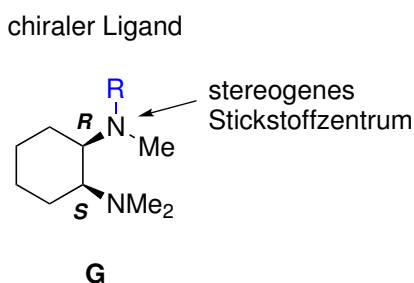
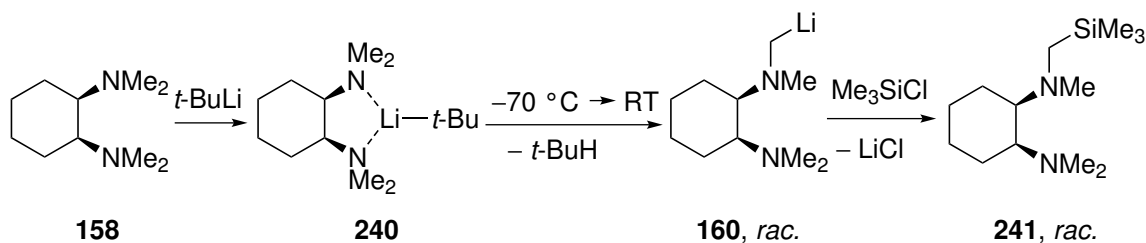


Abb. 4.61: Ein chirales *cis*-TMCDA-Derivat des Typs G.

α -Lithiierung von *cis*-TMCDA (158)

Die Darstellung eines Racemats eines chiralen *cis*-TMCDA-Derivats könnte zum Beispiel durch die bereits in Kapitel 2.2.5 erläuterte Vorkoordination über den Komplex 240, α -Lithiierung zum Produkt 160 und anschließende Substitution zur Verbindung 241 erfolgen (Schema 4.29). Ob dies möglich ist, sollte sowohl experimentell als auch mit quantenchemischen Rechnungen untersucht werden.



Schema 4.29: Mögliche Darstellung eines Racemats eines *cis*-TMCDA-Derivats.

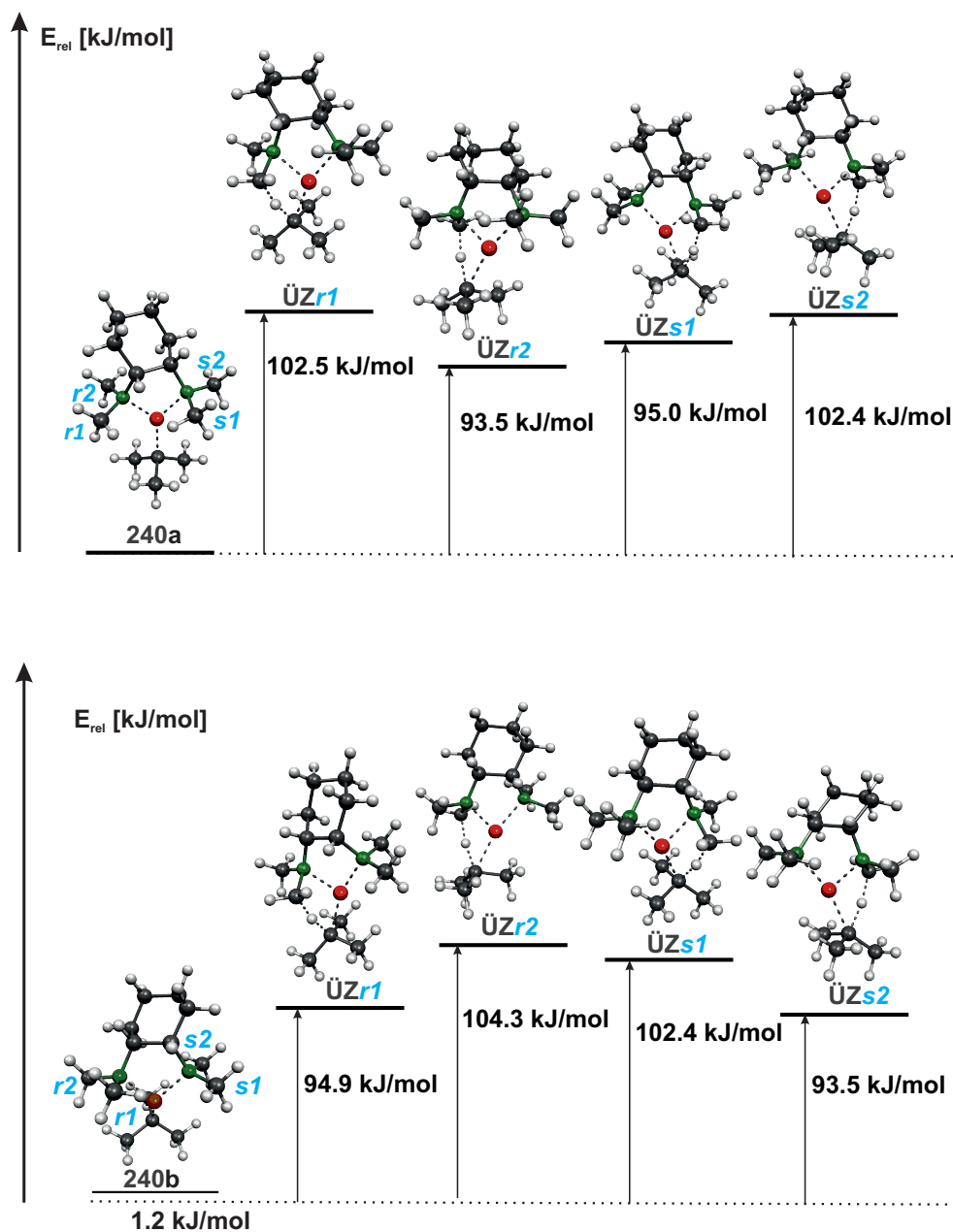
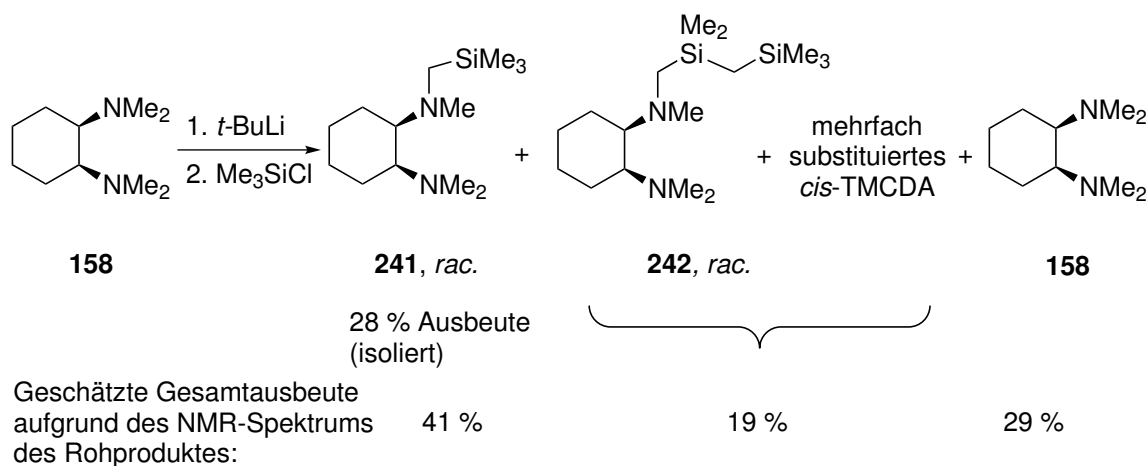


Abb. 4.62: Aktivierungsenergien [M052X/6-31+G(d)^[113-117]] für die Deprotonierung an den verschiedenen Methylgruppen der Verbindung **240** relativ zu den Koordinationsverbindungen (mit MOLEKEL^[118]-Darstellungen der optimierten Edukte und Übergangszustände (ÜZ)).

Die Lithiierung einer Methylgruppe in α -Position zu einem Stickstoffzentrum wurde bereits für andere Diaminliganden, wie (*R,R*)-TMCDAs (**6**) untersucht (Kapitel 2.2.5, Schema 2.21). Um herauszufinden, ob die Energiebarriere für die α -Deprotonierung von *cis*-TMCDAs (**158**) durch Vorkoordination ebenfalls genügend abgesenkt wird, um ein Ablaufen der Reaktion bei Raumtemperatur zu ermöglichen, wurden zunächst quantenchemische Berechnungen mit dem Programm Gaussian03^[128], der Methode M052X^[113] und dem Basissatz 6-31+G(d)^[114-117] durchgeführt. Die Koordinationsverbindung **240** kann zwei verschiedene Konformere bilden. Am Cyclohexylring ist entweder die Dimethylamingruppe des (*S*)-konfigurierten Kohlenstoffzentrums äquatorial und die Dimethylamingruppe des (*R*)-konfigurierten Kohlenstoffzentrums axial angeordnet (**240a**) oder umgekehrt (**240b**). Erwartungsgemäß weisen die Konformere einen Energieunterschied von lediglich 1 kJ/mol auf.

Anschließend wurden die Übergangszustände $\ddot{U}Zr1$, $\ddot{U}Zr2$, $\ddot{U}Zs1$ und $\ddot{U}Zs2$ für die Deprotonierungen der Methylgruppen **r1**, **r2**, **s1** und **s2** berechnet. Die Aktivierungsenergien weisen keine kinetische Bevorzugung einer Gruppe auf, da die vier günstigsten Übergangszustände mit 93-95 kJ/mol sehr ähnlich sind (Abb. 4.62). Mit einer Aktivierungsenergie von unter 100 kJ/mol sollte die α -Lithiierung von *cis*-TMCDAs (**158**) problemlos bei Raumtemperatur erfolgen. Dementsprechend ergab die Deprotonierung des Liganden **158** und anschließende Reaktion mit Trimethylchlorsilan auch das Racemat des neuen trimethylsilyls substituierten *cis*-TMCDAs, **241**, welches mit 28 % Ausbeute rein erhalten wurde (Schema 4.30).



Schema 4.30: Darstellung des Racemats des *cis*-TMCDAs-Derivats **241**.

Quantenchemische Berechnungen

Unerwartet war jedoch die Bildung des zweifach substituierten Produktes **242** sowie mehrfachsubstituierter Produkte (aufgrund dieser Nebenprodukte wurde auch unsubstituiertes Edukt reisoliert). Diese konnten nicht isoliert werden und wurden nur mittels GC-MS-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie untersucht. Um die Bildung der höhersubstituierten Produkte zu erklären, wurden quantenchemische Rechnungen, sowohl zur Kinetik als auch zur Thermodynamik dieser Reaktion, durchgeführt. Dazu wurden zwei Rotationsisomere des Aggregats **243** bestehend aus dem *cis*-TMEDA-Derivat **241** (es wurde das Isomer gewählt, dessen Bildung im vorherigen Rechenschritt die geringste Aktivierungsenergie benötigte) und *tert*-Butyllithium optimiert. In Verbindung **243a** ist die Bindung CH₂-SiMe₃ entlang der Hauptmolekülachse ausgerichtet, während sie in Verbindung **243b** senkrecht dazu steht (Abb. 4.63). Das Konformer **243a** ist 10 kJ/mol günstiger.

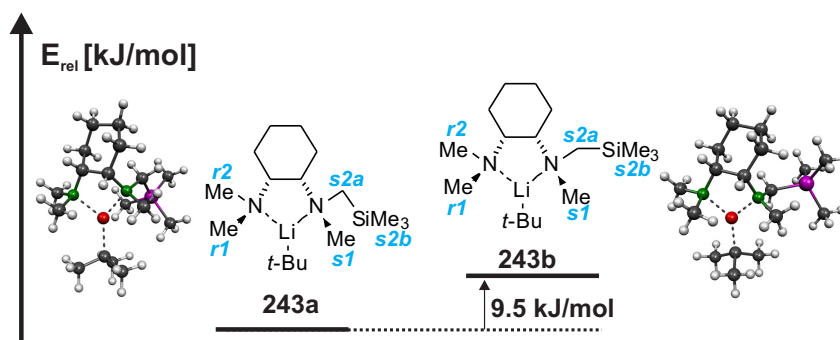


Abb. 4.63: Relative Energie verschiedener Konformere [berechnet mit M052X/6-31+G(d)^[113–117]] der Koordinationsverbindung **243** (MOLEKEL^[118]-Darstellungen der optimierten Strukturen).

Im Anschluss wurden die Aktivierungsenergien für die Deprotonierung der drei stickstoffgebundenen Methylgruppen (welche im Folgenden mit $r1$, $r2$ und $s1$ bezeichnet werden) sowie für die CH₂-Gruppe ($s2a$) und eine der Methylgruppen der SiMe₃-Gruppe ($s2b$) berechnet (Abb. 4.64). Für die Deprotonierung der Position $s2a$ im Molekül **243a** konnte erwartungsgemäß kein Übergangszustand berechnet werden, da die Wasserstoffatome geometrisch in die falsche Richtung zeigen. Die Aktivierungsenergie für die Deprotonierung der CH₂-Gruppe (Position $s2a$) des Komplexes **243b** ist mit 70 kJ/mol am günstigsten und wird von der Deprotonierung der Gruppe $s2b$ der Komplexe **243a**

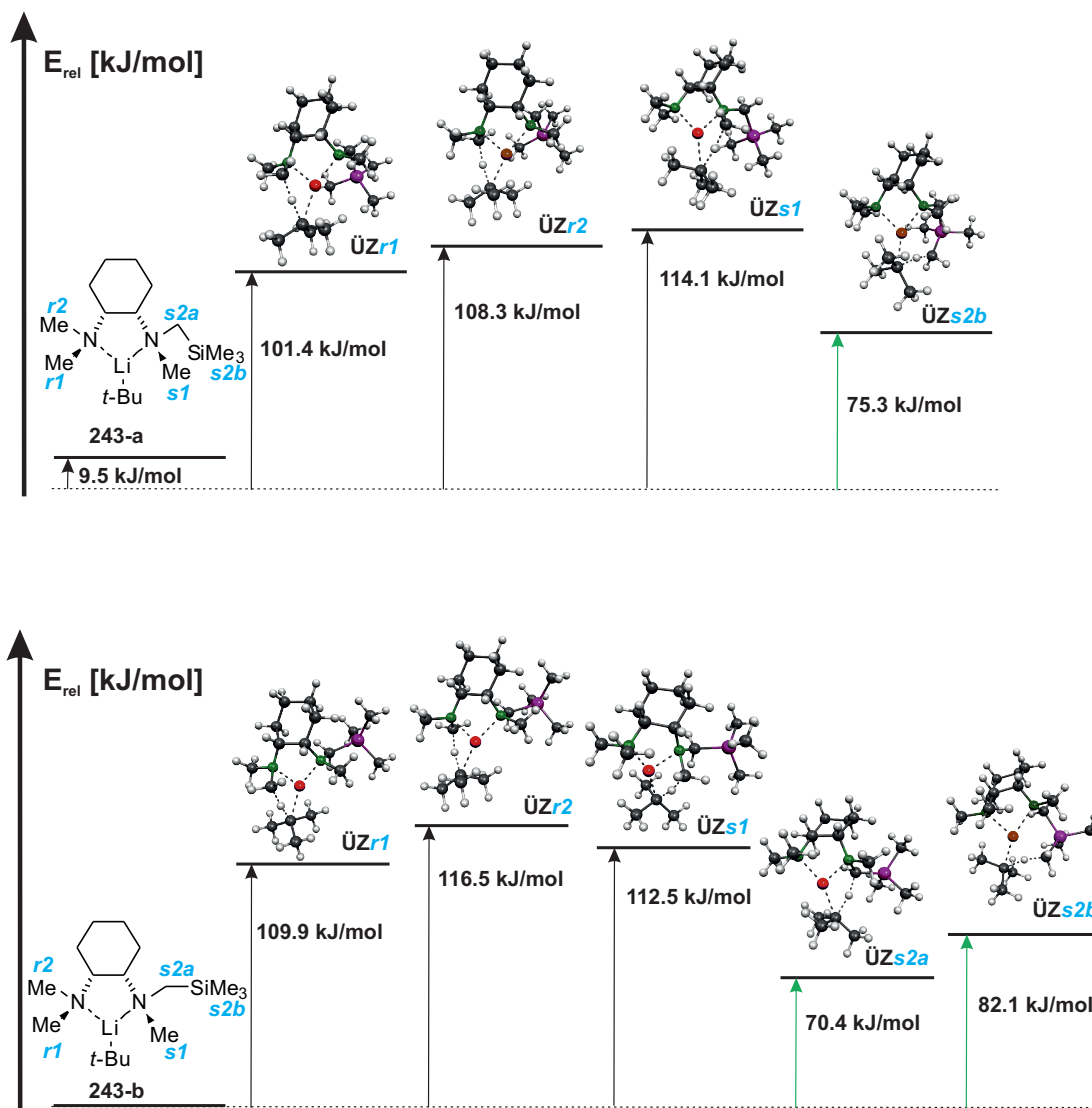


Abb. 4.64: Aktivierungsenergien [M052X/6-31+G(d)^[113-117]] für die Deprotonierung an den verschiedenen Methylgruppen der Verbindung 243 relativ zur Koordinationsverbindung (MOLEKEL^[118]-Darstellungen der optimierten Strukturen).

(75 kJ/mol) und **243b** (82 kJ/mol) gefolgt. Obwohl die Deprotonierung der CH₂-Gruppe kinetisch bevorzugt wird, ist die Deprotonierung an Position *s2b* statistisch begünstigt (da die Siliciumgruppe 9 Wasserstoffatome enthält), daher verwundert es nicht, dass das Produkt **242** dieser Deprotonierung im NMR-Spektrum erkennbar war.

Die Deprotonierung von TMS-*cis*-TMCDA (*rac.*) (**241**) ist mit 70-82 kJ/mol Aktivierungsenergie gegenüber der Deprotonierung von *cis*-TMCDA (**158**) (93 kJ/mol) so deutlich kinetisch begünstigt, dass in einer Konkurrenzreaktion bevorzugt TMS-*cis*-TMCDA (*rac.*) (**241**) lithiiert werden sollte. Dies würde die Bildung von zwei- und mehrfach-substituierten Produkten erklären, jedoch nur, wenn im Reaktionsgemisch neben TMS-*cis*-TMCDA (*rac.*) (**241**) ausreichend nicht reagiertes *tert*-Butyllithium vorliegt.

Dies wäre im Falle der Ausbildung des Aggregats [(*t*-BuLi)(*cis*-TMCDA-Li)]₂ (**244**), in dem jeder lithiierte Ligand **160** zusätzlich ein Äquivalent Lithiumorganyl koordiniert, gegeben. Eine Verbindung dieser Art ist für den Liganden (*R,R*)-TMCDA (**6**) bekannt.^[17] Mittels quantenchemischer Berechnungen sollte herausgefunden werden, ob die Struktur des Aggregats [(*t*-BuLi)(*cis*-TMCDA-Li)]₂ (**244**) gegenüber Aggregaten der reinen Verbindung **160** thermodynamisch begünstigt ist.

Für den lithiierten Liganden **160** ist die Ausbildung mehrerer Aggregate denkbar: Das bereits erwähnte dimere Mischaggregat mit *tert*-Butyllithium, [(*t*-BuLi)(*cis*-TMCDA-Li)]₂ (**244**), sowie das trimere Aggregat [*cis*-TMCDA-Li]₃ **160-3** und das tetramere Aggregat [*cis*-TMCDA-Li]₄ **160-4**. Diese drei Aggregate sind bereits für lithiiertes (*R,R*)-TMCDA (**6**) oder ein racemisches Gemisch aus lithiiertem (*R,R*)-TMCDA (**6**) und lithiiertem (*S,S*)-TMCDA (**139**) bekannt^[17,80] (Kapitel 2.2.5, Schema 2.22) und erschienen deshalb auch für die Verbindung **160** plausibel. Das Mischaggregat **244** kann dabei in drei verschiedenen Konformationen vorliegen. Es zeigt sich, dass das transoide Aggregat **244a** deutlich günstiger als die Aggregate **244b** und **244c** ist (Abb. 4.65).

Für die Verbindungen **160-3** und **160-4** wurden die Geometrien der literaturbekanntesten Verbindungen für den Liganden *cis*-TMCDA (**158**) adaptiert. Die Liganden waren in der trimeren Verbindung **160-3** zunächst gestaffelt angeordnet, drehten sich im Laufe der Rechnung jedoch, so dass die in Abbildung 4.66 gezeigte Verbindung gebildet wurde. Im Tetramer wurde die gestaffelte Anordnung der Liganden während der Strukturoptimierung beibehalten. Die berechnete Struktur des Tetramers **160-4** weist eine kleine imaginäre Frequenz von -5.8 cm^{-1} auf. Eine Frequenzrechnung auf einem höheren Niveau (mit einem feineren Grid) zeigt jedoch, dass es sich um ein Minimum handelt (zum Energievergleich wurde jedoch die ursprüngliche Rechnung verwendet). Ein Vergleich

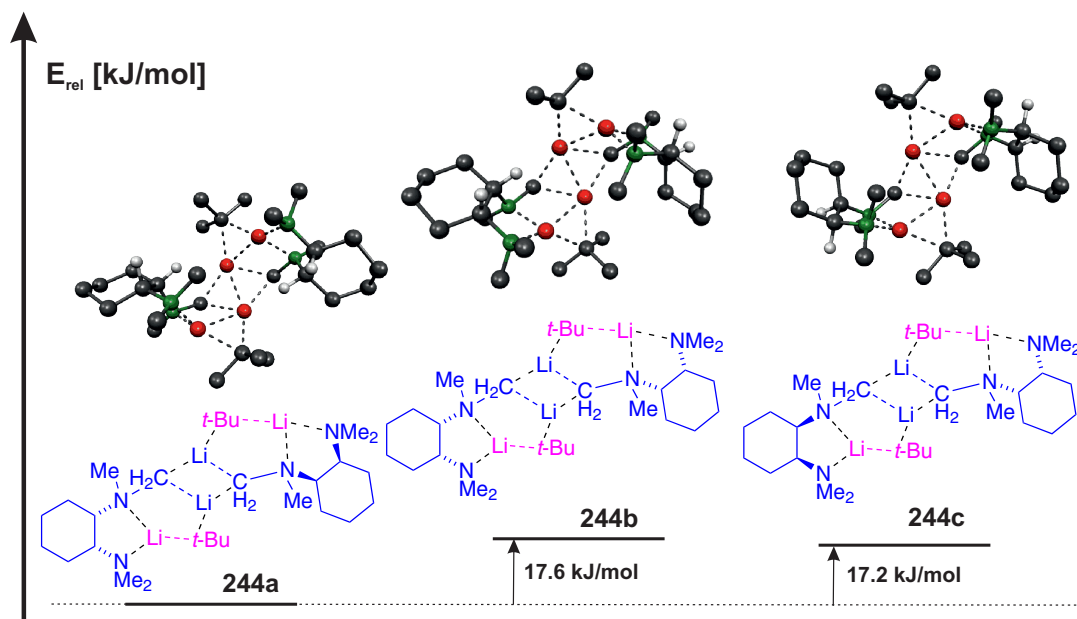


Abb. 4.65: Verschiedene Konformationen [berechnet mit M052X/6-31+G(d)^[113–117]] des Aggregates **244** mit Strukturformeln und MOLEKEL^[118]-Darstellungen der optimierten Aggregate (zur besseren Übersicht wurden mit Ausnahme der Wasserstoffatome an den stereogenen Kohlenstoffzentren keine Wasserstoffatome abgebildet).

der Energie des Tetramers mit 4/3 der Energie der trimeren Verbindung zeigt, dass **160-4** 104.4 kJ/mol günstiger ist (Abb. 4.66).

Anschließend wurde die Summe der halben berechneten Energien der Verbindung **160-4** und der Verbindung $[t\text{-BuLi}]_4$ mit der Energie der Verbindung **244** verglichen. Entgegen der ursprünglichen Annahme, ist die Verbindung **244** 5.4 kJ/mol ungünstiger (Abb. 4.67). Diese Energiedifferenz ist jedoch so klein, dass das Gleichgewicht durch die Entropie des Lösemittels in Richtung des Mischaggregats **244** verschoben werden könnte.

Versuche, die Bildung von Aggregaten analog zur Verbindung **244** zu verhindern und damit die Ausbeute an Nebenprodukten zu verringern, indem anstelle von *tert*-Butyllithium andere Lithiumorganyle eingesetzt wurden, waren nicht erfolgreich. Mit *sec*-Butyllithium und *iso*-Propyllithium wurde ein ähnliches Produktgemisch wie beim Einsatz von *tert*-Butyllithium erhalten, während die Reaktion mit *n*-Butyllithium nicht ablief. Auch der Versuch einer Transmetallierung mit einer Magnesiumverbindung war nicht erfolgreich. Für die Darstellung von TMS-*cis*-TMCDA (*rac.*) (**241**) ist dies

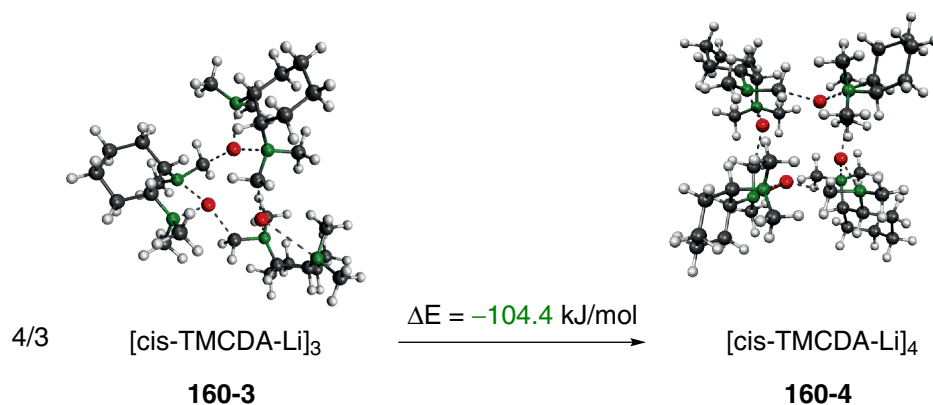


Abb. 4.66: Vergleich der Energien der Verbindungen $[\text{cis-TMCDA-Li}]_3$ **160-3** und $[\text{cis-TMCDA-Li}]_4$ **160-4** [berechnet mit M052X/6-31+G(d)^[113-117], mit MOLEKEL^[118]-Darstellungen der optimierten Strukturen].

nicht so problematisch, da sich das gewünschte Produkt problemlos destillativ abtrennen lässt, die Ausbeute an Nebenprodukten nicht sehr hoch ist und das nicht reagierte *cis*-TMCDA (**158**) sauber abgetrennt und wiederverwertet werden kann.

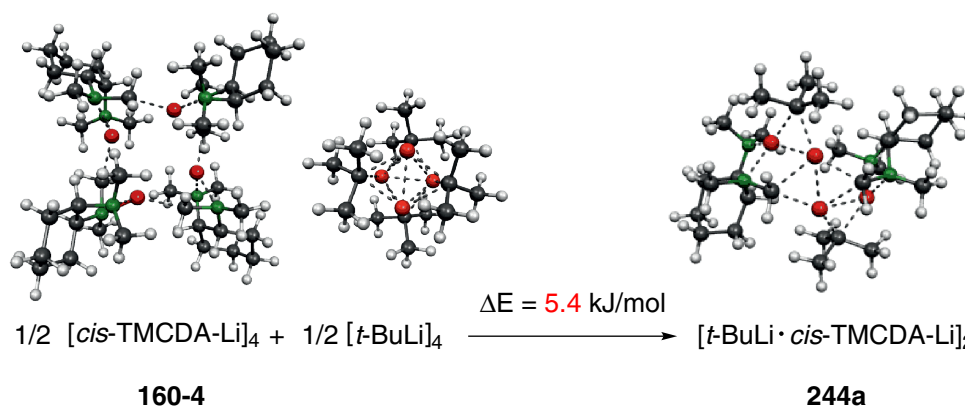
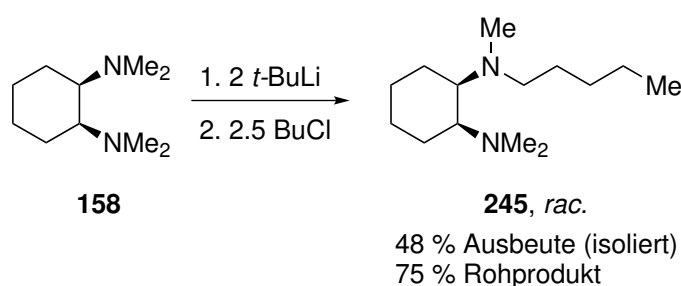


Abb. 4.67: Vergleich der Hälfte der Summen der Energien der Verbindungen **160-4** und $[t\text{-BuLi}]_4$ mit der Energie der Verbindung **244a**, berechnet mit M052X/6-31+G(d)^[113-117].

Synthese weiterer *cis*-TMCDA-Derivate

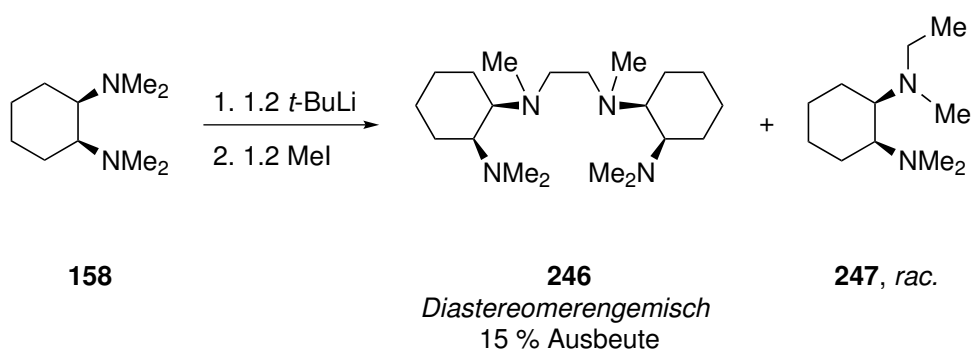
Die zuvor gewonnenen Erkenntnisse zu der Ausbildung des Mischaggregats **244** konnten jedoch verwendet werden, um die Ausbeute eines weiteren *cis*-TMCDA-Derivats

zu erhöhen. Bei der Deprotonierung von *cis*-TMCDA (**158**) mit nur einem Äquivalent *tert*-Butyllithium und anschließender Reaktion mit 1-Chlorbutan wurde die neue Verbindung *cis*-PTMCDA (*rac.*) (**245**) ohne Nebenprodukte, jedoch aufgrund der möglichen Bildung des Aggregats **244** mit einer niedrigen Ausbeute von 19 % (28 % Rohprodukt) erhalten. Wie erwartet, konnte die Ausbeute der Reaktion unter Verwendung von zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium deutlich verbessert werden, so dass das Produkt mit 48 % Ausbeute (75 % Rohprodukt) rein erhalten wurde (Schema 4.31).



Schema 4.31: Darstellung von *cis*-PTMCDA (*rac.*) (**245**).

Um chirale *cis*-TMCDA-Derivate mit stereogenen Stickstoffzentren zu erhalten, müsste in einem nächsten Schritt eine Racematspaltung erfolgen. Dazu wurden die neuen Liganden die Umsetzung der racemischen Gemische der Liganden TMS-*cis*-TMCDA (*rac.*) (**241**) und *cis*-PTMCDA (*rac.*) (**245**) mit zahlreichen chiralen Säuren untersucht, es konnte jedoch in keinem Fall eine selektive Kristallisation oder Fällung eines der diastereomeren Salze der chiralen Liganden beobachtet werden.



Schema 4.32: Darstellung weiterer *cis*-TMCDA-Derivate.

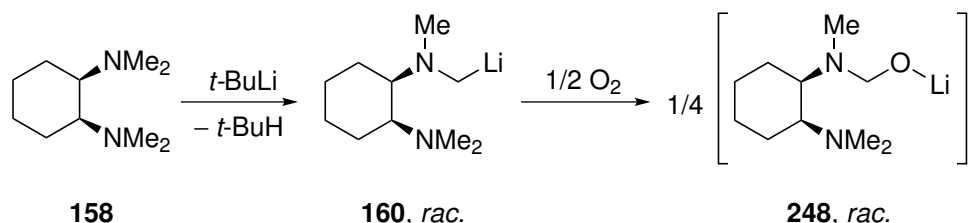
In einem weiteren Versuch wurde mittels α -Lithiierung die neue Verbindung Bis-*cis*-TMCDA (*Diastereomerengemisch*) (**246**) mit 15 % Ausbeute rein erhalten, die dabei

ebenfalls erhaltene neue Verbindung *cis*-ETMCDA (*rac.*) (**247**) wurde nicht isoliert (Schema 4.32). Es wurde versucht, das erhaltene Diastereomeregemisch durch selektive Kristallisation mit verschiedenen Übergangsmetallsalzen zu trennen. Jedoch konnten weder mit NiCl₂ noch mit Zinkhalogeniden, CoCl₂, HgBr₂ oder CuCl₂ Kristalle erhalten werden.

Es kann zusammengefasst werden, dass mit der Synthese von *cis*-TMCDA (**158**) und der Darstellung von racemischen Gemischen chiraler Derivate mittels α -Lithiierung die ersten Schritte zum Erhalt chiraler *cis*-TMCDA-Derivate mit stereogenen Stickstoffzentren erschlossen wurden. Der letzte Schritt der Racematspaltung bleibt Gegenstand zukünftiger Forschung.

4.2.5 Sauerstoffinsertion in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung

Im Rahmen der α -Lithiierung von *cis*-TMCDA (**158**) wurde versucht, eine Einkristallröntgenstrukturanalyse des lithiierten Liganden **160** zu erhalten. Dabei wurden in einem der Ansätze Kristalle von tetramerem *N*-Lithiummethoxy-*N,N',N'*-trimethylcyclohexan-(*1R,2S*)-diamin (*rac.*) (**248**) entdeckt. Diese Verbindung besteht aus lithiiertem *cis*-TMCDA (**158**) mit einer Sauerstoffinsertion in die C–Li-Bindung (Schema 4.33). Der Sauerstoff gelangte vermutlich aufgrund der langen Lagerung und des mehrmaligen Einengens der Lösung in das Reaktionsgefäß.



Schema 4.33: Mögliche Darstellung von *N*-Lithiummethoxy-*N,N',N'*-trimethylcyclohexan-(*1R,2S*)-diamin (*rac.*) (**248**).

Es stellte sich die Frage, ob Verbindungen mit der Einheit NCH₂OLi bereits bekannt sind. Eine umfassende Literaturrecherche zeigte, dass es zahlreiche Beispiele von Verbindungen mit der Einheit NCH₂OM für Metalle wie Kupfer^[182-188], Germanium^[189], Nickel^[190,191], Gallium^[190,192] oder Indium^[192] gibt. Nur im Falle einer der Kupferverbindungen wurde die entsprechende Einheit durch Zugabe von Sauerstoff dargestellt^[188], in den anderen Fällen handelt es sich meist um Ligandenaustauschreaktionen am Me-

tallzentrum. Während besonders Kupferverbindungen mit diesem Synthesebaustein bereits verbreitet sind, ist die genaue Einheit NCH_2OLi bisher nur in einer veröffentlichten Verbindung zu finden: Die Verbindung $(\text{LiOCH}_2\text{Ni-Pr}_2)_6$ (**249**) wurde im Arbeitskreis MITZEL zunächst als Nebenprodukt erhalten und dann durch Zugabe eines Gemisches aus Argon und wenig Sauerstoff zu lithiiertem Diisopropylmethylamin gezielt dargestellt.^[193] Bei der im Rahmen dieser Arbeit zufällig synthetisierten tetrameren Verbindung *N*-Lithiummethoxy-*N,N',N'*-trimethylcyclohexan-(*1R,2S*)-diamin (*rac.*) (**248**) handelt es sich demnach zwar nicht um die erste Verbindung mit dem Synthesebaustein NCH_2OLi , jedoch um die erste, die zusätzlich stereogene Zentren besitzt. Im Hinblick auf die Synthese neuer chiraler TMCDA-Derivate war es deshalb von großem Interesse zu untersuchen, ob die Verbindung **248** auch gezielt dargestellt werden kann. Dazu wurde zunächst *cis*-TMCDA (**158**) wie bereits in Kapitel 4.2.4 beschrieben lithiiert und anschließend auf -78°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde für wenige Sekunden Druckluft durch die Lösung geleitet woraufhin sich bei Lagerung unter Argon bei -78°C Kristalle der gewünschten Verbindung **248** bildeten.

Die Verbindung **248** kristallisiert aus Pentan im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $I4_1/a$. Die asymmetrische Einheit enthält $1/4$ Molekül der tetrameren Verbindung **248**, das tetramere Molekül wird durch Anwendung der Symmetrioperationen $-x+5/4$, $y-1/4$, $-z+1/4$, $-x+1$, $-y+3/2$, z und $x+1/4$, $-y+5/4$, $-z+1/4$ generiert. Das enthaltene Lösungsmittel konnte nicht verfeinert werden und wurde mit SQUEEZE entfernt. Abbildung 4.68 zeigt die die Struktur des ganzen Tetramers im Kristall (**a**) mit einer schematischen Darstellung eines Ausschnitts des Tetramers (**b**), Tabelle 4.29 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

In zwei der vier Liganden eines Tetramers befindet sich die Einheit NCH_2OLi am (*S*)-konfigurierten Kohlenstoffzentrum und weist eine (*R*)-Konfiguration am entsprechenden stereogenen Stickstoffzentrum auf, in den anderen beiden Liganden liegt das Enantiomer vor. Die CH_2OLi -Gruppe weicht dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings nicht aus. Die freien Elektronenpaare beider Stickstoffzentren des Liganden zeigen zur Mitte des Moleküls. Es wird demnach eines der beiden für *cis*-TMCDA (**158**) günstigsten Rotationsisomere ausgebildet (Kapitel 4.2.3, Abbildung 4.53). Diese Anordnung hat zudem den Vorteil, dass dadurch das Stickstoffzentrum N_2 mit einer Bindungslänge von $2.082(4)$ Å an das durch die Symmetrioperation $-x+5/4$, $y-1/4$, $-z+1/4$ generierte Lithiumzentrum Li_i koordinieren kann und somit den zentralen O–Li-pseudo-Würfel der tetrameren Verbindung zusätzlich stabilisiert. Ein ähnlicher Sauerstoff–Metall-Würfel

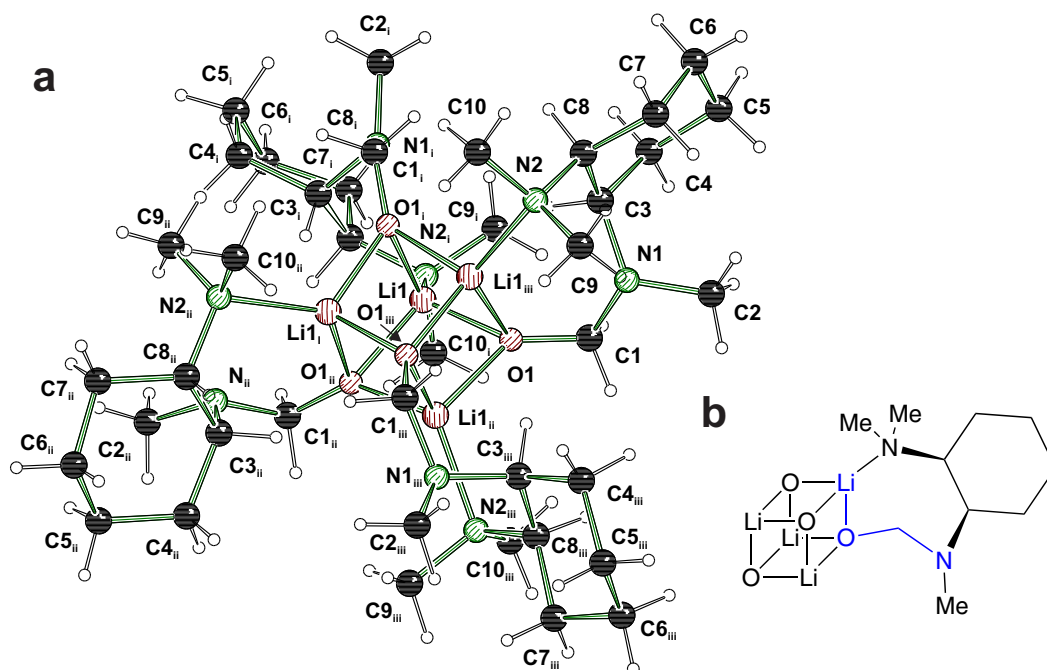


Abb. 4.68: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der tetrameren Verbindung **248** (a) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Die schematische Abbildung **b** zeigt den zentralen O-Li-Würfel der tetrameren Verbindung mit einem der Liganden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **248**: O-Li 1.888(4), O-Li_i 1.987(4) (Symmetrieeoperation $-x+5/4, y-1/4, -z+1/4$), O-Li_{ii} 1.937(4) (Symmetrieeoperation $-x+1, -y+3/2, z$), N2-Li_i 2.082(4), C1-O-Li 137.42(17).

stellt auch die zentrale Einheit einer der bereits erwähnten Nickel-Verbindungen dar.^[191] Die Kanten des pseudo-Würfels besitzen O-Li-Bindungslängen von 1.888(4) Å (O-Li), 1.987(4) Å (O-Li_i Symmetrieeoperation $-x+5/4, y-1/4, -z+1/4$) und 1.937(4) Å (O-Li_{ii}, Symmetrieeoperation $-x+1, -y+3/2, z$) und sind damit den entsprechenden Bindungslängen der hexameren Verbindung (LiOCH₂Ni-Pr₂)₆ (**249**), die 1.846-1.981 Å betragen, sehr ähnlich.^[193] Der Winkel C1-O-Li beträgt 137.42(17)°.

Mit der gezielten Synthese von tetramerem *N*-Lithiummethoxy-*N,N,N'*-trimethylcyclohexan-(1*R*,2*S*)-diamin (*rac.*) (**248**) wurde die Grundlage zur Darstellung chiraler Synthesebausteine mit der Einheit NCH₂OLi geschaffen. Nächste Schritte würden die Substitution des Lithiumatoms durch eine Alkylgruppe und die anschließende Racematspaltung beinhalten. Auch eine Übertragung der Reaktion auf (*R,R*)-TMCDA (**6**) ist denkbar und sollte problemlos möglich sein. Diese Weiterführung der Reaktion bleibt Gegenstand zukünftiger Forschung.

Tabelle 4.29: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung *N*-Lithiummethoxy-*N,N',N''*-trimethylcyclohexan-(1*R*,2*S*)-diamin (*rac.*) (**248**).

Strukturbezeichnung	248
Summenformel	C ₄₀ H ₈₄ Li ₄ N ₈ O ₄
Formelmasse [g/mol]	768.91
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>I</i> ₄ <i>1/a</i>
Zelldimension [Å,°]	a = 13.3386(5) b = 13.3386(5) c = 32.614(3)
Zellvolumen [Å ³]	5787.4(6)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ⁻³]	0.882
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	0.056
F(000)	1696
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2 θ [°]	2.42 bis 24.99
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 15 -38 ≤ l ≤ 38
Anzahl gemessener Reflexe	38485
Unabhängige Reflexe	2559 [R _{int} = 0.0547]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	2559 / 0 / 131
Goodness-of-fit an F ²	1.072
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0521 wR2 = 0.1610
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0961 wR2 = 0.1707
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.170 und -0.121

4.3 Aufbau stereogener Stickstoffzentren mit spezifischer Konfiguration durch Ringschlussreaktionen von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten

Tertiäre 1,2-Diamine wie TMEDA (**141**) können mit Dihalogenmethan durch eine doppelte Substitutionsreaktion einen zweifach positiv geladenen Fünfring bilden (Schema 2.24, Kapitel 4.3). Diese Reaktion wurde allerdings noch nicht für (*R,R*)-TMCDA (**6**), *cis*-TMCDA (**158**) oder (*R,R*)-TMCDA-Derivate untersucht. Die Ringschlussreaktion mit diesen Liganden ist jedoch sehr interessant, da mit *cis*-TMCDA (**158**) große Dikationen dargestellt werden könnten, die zum Auskristallisieren großer Dianionen geeignet sind. Mit (*R,R*)-TMCDA (**6**) würde zudem ein Dikation dargestellt, das in seiner Eigenschaft als chirales Reagenz in der Racematspaltung chiraler Anionen Anwendung finden könnte. Durch die Reaktion von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten mit Dihalogenmethan könnte möglicherweise eine spezifische Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum eingestellt und somit eines der drei möglichen, in Abbildung 4.69 dargestellten, Diastereomere des Typs **I** selektiv gebildet werden. Die Reaktion sollte zunächst mit verschiedenen Halogenalkanen an *cis*-TMCDA (**158**) und (*R,R*)-TMCDA (**6**) untersucht werden. Anschließend sollte die Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren untersucht werden.

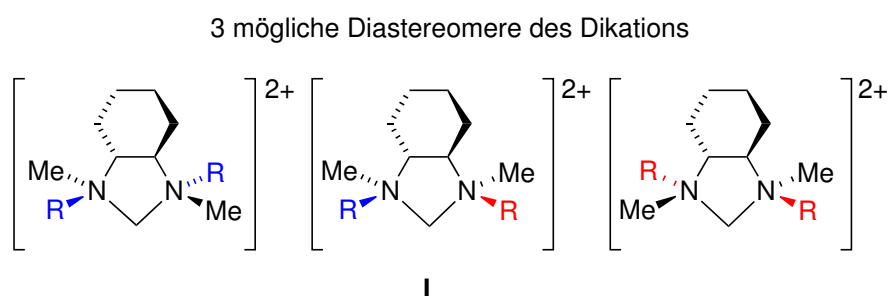
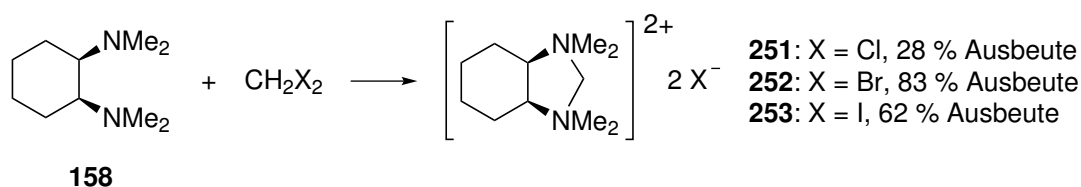


Abb. 4.69: Mögliche Diastereomere des Typs **I**, die bei der Reaktion von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten mit zwei stereogenen Stickstoffzentren mit Dihalogenmethan entstehen können.

4.3.1 Ringschlussreaktionen von *cis*-TMCDA (158) und (*R,R*)-TMCDA (6) mit Dihalogenmethan: Dikationen ohne stereogene Stickstoffzentren

Reaktion von *cis*-TMCDA (158) mit Dihalogenmethan

Zunächst wurde untersucht, ob *cis*-TMCDA (158) mit Dichlormethan reagiert. Dazu wurde der Ligand in einem Überschuss Dichlormethan gelöst und das Reaktionsgemisch mit Acetonitril überschichtet. In einem geschlossenen Gefäß wurden innerhalb eines Zeitraums von sieben Tagen Kristalle des Ringschlussproduktes [*cis*-CTMI]Cl₂ (251) erhalten (die Abkürzungen der Namen aller Ringschlussprodukte sind im Abkürzungsverzeichnis erklärt). Durch Filtrieren und Waschen mit Diethylether wurde die Verbindung mit einer Ausbeute von 28 % erhalten. Auf gleiche Weise konnten mit Dibrommethan und Diiodmethan die Salze [*cis*-CTMI]Br₂ (252) und [*cis*-CTMI]I₂ (253) mit 83 % und 62 % Ausbeute kristallin erhalten werden (Schema 4.34). Neben den Kristallisationsansätzen wurde eine weitere Darstellungsmethode untersucht. Durch Rühren eines Gemisches aus Ligand und Dihalogenmethan im Überschuss konnten die gleichen Verbindungen als Pulver erhalten werden. Da die Ausbeute in den Pulveransätzen jedoch geringer war, werden im Folgenden nur die Ausbeuten der Kristallisationsansätze genannt.^[125]



Schema 4.34: Reaktion von *cis*-TMCDA (158) mit Dichlormethan, Dibrommethan und Diiodmethan.^[125]

Die NMR-Spektren der Verbindungen **251**, **252** und **253** weisen unabhängig von den Anionen stets die gleichen Signale und Verschiebungen auf. Auch zwischen dem Kristallisations- und dem Pulveransatz können keine Unterschiede beobachtet werden. Diese Tendenz zeigt sich auch bei allen anderen im Folgenden diskutierten Ringschlussprodukten. Bei den Verbindungen **251**, **252** und **253** bilden die diastereotopen Wasserstoffatome der Methylenbrücke im ¹H-NMR-Spektrum ein gut aufgelöstes AB-System. Die diastereotopen Methylreste an den Stickstoffzentren weisen im ¹H- und im ¹³C-NMR-Spektrum, wie bereits aus den Koordinationsverbindungen mit *cis*-TMCDA (**158**)

bekannt (Kapitel 4.2.2), deutlich unterschiedliche Verschiebungen auf.^[125]

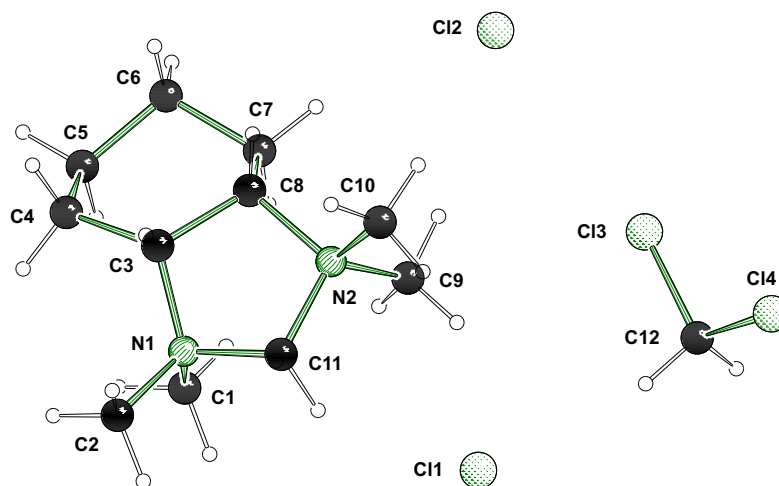


Abb. 4.70: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[cis\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**251**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]).^[125] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C11 1.479(3), N2–C11 1.501(3), C3–N1–C11 101.67(17), C8–N2–C11 105.78(18), N1–C11–N2 107.22(16).

Die Verbindung $[cis\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**251**) kristallisiert in Form von farblosen Nadeln, die zu Plättchen zerfallen, im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Salz **251** ein Äquivalent Dichlormethan. Aus diesem Grund sind die Kristalle nicht stabil, wenngleich das Salz selber, genau wie alle im Folgenden diskutierten Salze, durchaus stabil ist. Die asymmetrische Einheit der Verbindung **251** ist in Abbildung 4.70 gezeigt, Tabelle 4.30 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffzentren und der Methylenbrücke sind im Kation der Verbindung $[cis\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**251**) mit 1.479(3) Å (N1–C11) und 1.501(3) Å (N2–C11) ähnlich wie die entsprechenden Bindungen in der Verbindung N,N,N',N' -Tetramethylimidazolidiniumchlorid (**148**) [1.509(2) Å und 1.493(2) Å].^[86] Im Gegensatz zur Verbindung N,N,N',N' -Tetramethylimidazolidiniumchlorid (**148**) liegt im Fünfring der Verbindung $[cis\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**251**) die Spitze der Briefumschlagkonformation nicht an einem der Kohlenstoffzentren, sondern am Stickstoffzentrum N1. Dementsprechend ist der Winkel C3–N1–C11 mit 101.67(17)° deutlich kleiner als die Winkel C8–N2–C11 [105.78(18)°] und N1–C11–N2 [107.22(16)°].^[125]

$[cis\text{-CTMI}]\text{Br}_2$ (**252**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit der farblosen Blöcke enthält neben einem Molekül

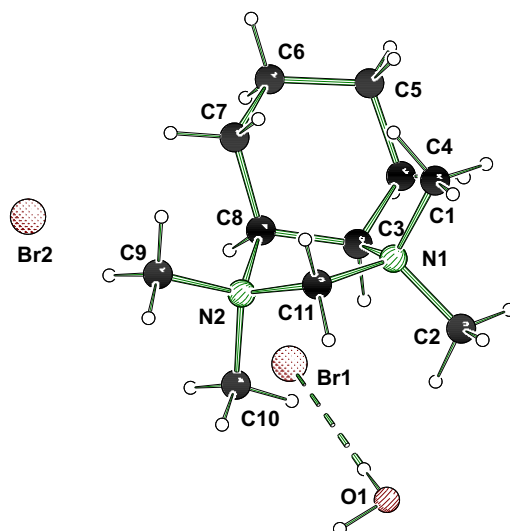


Abb. 4.71: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[cis\text{-CTMI}]\text{Br}_2$ (**252**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]).^[125] Ausgewählte Abstände, Bindungslängen [Å], und -winkel [°]: N1–C11 1.508(3), N2–C11 1.493(3), N1–C11–N2 106.67(18), C3–N1–C11 106.04(17), C8–N2–C11 104.37(18), O1–Br1 3.382(3), H10A–Br1 2.585(39), O1–H10A–Br1 177(3), O1–Br_{2*i*} 3.393(3), H10B–Br_{2*i*} 2.510(30), O1–H10B–Br_{2*i*} 168(3) (Symmetrieoperation $-x+1, y+1/2, -z+3/2$).

der Verbindung ein Molekül Wasser und ist in Abbildung 4.71 dargestellt. Tabelle 4.30 enthält nähere Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Das Wassermolekül bildet zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den Bromidanionen aus. Der Abstand O1–Br1 beträgt 3.382(3) Å [H10A–Br1 2.585(39) Å, O1–H10A–Br1 177(3)°] und der Abstand O1–Br_{2*i*} 3.393(3) Å [H10B–Br_{2*i*} 2.510(30) Å, O1–H10B–Br_{2*i*} 168(3)°, Symmetrieoperation $-x+1, y+1/2, -z+3/2$]. Der Fünfring des Kations der Verbindung **252** weist eine Briefumschlagkonformation auf, deren Spitze anders als in $[cis\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**251**) aber ähnlich wie in der Verbindung *N,N,N',N'*-Tetramethylimidazolidiniumchlorid (**148**)^[86] am Kohlenstoffzentrum C8 liegt, während die Atome N1, C3, N2 und C11 eine Ebene bilden. Die N–C-Bindungen zur Methylenbrücke betragen 1.508(3) Å (N1–C11) und 1.493(3) Å (N2–C11). Der Winkel N1–C11–N2 ist mit 106.67(18)° den Winkeln C3–N1–C11 [106.04(17)°] und C8–N2–C11 [104.37(18)°] an den Stickstoffzentren sehr ähnlich.^[125]

Verbindung $[cis\text{-CTMI}]\text{I}_2$ (**253**) bildet gelbliche, verwachsene Nadeln, die im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* kristallisieren. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Äquivalente des Salzes **253** sowie fünf Äquivalente Diiodmethan. Deshalb

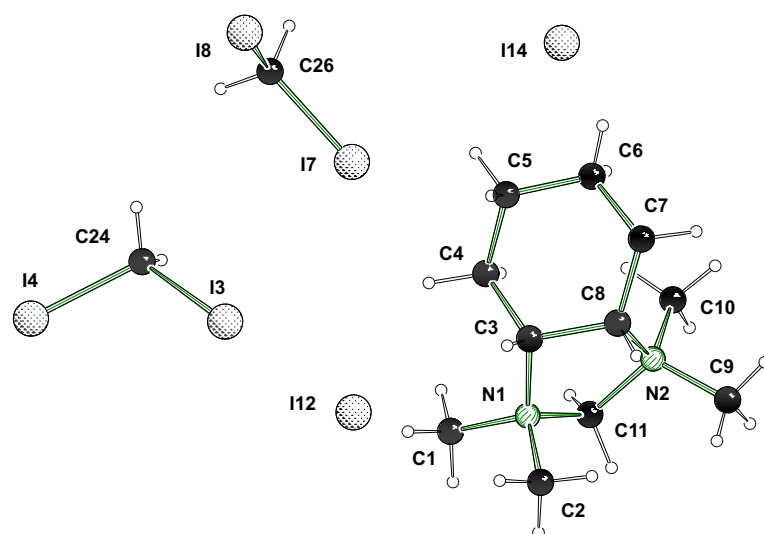


Abb. 4.72: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[cis\text{-CTMI}]_2\text{I}_2$ (**253**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Die asymmetrische Einheit enthält zwei Äquivalente des Salzes **253** und fünf Äquivalente Diiodmethan, aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit ist nur ein Ausschnitt abgebildet.^[125] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C11 1.457(13), N2–C11 1.544(13), N1–C11–N2 105.7(8), C3–N1–C11 107.4(8), C8–N2–C11 105.6(7).

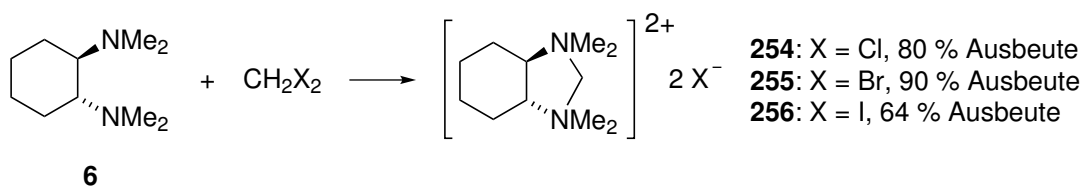
sind auch diese Kristalle nicht stabil. Die beiden Kationen der asymmetrischen Einheit sind sich strukturell so ähnlich, dass im Folgenden nur eines diskutiert wird und in Abbildung 4.72 dargestellt ist. Tabelle 4.31 enthält nähere Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[125]

Es fällt auf, dass die Bindungslängen zwischen den Stickstoffzentren und der Methylengruppe im Kation des Salzes **253** mit 1.457(13) Å (N1–C11) deutlich kleiner beziehungsweise mit 1.544(13) Å (N2–C11) deutlich größer als in den Verbindungen **251** und **252** sind, wobei ein offensichtlicher Grund dafür nicht erkennbar ist. Die Geometrie des Fünfrings der Verbindung $[cis\text{-CTMI}]_2\text{I}_2$ (**253**) weist wie in der Verbindung **252** eine Briefumschlagkonformation auf, dessen Ecke am stereogenen Kohlenstoffzentrum C3 liegt. Dementsprechend sind die Winkel N1–C11–N2 [105.7(8)°], C3–N1–C11 [107.4(8)°] und C8–N2–C11 [105.6(7)°] den entsprechenden Winkeln im Molekül **252** sehr ähnlich.^[125]

Es kann zusammengefasst werden, dass mit den Salzen **251**, **252** und **253** mittels einer einfachen Substitutionsreaktion große Dikationen geschaffen wurden. Für diese ist ein Einsatz in der Kristallisation von großen Dianionen denkbar.

Reaktion von (*R,R*)-TMCDA (**6**) mit Dihalogenmethan

Soll mittels Kristallisation eine Racematspaltung chiraler Anionen oder Dianionen erreicht werden, muss das eingesetzte Dikation jedoch zusätzlich chiral sein. Deshalb wurde parallel zu *cis*-TMCDA (**158**) die Reaktion von (*R,R*)-TMCDA (**6**) mit Dichlormethan, Dibrommethan und Diiodmethan sowie mit Chloroform und Dichlorethan untersucht. Mit Chloroform und Dichlorethan konnte keine Reaktion beobachtet werden. Mit Dichlormethan, Dibrommethan und Diiodmethan wurden jedoch, unter den für die Reaktion von *cis*-TMCDA (**158**) beschriebenen Bedingungen, die Salze [(*R,R*)-CTMI]Cl₂ (**254**), [(*R,R*)-CTMI]Br₂ (**255**) und [(*R,R*)-CTMI]I₂ (**256**) mit 80 %, 90 % und 64 % Ausbeute gebildet (Schema 4.35). Die NMR-Spektren der drei Salze weisen keine unterschiedlichen Verschiebungen auf. Im Vergleich zu den Kationen ausgehend von *cis*-TMCDA (**158**) sind die Methylgruppen an den Stickstoffzentren zwar diastereotop, die Wasserstoffatome der Methylengruppe aufgrund der C₂-Achse jedoch nicht.^[125]



Schema 4.35: Reaktion von *cis*-TMCDA (**158**) mit Dichlormethan, Dibrommethan und Diiodmethan.^[125]

[(*R,R*)-CTMI]Cl₂ (**254**) kristallisiert aus Dichlormethan und Acetonitril im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*₂₁₂₁. Die asymmetrische Einheit der farblosen Nadeln enthält neben der Verbindung **254** zwei Wassermoleküle. Abbildung 4.73 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall, Tabelle 4.31 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffzentren und der Methylenbrücke sind mit 1.500(3) Å (N1–C11) und 1.528(3) Å (N2–C11) länger als in der entsprechenden Verbindung **251**, die ausgehend von *cis*-TMCDA (**158**) synthetisiert wird. Im Gegensatz zur Verbindung **251** liegt die Spitze der Briefumschlagkonformation im durch die Substitutionsreaktion gebildeten Fünfring am Kohlenstoffzentrum C8 und nicht am Stickstoffzentrum. Dementsprechend weichen auch die Winkel C3–N1–C11 [104.02(16)°], C8–N2–C11 [104.93(17)°] und N1–C11–N2 [107.04(19)°] deutlich von den entsprechenden Winkeln in Verbindung **251** ab. Die zwei Wassermoleküle der asymmetrischen Ein-

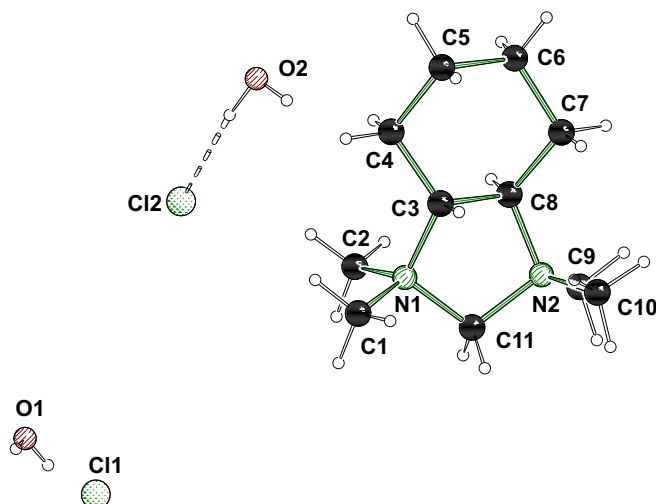
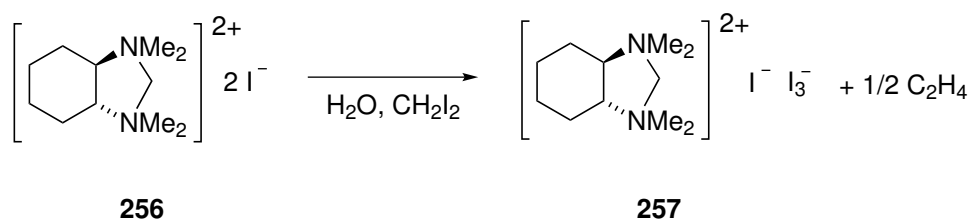


Abb. 4.73: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[(R,R)\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**254**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]),^[125] Ausgewählte Abstände, Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C11 1.500(3), N2–C11 1.528(3), C3–N1–C11 104.02(16), C8–N2–C11 104.93(17), N1–C11–N2 107.04(19), O2–Cl2 3.242(2), H203–Cl2 2.355(30), O2–H203–Cl2 166(3), O1–Cl1_{*i*} 3.100(3), H200–Cl1_{*i*} 2.446(22), O1–H200–Cl1_{*i*} 179(2) (Symmetrieoperation $-x+1/2, -y+1, z-1/2$), O1–Cl2_{*ii*} 3.127(2), H201–Cl2_{*ii*} 2.035(36), O1–H201–Cl2_{*ii*} 170(3) (Symmetrieoperation $-x+1, y+1/2, -z+1/2$), O2–O1_{*iii*} 2.827(3), H202–O1_{*iii*} 2.160(19), O2–H202–O1_{*iii*} 155(2) (Symmetrieoperation $x+1, y-1, z$).

heit stabilisieren die Struktur im Kristall durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloridanionen sowie untereinander. Innerhalb der asymmetrischen Einheit wird die Wasserstoffbrückenbindung O2–H203–Cl2 mit einem O2–Cl2-Abstand von 3.242(2) Å ausgebildet [H203–Cl2 2.355(30) Å, O2–H203–Cl2 166(3)°]. Des Weiteren werden drei Wasserstoffbrückenbindungen mit benachbarten Molekülen ausgebildet, mit Abständen von 3.100(3) Å (O1–Cl1_{*i*}) [H200–Cl1_{*i*} 2.446(22) Å, O1–H200–Cl1_{*i*} 179(2)°, Symmetrieoperation $-x+1/2, -y+1, z-1/2$], 3.127(2) Å (O1–Cl2_{*ii*}) [H201–Cl2_{*ii*} 2.035(36) Å, O1–H201–Cl2_{*ii*} 170(3)°, Symmetrieoperation $-x+1, y+1/2, -z+1/2$] und 2.827(3) Å (O2–O1_{*iii*}) [H202–O1_{*iii*} 2.160(19) Å, O2–H202–O1_{*iii*} 155(2)°, Symmetrieoperation $x+1, y-1, z$] beitragen.

Verbindung **255** wurde zwar kristallin erhalten (mit den Gitterkonstanten $a = 24.493$ Å, $b = 10.211$ Å, $c = 7.657$ Å, $\beta = 105.682^\circ$), eine kristallographische Untersuchung ergab jedoch keine sinnvolle Lösung einer entsprechenden Kristallstruktur, obwohl der Datensatz von sehr guter Qualität war.^[125] Aus dem NMR-Spektrum und der Elementaranalyse ist ersichtlich, dass in den Kristallen zusätzlich zu der Verbindung

255 ein Äquivalent Dibrommethan enthalten ist.



Schema 4.36: Mögliche Reaktion von $[(R,R)\text{-CTMI}]_2$ (**256**) in Wasser.^[125]

Das Salz $[(R,R)\text{-CTMI}]_2$ (**256**) kristallisiert aus Diiodmethan und Acetonitril im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Salz **256** auch ein Äquivalent Diiodmethan. Dieses überschüssige Diiodmethan führte dazu, dass sich aus der in Wasser gelösten Verbindung $[(R,R)\text{-CTMI}]_2$ (**256**) nach einigen Wochen purpurne Kristalle (Nadeln) der Verbindung $[(R,R)\text{-CTMI}][\text{I}_3]\text{I}$ (**257**) bildeten (Abb. 4.36). Die Verbindung **257** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Abbildung 4.74 und Abbildung 4.75 zeigen die beiden Verbindungen **256** und **257** im Kristall, Tabelle 4.32 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[125]

Beide Salze weisen sehr ähnliche Winkel an den Stickstoffzentren [**256**: $104.9(7)^\circ$ (C3–N1–C11) und $105.9(6)^\circ$ (C8–N2–C11), **257**: $105.0(7)^\circ$ (C3–N1–C11) und $104.4(7)^\circ$ (C8–N2–C11)] sowie an den Methylenbrücken [**256**: $107.0(7)^\circ$ (N1–C11–N2), **257**: $107.4(7)^\circ$ (N1–C11–N2)] auf. Die Spitze der Briefumschlagkonformation des durch den Ringschluss gebildeten Fünfrings liegt in beiden Verbindungen an einem stereogenen Kohlenstoffzentrum (an C3 in **256** und an C8 in **257**). Die Bindungen zum verbrückenden Kohlenstoffzentrum sind im Salz $[(R,R)\text{-CTMI}]_2$ (**256**) mit $1.476(11) \text{ \AA}$ (N1–C11) und $1.492(9) \text{ \AA}$ (N2–C11) jedoch deutlich kleiner als die entsprechenden Bindungslängen im Salz **257**, welche $1.504(10) \text{ \AA}$ (N1–C11) und 1.520 \AA (N2–C11) betragen. Das Triiodidanion in der Verbindung **257** ist mit einem Winkel von $173.54(3)^\circ$ (I2–I3–I4) nahezu linear angeordnet, die Bindungslängen innerhalb des Anions betragen $3.116(1) \text{ \AA}$ (I2–I3) und $2.817(9) \text{ \AA}$ (I3–I4).^[125]

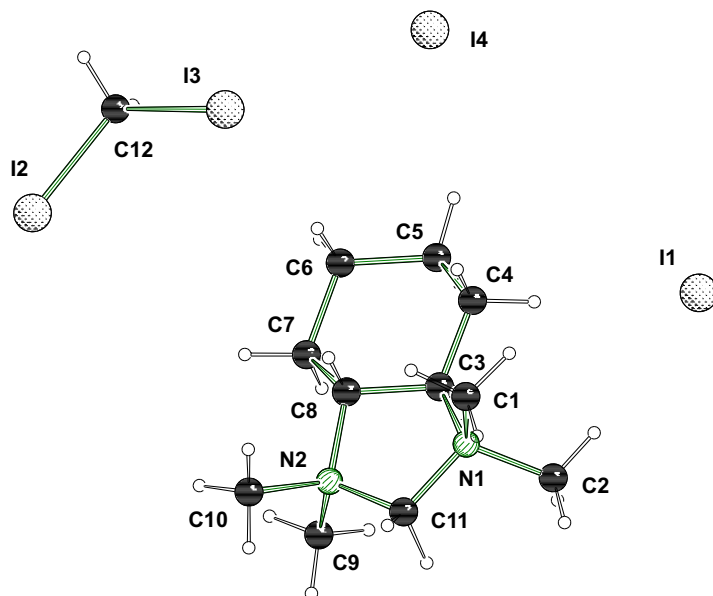


Abb. 4.74: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[(R,R)\text{-CTMI}]\text{I}_2$ (256) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]),^[125] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C11 1.476(11), N2–C11 1.492(9), C3–N1–C11 104.9(7), C8–N2–C11 105.9(6), N1–C11–N2 107.0(7).

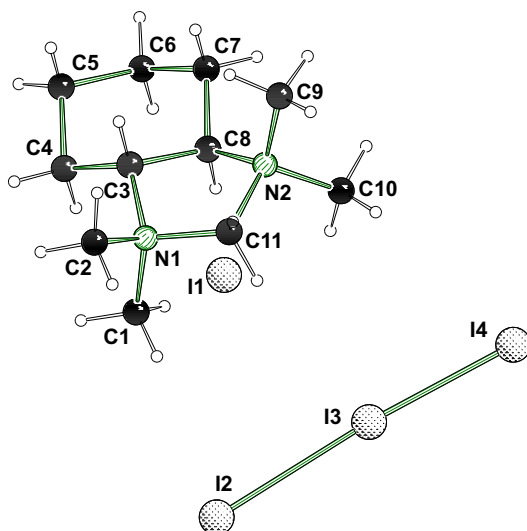
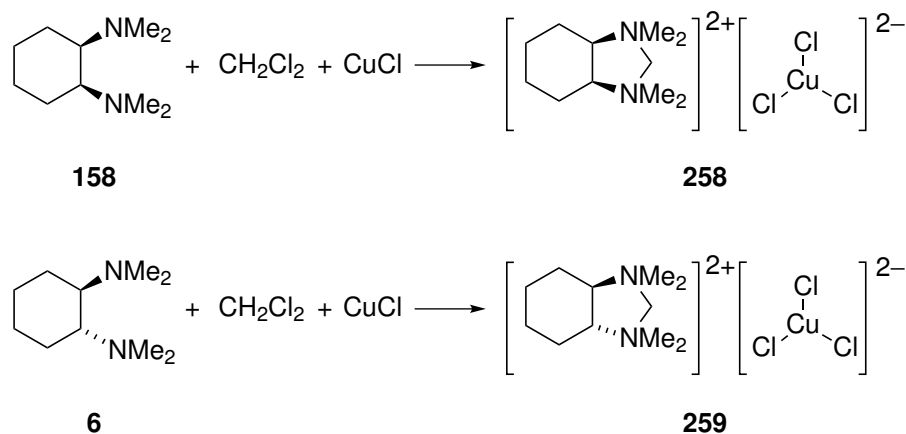


Abb. 4.75: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[(R,R)\text{-CTMI}][\text{I}_3]\text{I}$ (257) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]),^[125] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C11 1.504(10), N2–C11 1.521(11), C3–N1–C11 105.0(7), C8–N2–C11 104.4(7), N1–C11–N2 107.4(7), I2–I3 3.116(1), I3–I4 2.817(9), I2–I3–I4 173.54(3).

Anwendung der cyclischen Dikationen

Ob die Kationen der Verbindungen $[cis\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**251**) und $[(R,R)\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**254**) tatsächlich dafür geeignet sind, mit sterisch anspruchsvollen Dianionen einen Kristallverband zu bilden, wurde exemplarisch an dem Dianion $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ untersucht. Es sind nur wenige Kristallstrukturen bekannt, die dieses Anion enthalten. Die gezielte Synthese von K_2CuCl_3 oder die gemischt-valente Verbindung mit einem Cu(II)-Dikation liefert im Kristall Ketten des Dianions oder Ketten des Dianions alternierend mit dem Dikation.^[194,195] Frei in der Kristallstruktur vorliegendes Trichloridocuprat(I) ist bekannt^[196-198] wurde aber bisher nicht gezielt erhalten. Mit den Dikationen der Verbindungen **251** und **254** konnte die gezielte Kristallisation erreicht werden. Dazu wurde CuCl in Dichlormethan suspendiert und anschließend der Ligand zugegeben. Im Gegensatz zur Darstellung der Koordinationsverbindung $[\text{CuCl}\{(R,R)\text{-TMCD}\}]$ (**165**) wurde in diesem Fall gezielt unter nicht vollständig inerten Bedingungen gearbeitet, woraufhin sich durch Spuren von Wasser eine grüne Lösung mit farblosen Kristallen der Salze $[cis\text{-CTMI}][\text{CuCl}_3]$ (**258**) beziehungsweise $[(R,R)\text{-CTMI}][\text{CuCl}_3]$ (**259**) bildete (Schema 4.37).^[125] Die Bildung von Trichloridocuprat(I) in Gegenwart von Spuren von Wasser wurde bereits von CLEGG beobachtet^[195] und wurde nicht näher untersucht.



Schema 4.37: Darstellung von $[cis\text{-CTMI}][\text{CuCl}_3]$ (**258**) und $[(R,R)\text{-CTMI}][\text{CuCl}_3]$ (**259**).^[125]

Die Salze **258** und **259** kristallisieren als farblose Blöcke im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen $P2_1/n$ und $P2_1$. Während die asymmetrische Einheit der Verbindung **258** nur ein Molekül enthält, sind in der asymmetrischen Einheit der Verbindung **259** zwei Moleküle zu finden, die sich so sehr unterscheiden, dass im Folgenden beide

Moleküle von **259** diskutiert werden. Da sich der Kristall von $[(R,R)\text{-CTMI}][\text{CuCl}_3]$ (**259**) bei der Messung der Einkristallröntgenstrukturanalyse zersetzte, müssen die im Folgenden diskutierten Bindungslängen und -winkel mit Vorsicht betrachtet werden. Abbildung 4.76 zeigt von den Verbindungen **258** und **259** jeweils nur ein Molekül, Tabelle 4.33 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[125]

Die Bindungen der Stickstoffzentren zu den Methylenbrücken der Dikationen betragen etwa 1.5 Å [**258**: 1.508(3) Å N1–C11 und 1.492(8) Å N2–C11, **259**: 1.492(8) Å N2–C11, 1.507(7) Å N3–C22 und 1.502(8) Å N4–C22], lediglich die Bindung N1–C11 in **259** ist mit 1.568(7) Å deutlich länger, auch im Vergleich zu den zuvor diskutierten Dikationen, die ausgehend von *cis*-TMCD (158) und (*R,R*)-TMCD (6) gebildet wurden. Die entsprechenden Winkel im durch den Ringschluss gebildeten Fünfring variieren zwischen 101.4(5)° (C19–N4–Cl2 in **259**) und 106.95(16)° (N1–C11–N2 in **258**). In beiden Dikationen liegt die Spitze der Briefumschlagkonformation des Fünfrings auf einem stereogenen Kohlenstoffzentrum, auf C8 in **258** und auf C8 und C19 in **259**.^[125]

In den Kristallstrukturen der beiden Trichloridocuprat(I)-Salze liegt das Dianion weder als Kette noch gestapelt sondern frei vor. Die Bindungslängen in den Dianionen sind mit circa 2.2 Å [2.220(1) Å (Cl1–Cu1), 2.265(1) Å (Cl2–Cu1) und 2.258(1) Å (Cl3–Cu1) in **258** und 2.232(2) Å (Cl1–Cu1), 2.245(2) Å (Cl2–Cu1), 2.240(3) Å (Cl3–Cu1), 2.210(2) Å (Cl4–Cu2), 2.223(2) Å (Cl5–Cu2) und 2.266(3) Å (Cl6–Cu2) in **259**] ähnlich beziehungsweise kürzer als in den literaturbekannten Trichloridocuprat(I)-Dianionen.^[194,197] Mit Winkelsummen von 359° [122.20(2)° (Cl1–Cu1–Cl2), 113.35(2)° (Cl2–Cu1–Cl3), 123.53(2)° (Cl3–Cu1–Cl1)] in **258** sowie 360° [120.93(9)° (Cl1–Cu1–Cl2), 118.20(8)° (Cl2–Cu1–Cl3), 120.60(9)° (Cl3–Cu1–Cl1)] und 360° [126.54(9)° (Cl4–Cu1–Cl5), 122.44(8)° (Cl5–Cu1–Cl6), 110.64(9)° (Cl6–Cu1–Cl4)] in **259** sind die Dianionen, wie auch in der Literatur beschrieben^[197], planar.

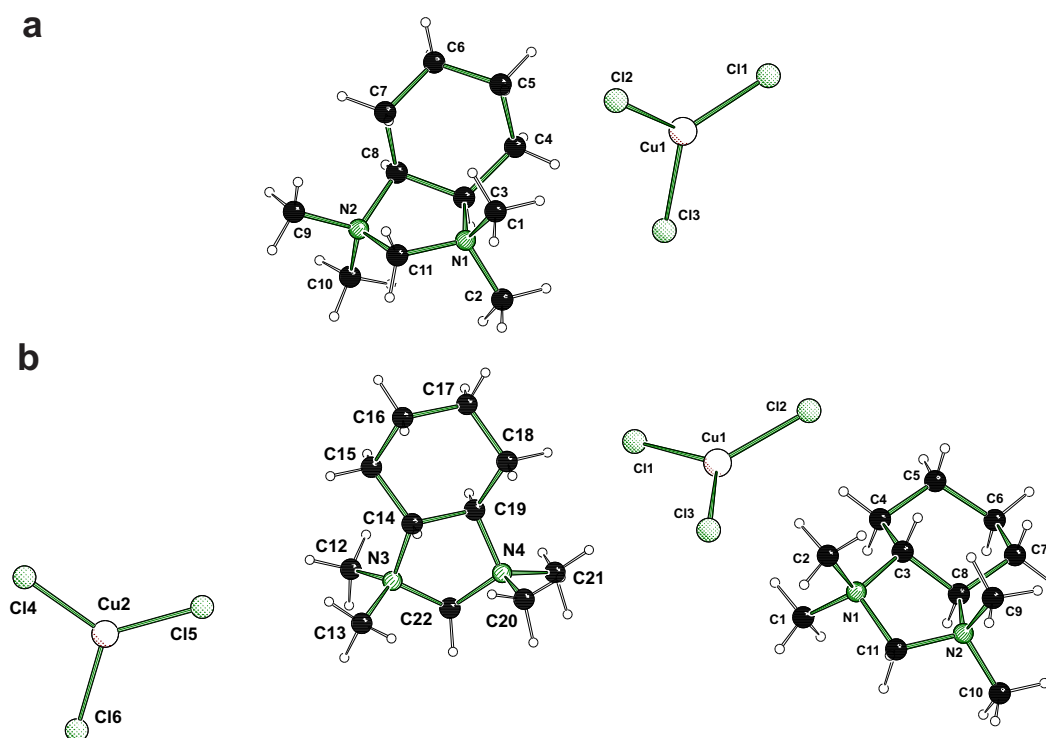


Abb. 4.76: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata von $[cis\text{-CTMI}][\text{CuCl}_3]$ (**258**) (oben, **a**) und $[(R,R)\text{-CTMI}][\text{CuCl}_3]$ (**259**) (unten, **b**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit von Verbindung **259** sind nebeneinander dargestellt.^[125] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **258**: N1–C11 1.508(3), N2–C11 1.493(3), C3–N1–C11 105.57(17), C8–N2–C11 104.49(16), N1–C11–N2 106.95(16), Cl1–Cu1 2.220(1), Cl2–Cu1 2.265(1), Cl3–Cu1 2.258(1), Cl1–Cu1–Cl2 122.20(2), Cl2–Cu1–Cl3 113.35(2), Cl3–Cu1–Cl1 123.53(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **259**: N1–C11 1.568(7), N2–C11 1.492(8), N3–C22 1.507(7), N4–C22 1.502(8), C3–N1–C11 104.9(5), C8–N2–C11 103.4(5), N1–C11–N2 105.8(5), C14–N3–C22 105.5(5), C19–N4–C22 101.4(5), N3–C22–N4 106.7(5), Cl1–Cu1 2.232(2), Cl2–Cu1 2.245(2), Cl3–Cu1 2.240(3), Cl4–Cu2 2.210(2), Cl5–Cu2 2.223(2), Cl6–Cu2 2.266(3), Cl1–Cu1–Cl2 120.93(9), Cl2–Cu1–Cl3 118.20(8), Cl3–Cu1–Cl1 120.60(9), Cl4–Cu1–Cl5 126.54(9), Cl5–Cu1–Cl6 122.44(8), Cl6–Cu1–Cl4 110.64(9).

Tabelle 4.30: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [cis-CTMI]Cl₂ (**251**) und [cis-CTMI]Br₂ (**252**).

Strukturbezeichnung	251	252
Summenformel	C ₁₂ H ₂₆ Cl ₄ N ₂	C ₁₁ H ₂₆ Br ₂ N ₂
Formelmasse [g/mol]	340.15	362.16
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimension [Å,°]	a = 7.4935(3) b = 9.6843(5) c = 22.5644(10)	a = 11.419(5) b = 9.008(5) c = 14.057(5) β = 91.754(5)
Zellvolumen [Å ³]	1637.47(13)	1445.3(11)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.380	1.664
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	0.710	5.595
F(000)	720	736
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.20 x 0.20	0.40 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2 θ[°]	2.29 bis 27.00	2.69 bis 26.99
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9 -11 ≤ k ≤ 12 -28 ≤ l ≤ 27	-14 ≤ h ≤ 14 -11 ≤ k ≤ 10 -11 ≤ l ≤ 17
Anzahl gemessener Reflexe	13532	8440
Unabhängige Reflexe	3572 [R _{int} = 0.0370]	3135 [R _{int} = 0.0300]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3572 / 0 / 167	3135 / 0 / 157
Goodness-of-fit an F ²	1.067	1.001
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340 wR2 = 0.0694	R1 = 0.0246 wR2 = 0.0389
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0434 wR2 = 0.0707	R1 = 0.0432 wR2 = 0.0396
Absoluter Strukturparameter	-0.05(7)	
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.429 und -0.447	0.366 und -0.396

Tabelle 4.31: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [*cis*-CTMI]I₂ (**253**) und [(*R,R*)-CTMI]Cl₂ (**254**).

Strukturbezeichnung	253	254
Summenformel	C ₂₇ H ₅₈ I ₁₄ N ₄	C ₁₁ H ₂₈ Cl ₂ N ₂ O ₂
Formelmasse [g/mol]	2215.37	291.25
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
Zelldimension [Å, °]	a = 39.276(2) b = 9.0908(6) c = 31.3824(19) β = 108.502(7)	a = 9.4105(6) b = 11.7972(6) c = 13.7566(7)
Zellvolumen [Å ³]	10626.0(11)	1527.22(15)
Formeleinheiten pro Zelle	8	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	2.770	1.267
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	8.180	0.420
F(000)	7920	632
Kristallgröße [mm ³]	4.00 x 0.05 x 0.05	0.30 x 0.10 x 0.10
Messbereich 2 θ [°]	2.31 bis 26.00	2.27 bis 26.99
Indexbereich	-48 \leq h \leq 48 -11 \leq k \leq 11 -38 \leq l \leq 38	-8 \leq h \leq 12 -14 \leq k \leq 14 -17 \leq l \leq 17
Anzahl gemessener Reflexe	70823	10857
Unabhängige Reflexe	10436 [$R_{int} = 0.0564$]	3313 [$R_{int} = 0.0503$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	10436 / 0 / 414	3313 / 0 / 182
Goodness-of-fit an F ²	1.051	1.015
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0526$ $wR2 = 0.1330$	$R1 = 0.0351$ $wR2 = 0.0463$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0733$ $wR2 = 0.1384$	$R1 = 0.0538$ $wR2 = 0.0477$
Absoluter Strukturparameter		0.01(6)
Restelektronendichte [e/Å ³]	4.188 und -2.695	0.330 und -0.182

Tabelle 4.32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [(*R,R*)-CTMI]I₂ (**256**) und [(*R,R*)-CTMI][I₃]I (**257**).

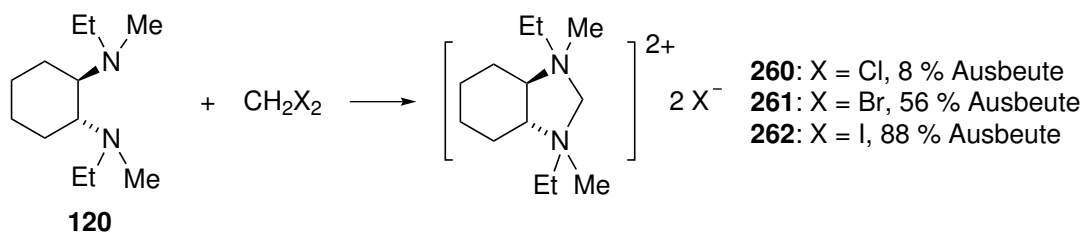
Strukturbezeichnung	256	257
Summenformel	C ₁₂ H ₂₆ I ₄ N ₂	C ₁₁ H ₂₄ I ₄ N ₂
Formelmass [g/mol]	705.95	691.92
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 8.5853(5) b = 7.9782(4) c = 14.2462(7) β = 90.063(5)	a = 8.1189(4) b = 8.8073(5) c = 25.7448(14)
Zellvolumen [Å ³]	975.80(9)	1840.90(17)
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	2.403	2.497
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	6.377	6.758
F(000)	648	1264
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.20 x 0.10	0.60 x 0.10 x 0.10
Messbereich 2 θ[°]	2.37 bis 27.00	2.44 bis 27.00
Indexbereich	−10 ≤ h ≤ 8 −10 ≤ k ≤ 10 −18 ≤ l ≤ 18	−10 ≤ h ≤ 9 −9 ≤ k ≤ 11 −14 ≤ l ≤ 32
Anzahl gemessener Reflexe	7045	7051
Unabhängige Reflexe	4077 [R _{int} = 0.0275]	3974 [R _{int} = 0.0426]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	4077 / 1 / 167	3974 / 0 / 158
Goodness-of-fit an F ²	1.047	1.023
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0380 wR2 = 0.0747	R1 = 0.0402 wR2 = 0.0708
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0536 wR2 = 0.0767	R1 = 0.0577 wR2 = 0.0731
Absoluter Strukturparameter	−0.05(8)	0.00(9)
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.002 und −0.666	0.888 und −1.446

Tabelle 4.33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [cis-CTMI][CuCl₃] (**258**) und [(R,R)-CTMI][CuCl₃] (**259**).

Strukturbezeichnung	258	259
Summenformel	C ₁₁ H ₂₄ Cl ₃ CuN ₂	C ₁₁ H ₂₄ Cl ₃ CuN ₂
Formelmass [g/mol]	354.21	354.21
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 10.2739(7) b = 11.0159(4) c = 13.4117(5) β = 92.694(5)	a = 7.664(5) b = 15.013(5) c = 13.302(5) β = 90.337(5)
Zellvolumen [Å ³]	1516.21(13)	1530.5(13)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.552	1.537
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.951	1.933
F(000)	736	736
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10	0.50 x 0.10 x 0.10
Messbereich 2 θ[°]	2.39 bis 26.99	2.66 bis 25.00
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 16	-9 ≤ h ≤ 7 -17 ≤ k ≤ 11 -10 ≤ l ≤ 15
Anzahl gemessener Reflexe	9778	5181
Unabhängige Reflexe	3258 [R _{int} = 0.0322]	3600 [R _{int} = 0.0482]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3258 / 0 / 166	3600 / 1 / 315
Goodness-of-fit an F ²	1.019	0.641
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0270 wR2 = 0.0423	R1 = 0.0374 wR2 = 0.0417
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0460 wR2 = 0.0434	R1 = 0.0818 wR2 = 0.0461
Absoluter Strukturparameter		0.007(14)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.445 und -0.335	0.321 und -0.431

4.3.2 Ringschlussreaktionen mit stereogenen Stickstoffzentren ohne spezifische Konfiguration

Im nächsten Schritt sollte untersucht werden, ob mit (*R,R*)-TMCDA-Derivaten durch Ringschluss eine spezifische Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren selektiv eingestellt werden kann. Während mit (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) und Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) keine Reaktion beobachtet wurde (möglicherweise aufgrund der sterischen Überfrachtung an den Stickstoffzentren) war die Ringschlussreaktion mit (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) erfolgreich. Mit Dichlormethan bildete sich ein Gemisch aus Nadeln und Blöcken der Verbindung [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**) mit 8 % Ausbeute, mit Dibrommethan wurden Nadeln und Blöcke der Verbindung [(*R,R*)-CDEDMI]Br₂ (**261**) mit 56 % Ausbeute erhalten. Eine kristallographische Untersuchung der Kristalle der Verbindung **261** ergab jedoch keine sinnvolle Lösung einer entsprechenden Kristallstruktur (mit den Gitterkonstanten $a = 7.6250 \text{ \AA}$, $b = 20.4160 \text{ \AA}$, $c = 23.7139 \text{ \AA}$, $\beta = 92.4460^\circ$), obwohl der gemessene Datensatz von sehr guter Qualität war. Die Elementaranalyse deutet darauf hin, dass im Kristall pro Äquivalent des Salzes 1.5 Äquivalente Wasser vorliegen. Die Verbindung [(*R,R*)-CDEDMI]I₂ (**262**) wurde als gelber Feststoff mit 88 % Ausbeute erhalten (Schema 4.38).^[125]



Schema 4.38: Reaktion von (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) mit Dichlor-, Dibrom- und Diiodmethan.^[125]

Einkristallröntgenstrukturanalysen

Sowohl die nadelförmigen als auch die blockförmigen Kristalle der Verbindung **260** kristallisieren aus Dichlormethan und Acetonitril im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein Molekül des Salzes **260**, wobei die blockförmigen Kristalle zusätzlich Dichlormethan enthalten (auf dieses wird im Folgenden näher eingegangen). Abbildungen 4.77 und 4.78 zeigen die Mo-

lekülstrukturen der Verbindung **260** in den beiden Kristallformen, Tabelle 4.37 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[125]

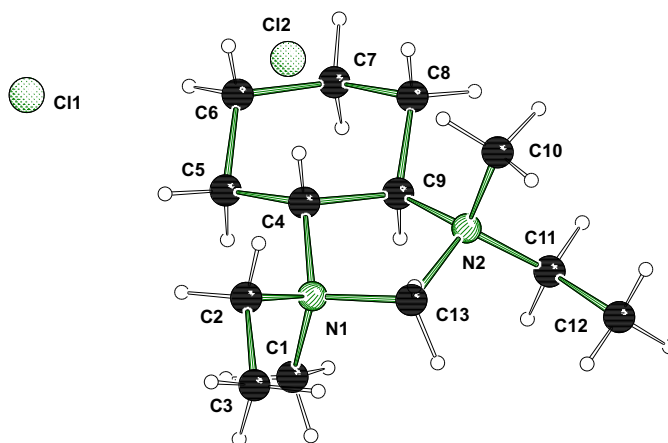


Abb. 4.77: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung [(*R,R*)-CDE-DMI]Cl₂ (**260**) im nadelförmigen Kristall (Schakal-Darstellung^[103]).^[125] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C13 1.504(4), N2–C13 1.508(4), N1–C13–N2 108.1(3), C4–N1–C13 104.5(3), C9–N2–C13 103.9(3).

Die N–C-Bindungslängen zur Methylenbrücke sind in den Nadeln [N1–C13 1.504(4) Å, N2–C13 1.508(4) Å] und in den Blöcken [N1–C14 1.492(5) Å, N2–C14 1.501(5) Å] sehr ähnlich. In gleicher Weise zeigt der dazugehörige Winkel, welcher 108.1(3)° (N1–C13–N2) beziehungsweise 107.8(2)° (N1–C14–N2) beträgt, keine signifikanten Unterschiede. An den beiden stereogenen Stickstoffzentren weichen die Winkel C4–N1–C13 [104.5(3)°] und C9–N2–C13 [103.9(3)°] in den Nadeln leicht von den entsprechenden Winkeln C4–N1–C14 [102.3(3)°] und C9–N2–C14 [105.6(3)°] in den Blöcken ab. In den Molekülstrukturen der Verbindung **260** in beiden Kristallen weist der durch die Substitution gebildete Fünfring eine Briefumschlagkonformation auf, deren Spitze auf dem stereogenen Kohlenstoffzentrum C4 liegt.^[125]

Während die bisher beschriebenen Eigenschaften der beiden Molekülstrukturen ähnlich sind, weist die Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren deutliche Unterschiede auf. In den Nadeln weichen die Ethylreste in der Molekülstruktur jeweils dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings aus und die beiden stereogenen Stickstoffzentren besitzen (*S*)-Konfiguration. In den blockförmigen Kristallen sind mehrere Fehlorderungen in der Molekülstruktur zu beobachten. Das zweite Chloridanion ist fehlgeordnet und liegt jeweils zu 50 % auf den Positionen Cl4 und Cl5. Deutlich interessanter sind je-

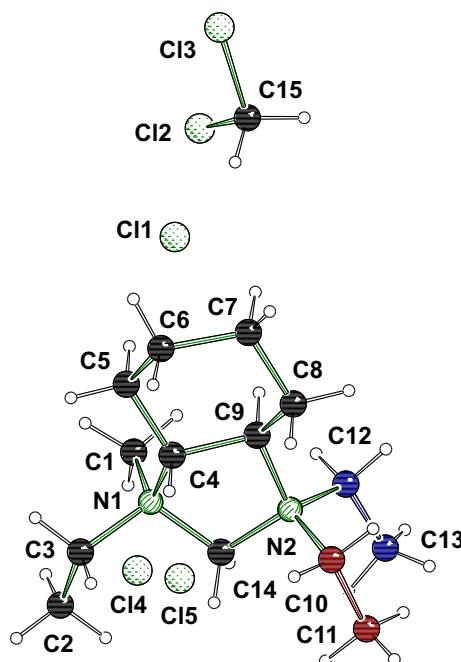


Abb. 4.78: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung [(*R,R*)-CDE-DMI]Cl₂ (**260**) im blockförmigen Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Die Molekülstruktur des Dikations weist eine Fehlordnung der Ethylgruppen auf, die in Abbildung 4.79 schematisch dargestellt ist.^[125] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C14 1.492(5), N2–C14 1.501(5), N1–C14–N2 107.8(2), C4–N1–C14 102.3(3), C9–N2–C14 105.6(3).

doch die Fehlordnungen der Ethylgruppen an den stereogenen Stickstoffzentren, die in Abbildung 4.79 schematisch dargestellt sind. An N1 liegt der Ethylrest zu 90 % auf C2 und C3 (Position A in Abbildung 4.79), am Zentrum N2 liegt die Ethylgruppe zu 60 % auf C10 und C11 (Position C) und zu 40 % auf C12 und C13 (Position D). In die Lücke die entsteht, wenn die Ethylgruppe nicht auf C10 und C11 liegt, lagert sich ein Dichlormethanmolekül ein. Über den ganzen Kristall gerechnet enthält deshalb die asymmetrische Einheit 0.4 Äquivalente Dichlormethan.^[125]

Um das ungefähre Isomerenverhältnis in der Kristallstruktur zu bestimmen, wurden die fehlenden 10 % der Position B zugerechnet. Abbildung 4.79 zeigt die drei möglichen Isomere des Kations der Verbindung **260**. Im Falle des (*S,S*)-konfigurierten Isomers müssen die Ethylgruppen auf den Positionen A und D liegen, der Anteil des Isomers im Kristall beträgt daher 36 % (0.9·0.4). Für das (*R,R*)-Isomer müssten die Positionen B und C belegt sein, dies führt zu einem Anteil von 6 % (0.1·0.6) im Kristall. Das (*R,S*)-konfigurierte

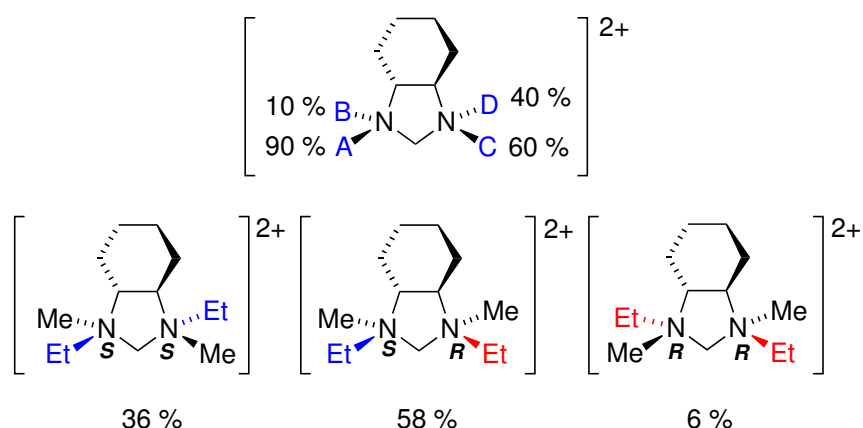


Abb. 4.79: Fehlordnung des Dikations in den farblosen, blockförmigen Kristallen der Verbindung $[(R,R)\text{-CDEDMI}]\text{Cl}_2$ (**260**) mit dem daraus resultierenden Isomerenverhältnis.^[125]

Isomer kann durch die Kombination der Positionen A und C ($0.9 \cdot 0.6$) oder die Positionen B und D ($0.1 \cdot 0.4$) vorliegen und macht damit 58 % der Moleküle im Kristall aus.^[125]

NMR-Studien

Das Isomerenverhältnis des gesamten Kristallisationsansatzes wurde über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung bestimmt. Die Methylgruppen der Diastereomere sind im Spektrum als deutliche Signale erkennbar, die unterschiedliche Verschiebungen aufweisen und daher integrierbar sind. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind vier Signale erkennbar (Abb. 4.80). Im (R,S) -Isomer der Verbindung **260** fehlt die C_2 -Drehachse, deshalb werden zwei Signale erwartet. Die beiden Signale gleicher Intensität können deshalb eindeutig diesem Isomer zugeordnet werden. Für die Zuordnung der anderen beiden Singulettensignale ist die Einkristallröntgenstrukturanalyse hilfreich. Da diese zeigt, dass das (R,R) -Isomer nur zu geringen Teilen, das (S,S) -Isomer jedoch zu großen Teilen im Kristall vorliegt, wird dem (R,R) -Isomer das kleine Signal und dem (S,S) -Isomer das große Signal zugeordnet.^[125]

Die Integration der zugeordneten Singulettensignale ergibt ein Isomerenverhältnis $(S,S) : (R,S) : (R,R)$ von 39 % : 52 % : 9 %. Die Ergebnisse aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten somit bestätigt und verfeinert werden. Das Isomerenverhältnis ist unabhängig davon, ob das Salz $[(R,R)\text{-CDEDMI}]\text{Cl}_2$ (**260**) durch Überschichten mit Acetonitril kristallin oder durch Rühren als Feststoff dargestellt wird (auch in allen im Folgenden beschriebenen Ringschlussprodukten mit stereogenen Stickstoffzentren lässt sich dies

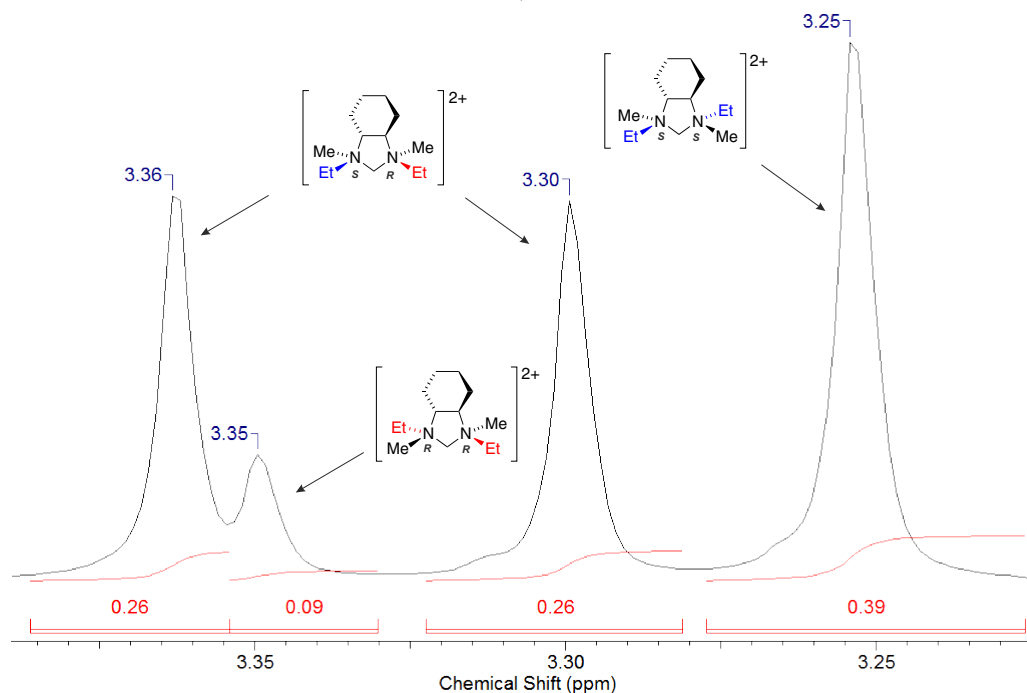


Abb. 4.80: Methylsignale im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[(R,R)\text{-CDEDMI}]\text{Cl}_2$ (**260**).^[125]

beobachten). Da die Verschiebungen der Signale der NMR-Spektren der Verbindungen **260**, **261** und **262** übereinstimmen, wurden die Methylsignale in den Verbindungen **261** und **262** analog zugeordnet und führten zu Isomerenverhältnissen von 39 % : 51 % : 10 % beziehungsweise 33 % : 55 % : 12 % (Tabelle 4.34). Es lässt sich nicht die Tendenz einer Verschiebung des Isomerenverhältnisses in Abhängigkeit des Dihalogenmethans feststellen.^[125]

Tabelle 4.34: Vergleich der durch Integration der ^1H -NMR-Spektren erhaltenen Isomerenverhältnisse in den Salzen **260**, **261** und **262**.^[125]

Verbindung	(<i>S,S</i>)-Isomer	(<i>R,S</i>)-Isomer	(<i>R,S</i>)-Isomer
$[(R,R)\text{-CDEDMI}]\text{Cl}_2$ (260)	39 %	52 %	9 %
$[(R,R)\text{-CDEDMI}]\text{Br}_2$ (261)	39 %	51 %	10 %
$[(R,R)\text{-CDEDMI}]\text{I}_2$ (262)	33 %	55 %	12 %

Quantenchemische Berechnungen

Um die Bildung des Diastereomerengemisches bei der Substitutionsreaktion von (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) mit Dihalogenmethan besser zu verstehen, wurden quantenchemische Berechnungen der Reaktion mit Dichlormethan durchgeführt. Da es sich bei dem Ringschluss um zwei Substitutionsreaktionen handelt und bisher keine Öffnung des Ringes beobachtet wurde, wurde von einer irreversiblen Reaktion ausgegangen. Daher wurde die Kinetik der Reaktion, genauer genommen die jeweilige Aktivierungsenergie für die beiden Substitutionsschritte betrachtet.

Zunächst wurde untersucht, ob die Kombination M052X/6-31+G(d)^[113-117] für die quantenchemischen Berechnungen der Edukte, Intermediate und Übergangszustände geeignet ist. Ein Vergleich der geometrischen Daten des Dikations aus der Kristallstruktur der Verbindung **260** mit der berechneten Struktur zeigt eine gute Übereinstimmung der Bindungslängen und -winkel (Tabelle 5.2). Daher wurden mit dieser kostengünstigen Methode und dem Programm Gaussian 03^[128] alle Edukte, Intermediate und Übergangszustände berechnet. Die Übergangszustände wurden mit der Methode QST3^[199] ermittelt.^[125]

Tabelle 4.35: Mit M052X/6-31+G(d)^[113-117] berechnete Struktur des Dikations der Verbindung [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**) im Vergleich zur Molekülstruktur im Kristall.

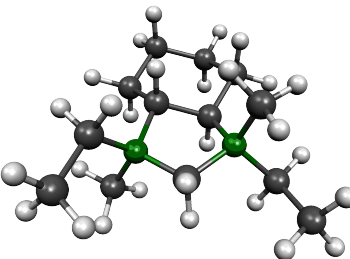
Bindungslängen [Å] und -winkel [°]	Molekülstruktur Kristall	Rechnung	MOLEKEL-Bild ^[118] des berechneten Dikations
C3-N1	1.519(4)	1.5264	
C11-N1	1.504(4)	1.5052	
C11-N2	1.508(4)	1.5121	
C8-N2	1.535(4)	1.5321	
C8-C3-N1	102.1(3)	103.28	
C3-N1-C11	104.5(3)	103.51	
N1-C11-N2	108.1(3)	108.28	
C11-N2-C8	103.9(3)	104.97	
N2-C8-C3	104.0(3)	103.59	

Abbildung 4.81 zeigt die möglichen Verläufe der Reaktion von (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) mit Dichlormethan. Es sind vier Ausgangssituationen für die erste Substitutionsreaktion denkbar, welche sich in der Stellung der Ethylreste unterscheiden. Über die vier zugehörigen Übergangszustände **ÜZ1-4** werden die Intermediate **I1a-I4a** gebildet. In den

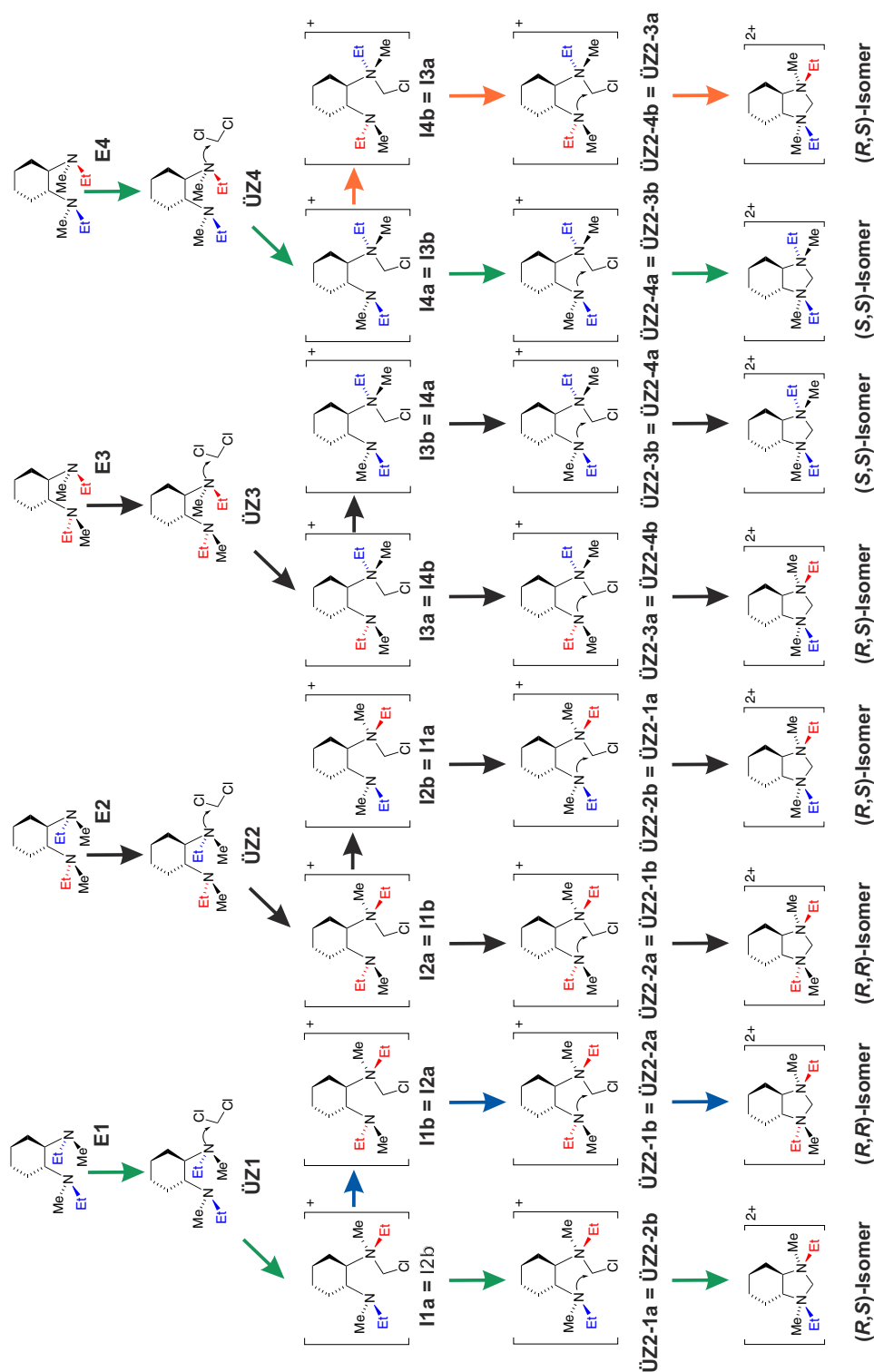


Abb. 4.81: Verschiedene Reaktionspfade der zweifachen Substitutionsreaktion von (R,R)-DEDMCD (120) mit Dichlormethan.^[125]

Intermediaten besitzt das eine stereogene Stickstoffzentrum vier Bindungen und damit eine feste Konfiguration. Das zweite Stickstoffzentrum kann jedoch durch Inversion und Rotation die Position der Alkylreste wechseln. Jedes Intermediat kann daher in ein zweites Intermediat **I1b-I4b** umgewandelt werden. Die Intermediate **I1a** und **I2b**, **I1b** und **I2a**, **I3a** und **I4b** sowie **I3b** und **I4a** sind dabei identisch und führen deshalb über den zweiten Übergangszustand zu jeweils demselben Produkt.^[125]

Der Vergleich der Produkte, die über die acht Reaktionspfade entstehen, zeigt, dass das (*S,S*)-Isomer zweimal (über **I3b** und **I4a**), das (*R,S*)-Isomer viermal (über **I1a**, **I2b**, **I3a** und **I4b**) und das (*R,R*)-Isomer zweimal (über **I1b** und **I2a**) gebildet wird. Rein statistisch gesehen sollte demnach ein Isomerenverhältnis von (*S,S*) : (*R,S*) : (*R,R*) = 25 % : 50 % : 25 % vorliegen. Tatsächlich wird im NMR-Spektrum jedoch ein höherer Anteil des (*S,S*)-Isomers und ein deutlich niedrigerer Anteil des (*R,R*)-Isomers gefunden.^[125]

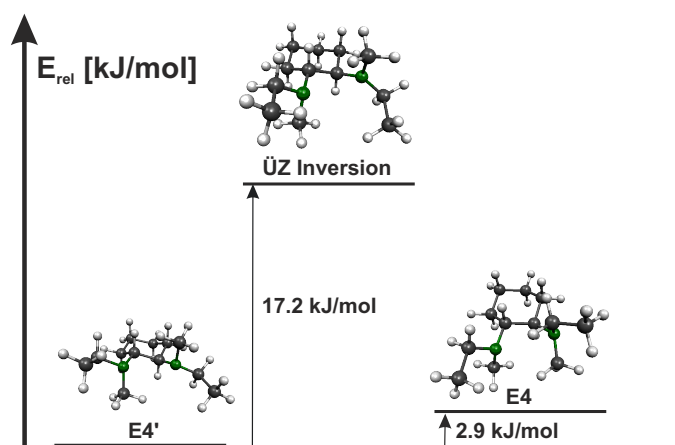


Abb. 4.82: Mit M052X/6-31+G(d)^[113-117] und QST3 berechneter Übergangszustand für die Inversion an einem stereogenen Stickstoffzentrum von (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) von **E4'** zu **E4**.^[125]

Diese Abweichung sollte mittels quantenchemischer Rechnungen erklärt werden. Dazu wurden zunächst die vier denkbaren Ausgangsgeometrien des Liganden (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) berechnet. Diese unterscheiden sich in ihrer Energie um 1-12 kJ/mol. Eine Umwandlung in die verschiedenen Edukte kann mittels Inversion und Rotation an den stereogenen Stickstoffzentren erfolgen. Dass diese Inversion bei Raumtemperatur problemlos möglich ist, zeigt Abbildung 4.82, in der die Inversion vom Diamin **E4'**, bei dem beide Elektronenpaare in die Mitte zeigen, zum Edukt **E4** berechnet ist.

Die Aktivierungsenergie hierfür beträgt nur 17.2 kJ/mol, die Rotation ist mit den verwendeten Methoden nicht berechenbar, es wird jedoch von einer weitaus niedrigeren Aktivierungsenergie ausgegangen. Die Rechnungen zeigen zum einen, dass alle Edukte **E1-4** bei Raumtemperatur vorliegen können und zum anderen, dass eine Inversion des freien stereogenen Stickstoffzentrum im Intermediat von Intermediat **a** zu Intermediat **b** problemlos möglich ist.^[125]

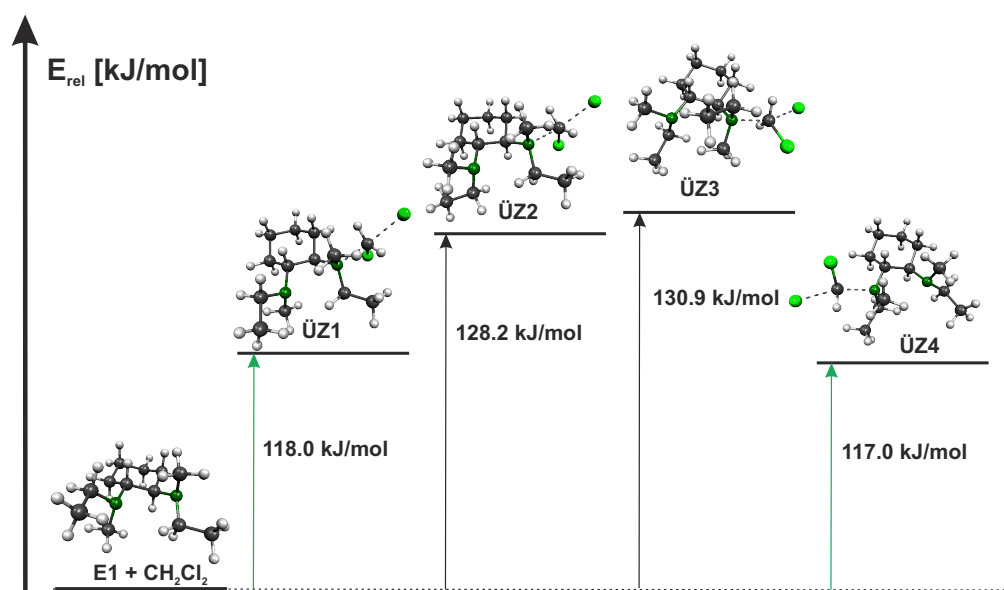


Abb. 4.83: Mit M052X/6-31+G(d)^[113–117] und QST3 berechnete Übergangszustände für den ersten Schritt der Substitutionsreaktion mit Dichlormethan relativ zur Summe der Energien von **E1** und Dichlormethan.^[125]

In einem nächsten Schritt wurden die Aktivierungsenergien der ersten Substitutionsreaktion über die Übergangszustände **ÜZ1-ÜZ4** berechnet. Sie sind in Abbildung 4.83 relativ zum energetisch günstigsten Edukt **E1** dargestellt. Die Übergangszustände **ÜZ1** und **ÜZ4** sind mit einer Differenz von nur 1 kJ/mol energetisch sehr ähnlich und die Reaktionen von diesen Übergangszuständen zu den zugehörigen Intermediaten **I1a** und **I4a** sind daher in (Abb. 4.81) mit grünen Pfeilen gekennzeichnet. Die Übergangszustände **ÜZ2** und **ÜZ3** sind mit Aktivierungsenergien, die 11-14 kJ/mol über **ÜZ1** liegen, deutlich ungünstiger und damit für die Produktbildung irrelevant. Im Folgenden wurden demnach nur die weiteren Reaktionsschritte betrachtet, die sich aus **ÜZ1** und **ÜZ4** ergeben.^[125]

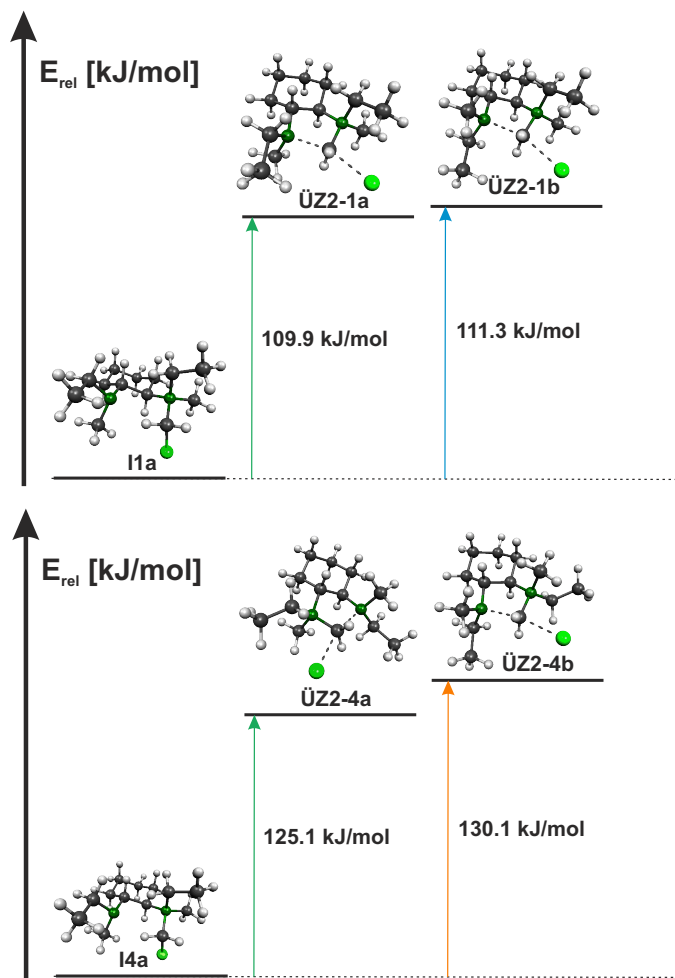


Abb. 4.84: Mit M052X/6-31+G(d)^[113–117] und QST3 berechnete Übergangszustände für den zweiten Schritt der Substitutionsreaktion mit Dichlormethan relativ zur Energie des jeweiligen Intermediates **I**.^[125]

Ausgehend von den aus den Übergangszuständen **ÜZ1** und **ÜZ4** resultierenden Intermediaten **I1a/b** und **I4a/b** wurden die Aktivierungsenergien für den zweiten Substitutionsschritt berechnet und in der Abbildung 4.84 relativ zum jeweils günstigsten Intermediat dargestellt. Es zeigt sich für die Intermediate **I1a/b**, dass der Übergangszustand **ÜZ2-1a** gegenüber dem Übergangszustand **ÜZ2-1b** mit 2.4 kJ/mol begünstigt ist und somit die Bildung des (*R,S*)-Isomers gegenüber dem (*R,R*)-Isomer bevorzugt abläuft. Im Fall der Intermediate **I4a/b** ist das (*S,S*)-Isomer gegenüber dem (*R,S*)-Isomer deutlich begünstigt, da die Differenz der Aktivierungsenergien für die Übergangszustände

ÜZ2-4a und ÜZ2-4b bei 5.0 kJ/mol liegt.^[125]

Es kann zusammengefasst werden, dass das (S,S)-Isomer nur ausgehend von einem Intermediat, aber dort besonders begünstigt gebildet wird. Das (R,S)-Isomer wird in beiden Fällen (einmal mehr und einmal weniger begünstigt) und das (R,R)-Isomer wird nur zu kleinen Teilen, ausgehend von einem der beiden Intermediate, gebildet (Abb. 4.81). Mittels einfacher quantenchemischer Berechnungen kann die im NMR-Spektrum beobachtete Isomerenverteilung erklärt werden. Die hohen Aktivierungsenergien von deutlich über 100 kJ/mol für die Substitutionsschritte erklären, warum die Ausbeute der Verbindung [(R,R)-CDEDMI]Cl₂ (**260**) so gering ist. Alle Ergebnisse sind zur besseren Übersicht noch einmal in Tabelle 4.36 zusammengefasst.^[125]

Tabelle 4.36: Isomerenverhältnisse von [(R,R)-CDEDMI]Cl₂ (**260**).^[125]

	(S,S)-Isomer	(R,S)-Isomer	(R,R)-Isomer
Kristalle (Nadeln)	100 %	0 %	0 %
Kristalle (Blöcke)	36 %	58 %	6 %
¹ H-NMR	39 %	52 %	9 %
Statistisch	25 %	50 %	25 %
Rechnung	mehr	mehr	weniger

Des Weiteren kann mittels der berechneten Übergangszustände gezeigt werden, warum mit wechselndem Halogenid die Isomerenverteilung nicht verschoben wird. Wie in Abbildung 4.85 zu sehen ist, zeigen die Halogenreste am Dichlormethan beziehungsweise am Intermediat stets weg von den Gruppen des stereogenen Stickstoffzentrums. Es kann somit keine Wechselwirkung und damit kein Einfluss auf die Konfiguration beobachtet werden.

Ein Versuch, das Isomerenverhältnis zu verbessern, indem die Reaktionstemperatur auf 5 °C verringert wurde, war erwartungsgemäß nicht erfolgreich. Es konnte kein Isomer angereichert werden, da bereits die Übergangszustände für den ersten Substitutionsschritt für die Bildung eines Isomerengemischs mitverantwortlich sind. Die beiden niedrigsten Übergangszustände ÜZ1 und ÜZ4 dieser Substitution unterscheiden sich in ihrer Energie nur um 1 kJ/mol (Abb. 4.83).

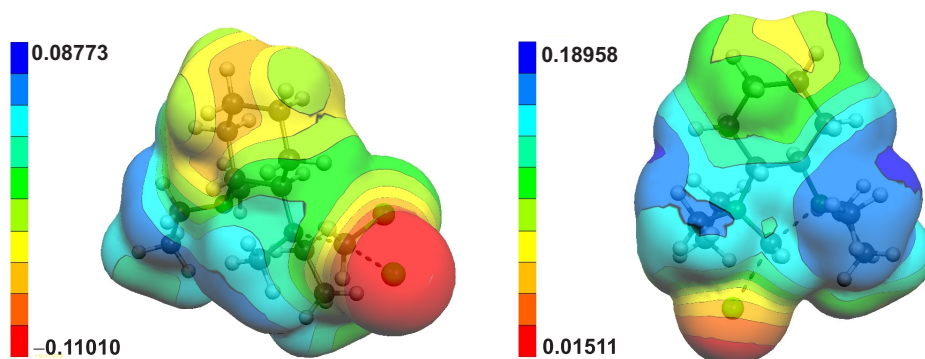


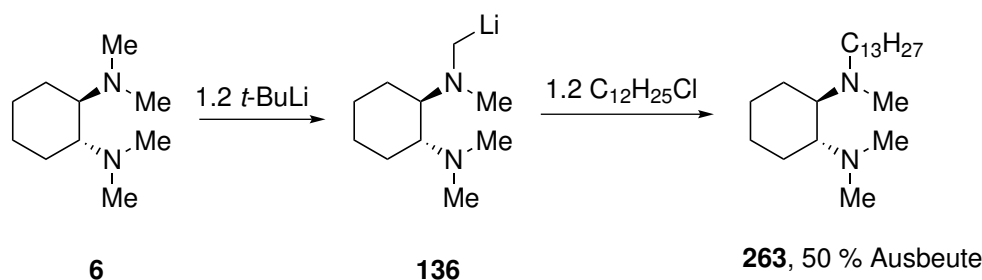
Abb. 4.85: Connolly-Oberfläche^[118] mit elektrostatischem Potenzial der Übergangszustände ÜZ1 und ÜZ2-1a.

Tabelle 4.37: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**) in den Nadeln und den Blöcken.

Strukturbezeichnung	260 (Nadeln)	260 (Blöcke)
Summenformel	C ₁₃ H ₂₈ Cl ₂ N ₂	C ₁₃ H ₂₈ Cl ₂ N ₂ · 0.4CH ₂ Cl ₂
Formelmasse [g/mol]	283.27	630.07
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å]	a = 7.4350(7) b = 11.8062(10) c = 17.5949(17)	a = 7.643(5) b = 10.036(5) c = 23.038(5)
Zellvolumen [Å ³]	1544.5(2)	1767.1(15)
Formeleinheiten pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.218	1.184
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	0.405	0.477
F(000)	616	677
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.20 x 0.20	0.40 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2 θ[°]	2.32 bis 25.99	2.21 bis 26.00
Indexbereich	−9 ≤ h ≤ 8 −13 ≤ k ≤ 14 −21 ≤ l ≤ 21	−9 ≤ h ≤ 7 −12 ≤ k ≤ 12 −28 ≤ l ≤ 28
Anzahl gemessener Reflexe	4698	11902
Unabhängige Reflexe	2910 [R _{int} = 0.0430]	3486 [R _{int} = 0.0421]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2910 / 0 / 158	3486 / 0 / 203
Goodness-of-fit an F ²	1.025	1.037
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0509 wR2 = 0.0723	R1 = 0.0607 wR2 = 0.1515
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1056 wR2 = 0.0775	R1 = 0.0819 wR2 = 0.1566
Absoluter Strukturparameter	0.05(9)	−0.01(12)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.357 und −0.232	0.817 und −0.219

4.3.3 Ringschlussreaktionen mit ausgeprägter Isomerenanreicherung am stereogenen Stickstoffzentrum

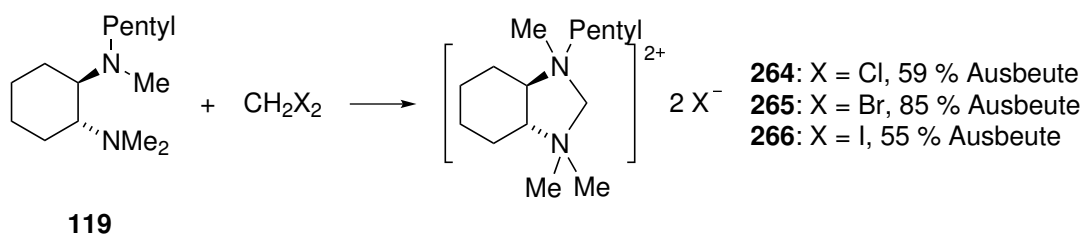
Schlussendlich sollte untersucht werden, ob mit (*R,R*)-TMCDA-Derivaten mit einem stereogenen Stickstoffzentrum durch Ringschluss eine selektive Konfigurationseinstellung erfolgt. Dazu wurden die Liganden (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) und (*R,R*)-PTMCDA (**119**) mit Dichlormethan, Dibrommethan und Diiodmethan umgesetzt. Im Hinblick auf den Einsatz der chiralen Dikationen als Micellenbildner wurde zudem der neue Ligand (*R,R*)-TrisTMCDA (**263**) mit einer C₁₃-Kette am stereogenen Stickstoffzentrum analog zu der Synthese von (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) (Kapitel 4.1.2, Schema 4.7) dargestellt, mit 50 % Ausbeute rein erhalten (Schema 4.39) und ebenfalls mit Dichlormethan, Dibrommethan und Diiodmethan umgesetzt.



Schema 4.39: Synthese von (*R,R*)-TrisTMCDA (**263**).

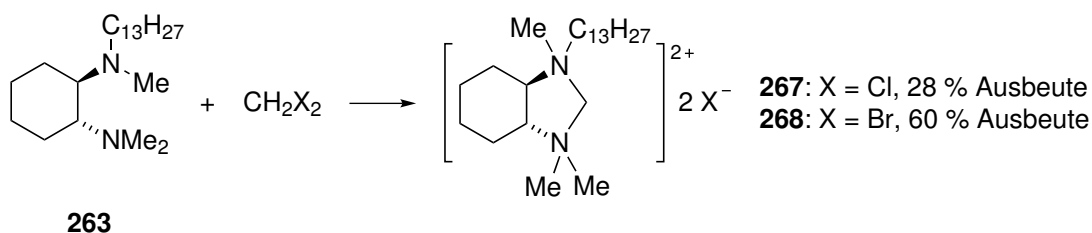
Der Ligand (*R,R*)-PTMCDA (**119**) bildet mit Dichlormethan kleine farblose Kristalle der Verbindung [(*R,R*)-CPTMI]Cl₂ (**264**) mit 59 % Ausbeute und den Gitterkonstanten $a = 9.950 \text{ \AA}$, $b = 7.658 \text{ \AA}$, $c = 22.702 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 91.164^\circ$. Mit Dibrommethan wurden kleine farblose Kristalle der Verbindung [(*R,R*)-CPTMI]Br₂ (**265**) mit 85 % Ausbeute und den Gitterkonstanten $a = 24.362 \text{ \AA}$, $b = 10.169 \text{ \AA}$, $c = 7.649 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 105.720^\circ$ erhalten. Eine kristallographische Untersuchung beider Verbindungen ergab keine sinnvolle Lösung einer entsprechenden Kristallstruktur. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Datensätze nicht von ausreichender Qualität waren. Mit Diiodmethan wurde die Verbindung [(*R,R*)-CPTMI]I₂ (**266**) mit 55 % Ausbeute als Feststoff erhalten (Schema 4.40). Die NMR-Spektren der Verbindungen **264**, **265** und **266** zeigen das Vorhandensein eines der möglichen Diastereomere sowie Spuren des zweiten Diastereomers. Das genaue Verhältnis konnte jedoch nicht bestimmt werden, da die Methylsignale von einem Multipllett überlagert sind und eine sinnvolle Integration somit nicht möglich ist. Eine Zuordnung der Signale zu den beiden möglichen Diastereomeren war ebenfalls nicht möglich, da

keine Einkristallröntgenstrukturanalyse vorlag.^[125]



Schema 4.40: Reaktion von (*R,R*)-PTMCDA (**119**) mit Dichlor-, Dibrom- und Diiodmethan.^[125]

Mit dem Liganden (*R,R*)-TrisTMCDA (**263**) wurden mit Dichlormethan und Dibrommethan die wachsartigen Verbindungen [(*R,R*)-CTrisTMI]Cl₂ (**267**) und [(*R,R*)-CTrisTMI]Br₂ (**268**) mit 28 % und 60 % Ausbeute erhalten (Schema 4.41). Abgesehen von Massenspektren war die Analytik (NMR, Elementaranalyse) der Verbindungen, vor allem aufgrund der wachsartigen Konsistenz der Produkte und der schlechten Löslichkeit, nicht erfolgreich.

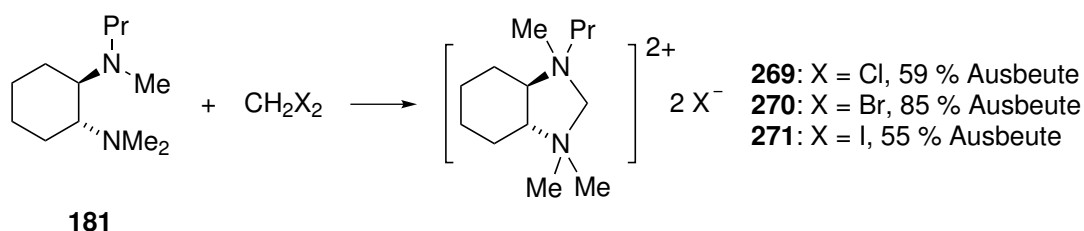


Schema 4.41: Reaktion von (*R,R*)-TrisTMCDA (**263**) mit Dichlor- und Dibrommethan.

Die Synthese von Ringschlussprodukten mit dem Liganden (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) war jedoch wesentlich erfolgreicher. Farblose, blockförmige Kristalle der Verbindung [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) wurden bei der Reaktion des Liganden mit Dichlormethan mit 85 % Ausbeute erhalten. Mit Dibrommethan wurde [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) in Form von farblosen Nadeln mit 60 % Ausbeute erhalten. Die Reaktion mit Diiodmethan ergab [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**) als Feststoff mit einer Ausbeute von 79 % (Schema 4.42).^[125]

Einkristallröntgenstrukturanalysen

Mit dem Salz [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) werden zwei verschiedene Kristalle (**a**,**b**) ausgebildet. In beiden Fällen kristallisiert Verbindung **269** aus Dichlormethan und Acetonitril im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Die asymmetrische



Schema 4.42: Reaktion von (R,R) -PrTMCDA (**181**) mit Dichlor-, Dibrom- und Diiodmethan.^[125]

Einheit enthält jeweils das Salz, in der Kristallart **b** ist außerdem noch ein Äquivalent Wasser enthalten. Abbildung 4.86 zeigt die Struktur der Verbindung in den beiden Kristallen **a** und **b**, Tabelle 4.39 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[125]

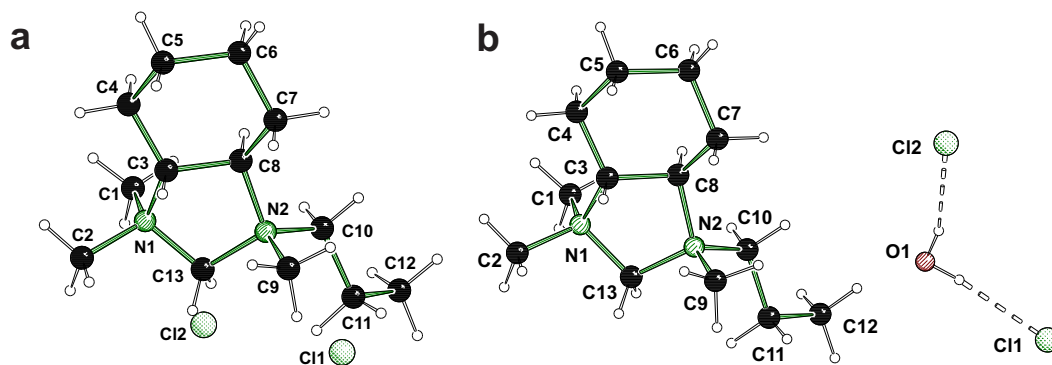


Abb. 4.86: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindung $[(R,R)\text{-CPrTM}]\text{Cl}_2$ (**269**) in der Kristallart **a** (links)^[125] und in der Kristallart **b** (rechts) (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (links): N1–C13 1.472(6), N2–C13 1.545(6), N1–C13–N2 106.8(4). Ausgewählte Abstände, Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (rechts): N1–C13 1.509(2), N2–C13 1.523(2), N1–C13–N2 107.15(16), O1–Cl2 3.096(2), H10A–Cl2 2.210(24), O1–H10A–Cl2 164(2), O1–Cl1 3.124(2), H10B–Cl1 2.319(18), O1–H10B–Cl1 170(2).

Während die Bindungen zur Methylengruppe in der Verbindung **269** im Kristall **a** mit 1.472(6) Å (N1–C13) auffällig kurz und mit 1.545(6) Å (N2–C13) auffällig lang sind, liegen sie im Kristall **b** mit 1.509(2) Å (N1–C13) und 1.523(2) Å (N2–C13) dazwischen. Die Winkel an den Methylenebrücken sind mit 106.8(4)° (N1–C13–N2) und 107.15(16)° (N1–C13–N2) vergleichbar und in beiden Verbindungen liegt die Spitze der Briefumschlagkonformation des durch die Substitution gebildeten Fünfrings am stereogenen Kohlenstoffzentrum C3. In der Struktur **b** der Verbindung **269** bildet das in der asymme-

trischen Einheit vorliegende Wassermolekül Wasserstoffbrückenbindungen zu den beiden Chloridanionen aus. So betragen die Abstände für O1–Cl2 3.096(2) Å [H10A–Cl2 2.210(24) Å O1–H10A–Cl2 164(2)°] und für O1–Cl1 3.124(2) Å [H10B–Cl1 2.319(18) Å, O1–H10B–Cl1 170(2)°]. In beiden Kristallen weist das stereogene Stickstoffzentrum (*S*)-Konfiguration auf. Es sind auch keine Hohlräume vorhanden, die Platz für eine Fehlordnung und damit eine (*R*)-Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum lassen.^[125]

Das Salz [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) kristallisiert aus Dibrommethan und Acetonitril im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Verbindung, welches in Abbildung 4.87 abgebildet ist, Tabelle 4.40 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[125]

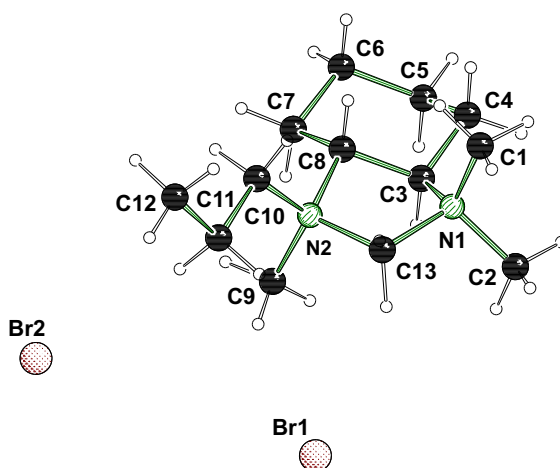


Abb. 4.87: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]).^[125] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C13 1.509(7), N2–C13 1.537(8), N1–C13–N2 105.9(5).

Die Bindungen zur Methylenbrücke sind in der Verbindung **270** mit 1.509(7) Å (N1–C13) und 1.537(8) Å (N2–C13) vergleichbar mit den entsprechenden Längen im Salz [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**). Der Winkel N1–C13–N2 ist mit 105.9(5)° nur wenig kleiner als im Chloridsalz. Genau wie in den Kristallen der Verbindung **269** weist das stereogene Stickstoffzentrum des Dikations im Kristall selektiv (*S*)-Konfiguration auf. In der Kristallstruktur sind auch keine Hohlräume vorhanden, die Platz für eine Fehlordnung und damit eine (*R*)-Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum lassen.^[125]

Während die Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) und [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) auf eine selektive Konfigurations-

einstellung hinweisen, wurden in den NMR-Spektren der beiden Verbindungen und von [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**) Signale gefunden, die auf das Vorhandensein des zweiten möglichen Isomers mit (*R*)-Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum hinweisen.^[125] Während die Methylsignale mit einem Multipllett überlagert waren und daher eine genaue Zuordnung und Integration nicht möglich war, konnte im Falle der Verbindung **269** das AB-System der Methylengruppe des zweiten Isomers gut integriert werden. Die Isomere liegen im Verhältnis 81:19 vor. In den Verbindung **270** und **271** ist das zweite AB-System schlechter zu integrieren, hier wurde für [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) ein Verhältnis von circa 70:30 und für [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**) ein Verhältnis von circa 93:7 ermittelt. Diese Verschiebungen im Isomerenverhältnis könnten an einem Wechsel im Reaktionsmechanismus oder einer veränderten Differenz der Aktivierungsenergien liegen.

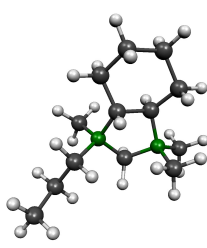
Quantenchemische Berechnungen

Das Produkt [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) wird durch zwei irreversible Substitutionsreaktionen aus Dichlormethan und (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) gebildet. Für das Isomerenverhältnis im Produkt sind daher die relativen Energien der Übergangszustände, die zu den beiden Diastereomeren führen, entscheidend. Diese sollten somit mittels quantenchemischer Berechnungen ermittelt werden. Bei der Berechnung der Übergangszustände der Synthese von [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**) (Kapitel 4.3.2) wurde die herkömmliche und schnelle Rechenmethode M052X/6-31+G(d)^[113-117] verwendet. Mit den Energien aus dieser Berechnung konnte im Falle der Verbindung [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**) die Tendenz des Isomerenverhältnisses gut erklärt werden.

Gerade auf die Energie von S_N2-artigen Übergangszuständen kann das Lösemittel jedoch einen entscheidenden Einfluss haben. Um im Falle der Verbindung [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) das Isomerenverhältnis mittels quantenchemischer Berechnungen genauer erklären zu können, wurde deshalb bei diesem Salz die Methode M052x/6-31+G(d)^[113-117] mit dem zeitintensiveren PCM-Lösemittelmodell für Dichlormethan^[152,153] gewählt. Tabelle 4.38 zeigt, dass die Bindungslängen und -winkel des Dikations von [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) auch mit dieser Rechenmethode sehr gut wiedergegeben werden. Die Werte schwanken nur in dem Rahmen, in dem sich auch die Geometrien in den beiden Kristallstrukturen unterscheiden.

Abbildung 4.88 zeigt, dass der Ligand ausgehend von 4 Konformeren (**E1-E4**) mit Di-

Tabelle 4.38: Mit M052X/6-31+G(d)^[113–117] und PCM^[152,153] (Dichlormethan) berechnete Struktur des Dikations der Verbindung [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) im Vergleich zur Molekülstruktur im Kristall **a**.

Bindungslängen [Å] und -winkel [°]	Molekülstruktur		MOLEKEL-Bild ^[118] des berechneten Dikations
	Kristall	Rechnung	
C3–N1	1.527(6)	1.514	
C8–N2	1.501(6)	1.537	
C13–N1	1.472(6)	1.508	
C13–N2	1.545(6)	1.508	
C3–N1–C13	103.8(3)	102.2	
C8–N2–C13	104.5(3)	105.9	
N1–C13–N2	106.8(4)	106.9	

chlormethan reagieren kann. In **ÜZ1** und in **ÜZ2** geht die Substitution vom propylsubstituierten Stickstoffzentrum aus, während sie in **ÜZ3** und **ÜZ4** von der Dimethylamingruppe ausgeht. Anschließend kann ausgehend von den Intermediaten **I** der Ringschluss zum (*R*)- oder (*S*)-substituierten Dikation erfolgen. Während ausgehend von den Intermediaten **I1** und **I2** nur das (*R*)- oder das (*S*)-konfigurierte Isomer gebildet werden kann, ist die Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum in den anderen Fällen nicht festgelegt. So kann Isomer **I3a** durch Rotation und Inversion in das Isomer **I3b** übergehen (dass eine solche Inversion eines stereogenen Stickstoffzentrums energetisch sehr niedrig ist, wurde bereits in Kapitel 4.3.2 am Beispiel des Liganden (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) gezeigt). Da am stereogenen Stickstoffzentrum somit beide Konfigurationen vorliegen können, kann über den Reaktionspfad **3** über **I3a** und **I3b** sowohl das (*S*)- als auch das (*R*)-konfigurierte Isomer gebildet werden. Auch im Falle des Intermediats **I4a** ist eine Umkehr der Stereoinformation und daher die Bildung beider möglichen Diastereomere noch möglich. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass das Intermediat **I3a** und der daraus resultierende Übergangszustand **ÜZ2-3a** und das Intermediat **I4b** mit dem daraus resultierenden Übergangszustand **ÜZ2-4b** sowie das Intermediat **I3b** mit dem Übergangszustand **ÜZ2-3b** und das Intermediat **I4a** mit dem Übergangszustand **ÜZ2-4a** jeweils identisch sind. Wie Abbildung 4.88 zeigt, werden rein statistisch gesehen die beiden möglichen Konfigurationen am stereogenen Stickstoffzentrum mit gleicher Wahrscheinlichkeit gebildet. Um das tatsächliche, im NMR-Spektrum beobachtete Diastereomerenverhältnis zu erklären, wurden die relativen Energien der Übergangszustände berechnet und verglichen.

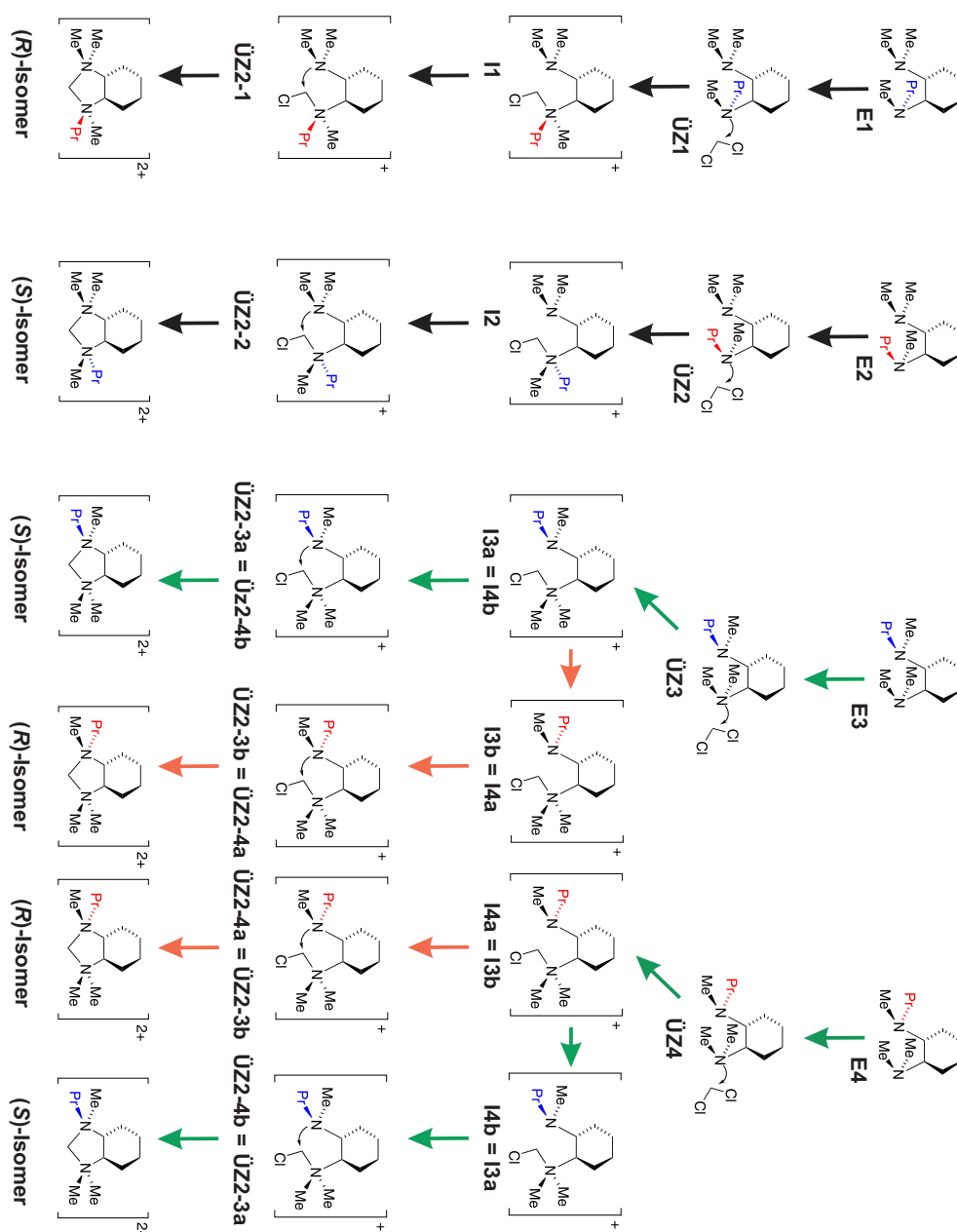


Abb. 4.88: Verschiedene Reaktionspfade der zweifachen Substitutionsreaktion von (R,R)-PrT-MCDA (181) mit Dichlormethan.^[125]

Aus Abbildung 4.89 ist ersichtlich, dass die Übergangszustände **ÜZ3** und **ÜZ4** sich mit Aktivierungsenergien von 70.3 kJ/mol und 70.6 kJ/mol kaum unterscheiden, während die Übergangszustände **ÜZ1** und **ÜZ2** mit Aktivierungsenergien von 86.2 kJ/mol und 84.0 kJ/mol, relativ zur Summe der Energien von Dichlormethan und dem günstigsten Konformer des Liganden **E3** deutlich ungünstiger und damit für die Produktbildung nicht relevant sind. Es werden somit zunächst die Intermediate **I3a** und **I3b** beziehungsweise **I4a** und **I4b** gebildet, die jedoch, wie bereits erwähnt, durch Inversion und Rotation ineinander übergehen können. Für die Isomerenverteilung im Produkt sind somit die Energien der Übergangszustände für den zweiten Substitutionsschritt relevant.

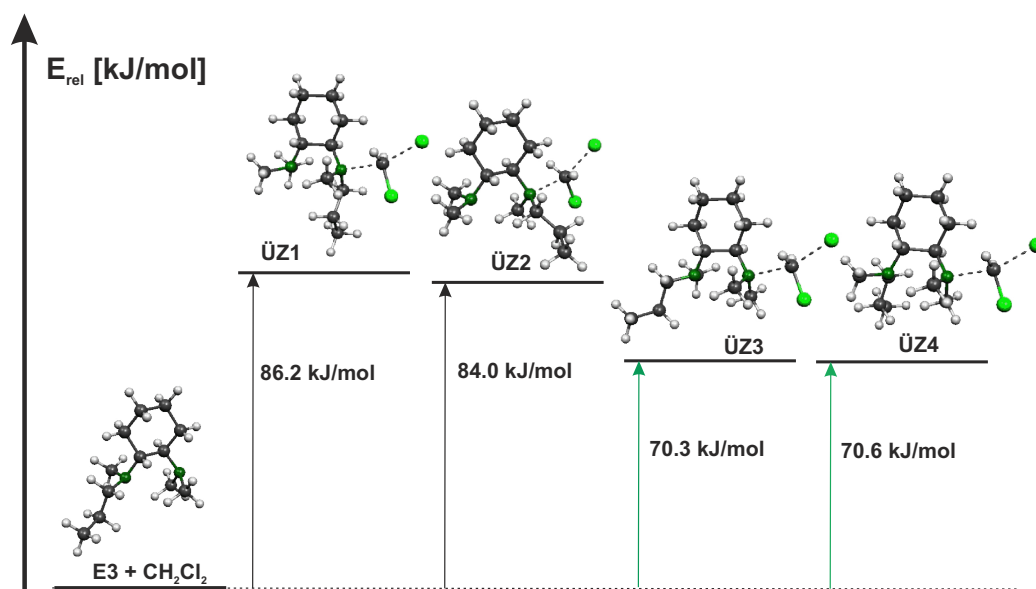


Abb. 4.89: Mit M052X/6-31+G(d)^[113–117], PCM (Dichlormethan)^[152,153] und QST3 berechnete Übergangszustände für den ersten Schritt der Substitutionsreaktion mit Dichlormethan relativ zum Edukt **E3**.

Abbildung 4.90 zeigt die Energien der Übergangszustände **ÜZ2-3a** und **ÜZ2-3b** relativ zum günstigsten Intermediat **I3b**. Die Aktivierungsenergie für den Übergangszustand **ÜZ2-3a** beträgt nur 81.7 kJ/mol während sie für **ÜZ2-3b** 86.1 kJ/mol beträgt, daher wird das (S)-konfigurierte Isomer bevorzugt gebildet. Wie bereits erwähnt, sind **ÜZ2-3a** und **ÜZ2-4b** sowie **ÜZ2-3b** und **ÜZ2-4a** identisch. Ausgehend vom Reaktionspfad 3 und

vom Reaktionspfad **4** ist somit die Bildung des (*S*)-Isomers der Verbindung **269** stets energetisch begünstigt.

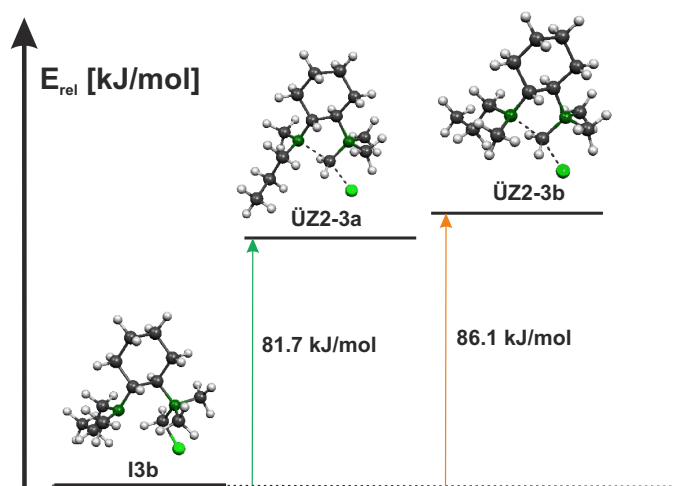


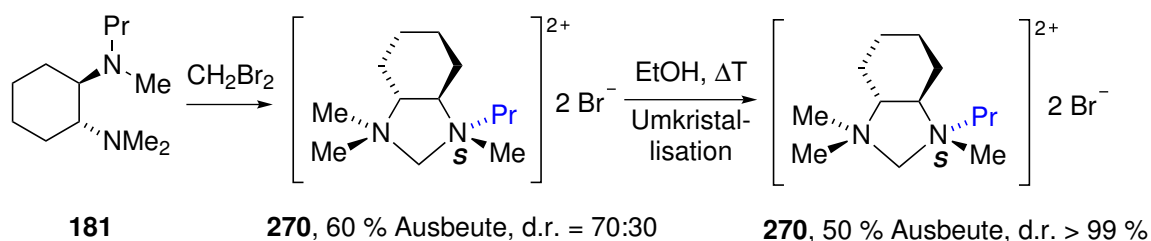
Abb. 4.90: Mit M052X/6-31+G(d)^[113–117], PCM (Dichlormethan)^[152,153] und QST3 berechnete Übergangszustände **ÜZ2-3a** und **ÜZ2-3b** für den zweiten Schritt der Substitutionsreaktion mit Dichlormethan relativ zum Intermediat **I3b**.

Um aus den berechneten Übergangszuständen das Produktisomerenverhältnis abzuschätzen, muss die Eyringgleichung betrachtet werden. Für die Geschwindigkeitskonstante k gilt: $k = \frac{k_b T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger_0}{RT}}$. Für zwei konkurrierende Reaktionen gilt $\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{-1}{RT}(\Delta G^\ddagger_{10} - \Delta G^\ddagger_{20})}$ wobei das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Konkurrenzreaktionen auch gleich dem Verhältnis der Stoffmengen der Produkte ist. Bei ΔG^\ddagger_0 handelt es sich um die Aktivierungs-Gibbs-Energie, die aufgewendet werden muss, um den jeweiligen Übergangszustand zu erreichen. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Aktivierungsenergien ist hier auch die Entropie berücksichtigt. Die Differenz der Aktivierungs-Gibbs-Energien lässt sich aus den Gibbs-Energien der Übergangszustände berechnen, diese sind für eine Temperatur von 25 °C in den Ausgabedateien der Rechnungen angegeben. Die Differenz der Gibbs-Energien der Übergangszustände **ÜZ2-3a** und **ÜZ2-3b** beträgt -3.25 kJ/mol, daraus ergibt sich ein Geschwindigkeitskonstanten- und damit auch ein Produktverhältnis von (*S*)-**269**:(*R*)-**269** = 3.71:1 = 79:21. Im Rahmen der idealisierten Rechnung des aktivierten Komplexes werden somit die gleichen Tendenzen wie im Experiment (81:19) gezeigt.

Darstellung der diastereomeren- und enantiomerenreinen Verbindungen 269, 270 und 271

Nun stellte sich natürlich die Frage, ob das Diastereomerenverhältnis in Richtung des (*S*)-konfigurierten Isomers verschoben, oder das Isomer (*S*)-**269** selektiv kristallisiert werden könnte. Dazu wurde zunächst die Synthese von [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) bei 5 °C durchgeführt. Da, wie durch die quantenchemischen Rechnungen gezeigt werden konnte, im Fall der Verbindung **269** nur der zweite Substitutionsschritt entscheidend für das Isomerenverhältnis ist und die beiden möglichen Übergangszustände der zweiten Substitution eine Aktivierungsenergie­differenz von 4.4 kJ/mol aufweisen, konnte das Isomerenverhältnis durch die tiefere Reaktionstemperatur tatsächlich von 78:22 auf 89:11 verbessert werden.

Noch effektiver war jedoch der Versuch, die Dikationen in heißem Ethanol umzukristallisieren. Die ¹H-NMR Spektren der Salze [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**), [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) und [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**) zeigten, dass diese durch Umkristallisation diastereomeren- und enantiomerenrein erhalten werden. Somit wurde, wie am Beispiel von [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) in Schema 4.43 zusammengefasst ist, eine Methode gefunden, in der zuerst durch die Salzbildung die Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum isomerenangereichert eingestellt wird und durch anschließende Umkristallisation die Diastereomere getrennt und die Verbindungen *S*-[(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**), (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) und (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**) mit spezifischer Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum rein erhalten werden.



Schema 4.43: Darstellung von diastereomeren- und enantiomerenreinem (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**).

Die durch Umkristallisation erhaltenen Kristalle der Verbindung [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**) wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Nadeln der Verbindung **271** kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Die asymmetrische Einheit enthält eine Molekül der Verbindung,

welches in Abbildung 4.91 dargestellt ist. Tabelle 4.40 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden. Die Bindungen zur Methylenbrücke sind in der Verbindung **256** mit 1.503(4) Å (N1–C13) und 1.526(4) Å (N2–C13) vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen in [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) und [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**). Auch der Winkel N1–C13–N2 ist mit 107.3(2)° vergleichbar mit den zuvor genannten Salzen. Die aus den NMR-Spektren erwartete (*S*)-Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum wird durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt.

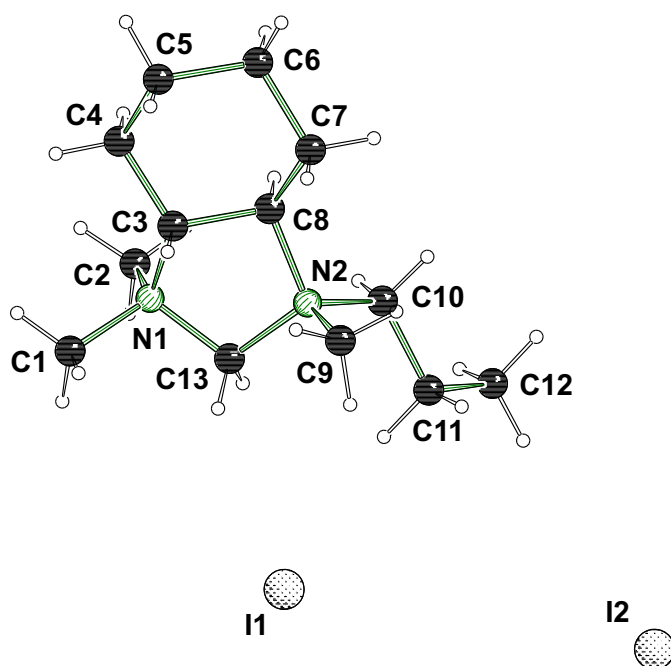


Abb. 4.91: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]),^[125] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–C13 1.503(4), N2–C13 1.526(4), N1–C13–N2 107.3(2).

Tabelle 4.39: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) in den Kristallen **a** und **b**.

Strukturbezeichnung	269 a	269 b
Summenformel	C ₁₃ H ₂₈ Cl ₂ N ₂	C ₁₃ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O
Formelmasse [g/mol]	283.27	301.29
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 8.0298(6) b = 11.0753(9) c = 17.3814(12)	a = 8.3744(12) b = 10.7612(8) c = 17.8861(12)
Zellvolumen [Å ³]	1545.8(2)	1611.9(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.217	1.242
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	0.404	0.396
F(000)	616	656
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.20 x 0.20	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2 θ[°]	2.18 bis 27.00	2.21 bis 26.98
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 9 -14 ≤ k ≤ 14 -22 ≤ l ≤ 21	-7 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 12
Anzahl gemessener Reflexe	15192	7688
Unabhängige Reflexe	3365 [R _{int} = 0.0567]	3466 [R _{int} = 0.0352]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3365 / 0 / 158	3466 / 0 / 175
Goodness-of-fit an F ²	1.040	1.069
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0617 wR2 = 0.1757	R1 = 0.0357 wR2 = 0.0423
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0956 wR2 = 0.1849	R1 = 0.0557 wR2 = 0.0433
Absoluter Strukturparameter	0.02(14)	0.07(5)
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.297 und -0.328	0.307 und -0.185

Tabelle 4.40: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) und [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**) im Kristall.

Strukturbezeichnung	270	271
Summenformel	C ₁₃ H ₂₈ Br ₂ N ₂	C ₁₃ H ₂₈ I ₂ N ₂
Formelmass [g/mol]	372.19	466.17
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å,°]	a = 8.2030(8) b = 11.2849(13) c = 17.543(2)	a = 8.6675(2) b = 11.3528(3) c = 18.3203(5)
Zellvolumen [Å ³]	1623.9(3)	1802.72(8)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.522	1.718
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	4.977	3.476
F(000)	760	904
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.20 x 0.10	0.30 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2 θ[°]	2.15 bis 24.99	2.60 bis 27.00
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 20	-11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl gemessener Reflexe	8692	26359
Unabhängige Reflexe	2862 [R _{int} = 0.0589]	3933 [R _{int} = 0.0345]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2862 / 0 / 158	3933 / 0 / 158
Goodness-of-fit an F ²	1.007	1.003
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0398 wR2 = 0.0624	R1 = 0.0200 wR2 = 0.0406
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0764 wR2 = 0.0648	R1 = 0.0228 wR2 = 0.0410
Absoluter Strukturparameter	-0.032(18)	0.02(2)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.834 und -0.460	0.02(2) und -0.359

4.4 Zusätzliche Projekte

4.4.1 Weitere Koordinationsverbindungen chiraler Diamine mit Übergangmetallsalzen

Im Folgenden werden Koordinationsverbindungen beschrieben, die im Rahmen anderer bearbeiteter Thematiken erhalten wurden.

Koordination von (*R,R*)-MTECDA (**272**) an ZnBr_2

Im Rahmen der Untersuchung von Koordinationsverbindungen mit (*R,R*)-TMCD-*A*-Derivaten und diversen Übergangmetallen wurde die Koordinationsverbindung (*S*)- $[\text{ZnBr}_2\{(\text{R,R})\text{-MTECDA}\}]$ (**273**) aus (*R,R*)-MTECDA (**272**) und ZnBr_2 mit 31 % Ausbeute erhalten. Die Verbindung kristallisiert aus Aceton im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Abbildung 4.92 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **273** im Kristall, Tabelle 4.41 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

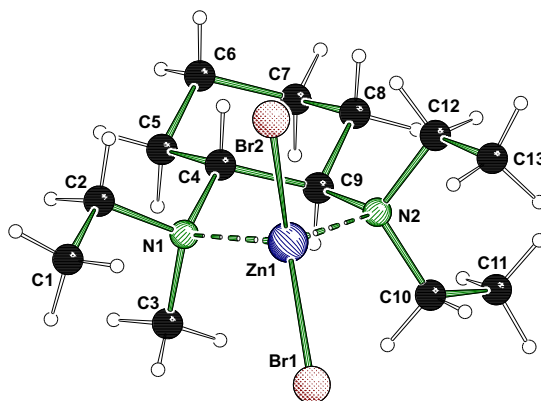


Abb. 4.92: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*S*)- $[\text{ZnBr}_2\{(\text{R,R})\text{-MTECDA}\}]$ (**273**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Zn1 2.065(2), N2–Zn1 2.111(2), Br1–Zn1 2.344(1), Br2–Zn1 2.362(1), N1–Zn1–N2 87.24(9), Br1–Zn1–Br2 116.75(2).

In der Koordinationsverbindung ist das Zinkzentrum pseudo-tetraedrisch umgeben. Der Winkel N1–Zn1–N2 ist mit $87.24(9)^\circ$ in **273** nur wenig kleiner als in den Verbindungen (*S,S*)- $[\text{ZnBr}_2\{(\text{R,R})\text{-DEDMCDA}\}]$ (**127**) und (*S*)- $[\text{ZnBr}_2\{(\text{R,R})\text{-ETMCDA}\}]$ (**124**) (in denen er 88.03° beziehungsweise 87.93° beträgt); der Winkel Br1–Zn1–Br2 ist mit $116.75(2)^\circ$ vergleichbar mit den Winkeln der bereits bekannten Verbindungen **127** (117.10°) und

124 (116.36°). Die Bindung N1–Zn1 ist mit $2.065(2)$ Å deutlich kürzer als die Bindung N2–Zn1, welche $2.111(2)$ Å beträgt. Die Bindungslängen Br1–Zn1 und Br2–Zn1 betragen $2.344(1)$ Å und $2.362(1)$ Å. Wie in allen bisher vorgestellten Koordinationsverbindungen mit Zink weist das stereogene Stickstoffzentrum der Verbindung (*S*)-Konfiguration auf, somit weicht die Ethylgruppe dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings aus.

Koordination von (*R,R*)-iBDMCDA (274) an PdCl₂

Nach (*R_N,S_{N'}*)-[ZnBr₂{(*R,R*)-MONOSILAZAN}] (**205**) und (*R_N,S_{N'}*)-[CoCl₂{(*R,R*)-MONOSILAZAN}] (**206**) ist (*S,S*)-[PdCl₂{(*R,R*)-iBDMCDA}] (**275**) die dritte Koordinationsverbindung, die mit einem Liganden dargestellt wurde, welcher sowohl ein stereogenes sekundäres als auch ein stereogenes tertiäres Stickstoffzentrum aufweist. Die Koordinationsverbindung kristallisiert aus Acetonitril im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Verbindung, welches in Abbildung 4.93 gezeigt ist, Tabelle 4.41 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

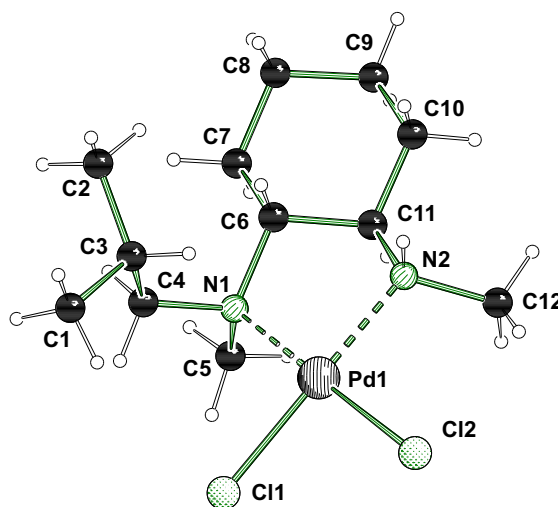


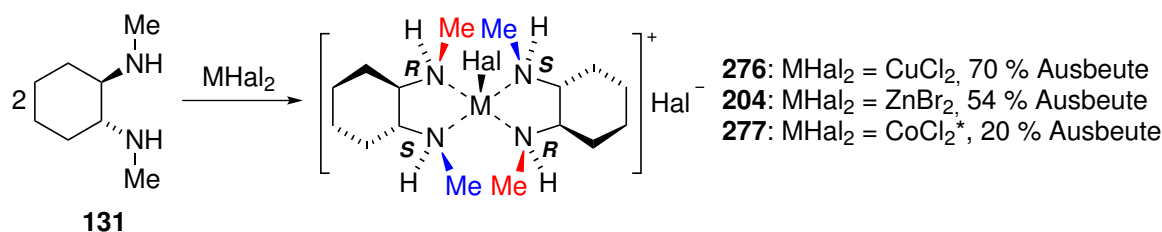
Abb. 4.93: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*S,S*)-[PdCl₂{(*R,R*)-iBDMCDA}] (**275**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]).^[125] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Pd1 2.064(3), N2–Pd1 2.055(4), Pd1–Cl1 2.298(1), Pd1–Cl2 2.298(1), N1–Pd1–N2 85.28(13), Cl1–Pd1–Cl2 87.96(4), N1–Pd1–Cl1 93.19(10), N2–Pd1–Cl2 93.56(11).

Zwischen der koordinativen Bindung ausgehend vom sekundären und vom tertiären Amin ist kein deutlicher Unterschied erkennbar, die Bindungslängen N1–Pd1

und N2–Pd1 betragen 2.064(3) Å und 2.055(4) Å. Während diese Bindungslängen mit den entsprechenden Längen in [PdCl₂{(R,R)-TMCDA}] (**179**) (Kapitel 4.1.1) vergleichbar sind, sind die Bindungslängen zu den Chloridresten mit 2.298(1) Å (Pd1–Cl1 und Pd1–Cl2) etwas länger. Das Palladiumzentrum ist mit einer Winkelsumme von 360° [N1–Pd1–N2 85.28(13)°, N2–Pd1–Cl2 93.56(11)°, Cl2–Pd1–Cl1 87.96(4)° und Cl1–Pd1–N1 93.19(10)°] quadratisch planar umgeben. Beide stereogene Stickstoffzentren weisen wie in den bereits diskutierten Verbindungen mit einem sekundären und einem tertiären Stickstoffzentrum, (*R_N*,*S_{N'}*)-[ZnBr₂{(R,R)-MONOSILAZAN}] (**205**) und (*R_N*,*S_{N'}*)-[CoCl₂{(R,R)-MONOSILAZAN}] (**206**), (*S*)-Konfiguration auf.

Koordinationsverbindungen mit (R,R)-DMCDA (**131**)

Das sekundäre Diamin (R,R)-DMCDA (**131**) ist das Edukt für die Liganden (R,R)-DEDMCDA (**120**) und (R,R)-DiBDMCDA (**121**). Im Rahmen der Darstellung von Koordinationsverbindungen mit diesen tertiären Diaminliganden wurden auch Koordinationsverbindungen mit dem Liganden **131** und diversen Übergangsmetallsalzen untersucht. Dabei wurden die Komplexe (*R,S,R',S'*)-[CuCl{(R,R)-DMCDA}₂]Cl (**276**), (*R,S,R',S'*)-[ZnBr{(R,R)-DMCDA}₂]Br (**204**) und (*R,S,R',S'*)-[CoCl{(R,R)-DMCDA}₂]Cl (**277**), in denen zwei Liganden an ein Übergangsmetall koordinieren, kristallin erhalten (Schema 4.44).



Schema 4.44: Darstellung der Verbindungen (*R,S,R',S'*)-[CuCl{(R,R)-DMCDA}₂]Cl (**276**), (*R,S,R',S'*)-[ZnBr{(R,R)-DMCDA}₂]Br (**204**) und (*R,S,R',S'*)-[CoCl{(R,R)-DMCDA}₂]Cl (**277**) (* Strukturvorschlag).

(*R,S,R',S'*)-[CuCl{(R,R)-DMCDA}₂]Cl (**276**) kristallisiert aus Dichlormethan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2₁2₁2₁*. Die blauen Kristalle der Verbindung wurden mit 70 % Ausbeute rein erhalten. Abbildung 4.94 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **276** im Kristall, Tabelle 4.42 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). In der asymmetrischen Einheit ist neben der Verbindung **276** ein Äquivalent Dichlormethan zu finden.

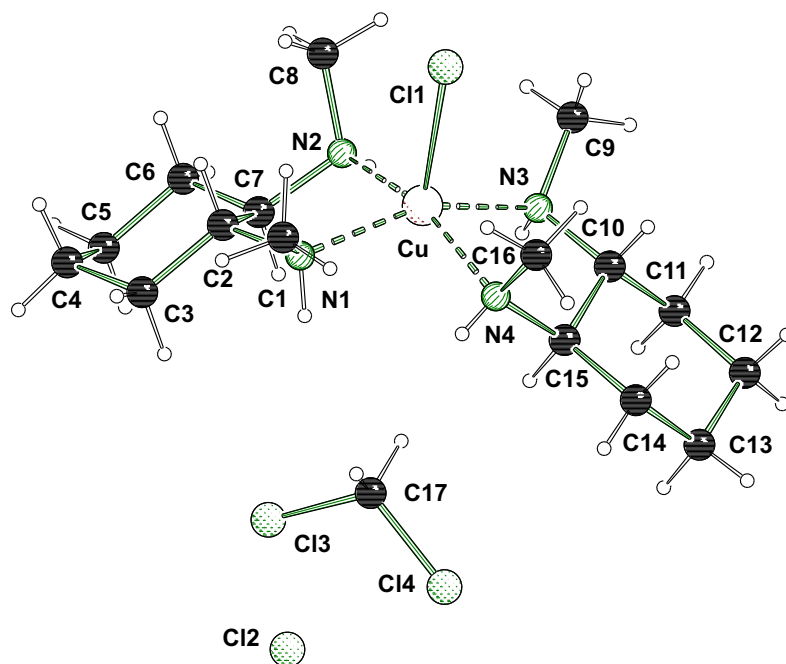


Abb. 4.94: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (R,S,R',S') - $[\text{CuCl}\{(\text{R,R})\text{-DMCDA}\}_2]\text{Cl}$ (**276**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Abstände, Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Cu 2.065(2), N2–Cu 2.056(2), N3–Cu 2.052(2), N4–Cu 2.073(2), Cu–Cl1 2.415(1), N1–Cu–N2 83.88(6), N3–Cu–N4 84.10(6), N1–Cl2_i 3.294(2), H1N–Cl2_i 2.526(19), N1–H1N–Cl2_i 165(2), N4–Cl2_i 3.328(2), H2N–Cl2_i 2.570(20), N4–H4N–Cl2_i 149(2) (Symmetrieoperation $x, y+1, z$), N3–Cl2_{ii} 3.296(2), H2N–Cl2_{ii} 2.447(21), N3–H3N–Cl2_{ii} 162(2), N2–Cl2_{ii} 3.318(2), H2N–Cl2_{ii} 2.589(21), N2–H2N–Cl2_{ii} 158(2) (Symmetrieoperation $-x+1, y+1/2, -z+3/2$).

In der Molekülstruktur der Verbindung **276** im Kristall sind zwei Liganden an das Kupferzentrum gebunden, welches durch die zusätzliche Bindung zu einem Chloridion eine quadratisch pyramidale Umgebung aufweist. Die Bindungen zwischen Ligand und Metallzentrum sind mit 2.065(2) Å (N1–Cu), 2.056(2) Å (N2–Cu), 2.052(2) Å (N3–Cu) und 2.073(2) Å (N4–Cu) vergleichbar zu den koordinativen Bindungen zwischen dem Liganden *cis*-TMCDA (**158**) und CuCl_2 (Kapitel 4.2.2). Auch die dazugehörigen Winkel N1–Cu–N2 und N3–Cu–N4 sind mit 83.88(6)° und 84.10(6)° vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln in $[\text{CuCl}_2(\textit{cis}\text{-TMCDA})]$ (**218**). Die Bindungslänge Cu–Cl1 ist mit 2.415(1) Å jedoch deutlich länger. Das ungebundene Chloridion Cl2 wird durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Diese gehen von den N–H-Gruppen zweier benachbarter Kationen aus und betragen für den Abstand N1–Cl2_i 3.294(2) Å [H1N–Cl2_i 2.526(19) Å, N1–H1N–Cl2_i 165(2)°], für den Abstand N4–Cl2_i 3.328(2) Å [H4N–Cl2_i

2.570(20) Å, N4–H4N–Cl2_i 149(2)°, Symmetrieoperation $x, y+1, z$], für den Abstand N3–Cl2_{ii} 3.296(2) Å [H3N–Cl2_{ii} 2.447(21) Å, N3–H3N–Cl2_{ii} 162(2)°] und schließlich für den Abstand N2–Cl2_{ii} 3.318(2) Å [H2N–Cl2_{ii} 2.589(21) Å, N2–H2N–Cl2_{ii} 158(2)°, Symmetrieoperation $-x+1, y+1/2, -z+3/2$].

(*R,S,R',S'*)-[ZnBr{(*R,R*)-DMCDA}₂]Br (**204**) kristallisiert aus Dichlormethan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die farblosen Kristalle wurden mit 54 % Aubeute rein erhalten. Abbildung 4.95 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **204** im Kristall, Tabelle 4.42 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden). Von der Verbindung (*R,S,R',S'*)-[CoCl{(*R,R*)-DMCDA}₂]Cl (**277**) wurden purpurne Kristalle mit 20 % Ausbeute aus Dichlormethan gewonnen (Gitterkonstanten: $a = b = 22.230$ Å, $c = 9.145$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$), eine kristallographische Untersuchung gab jedoch keine sinnvolle Lösung einer entsprechenden Kristallstruktur, obwohl der gemessene Datensatz von sehr guter Qualität war. Somit ist das in Schema 4.44 abgebildete Molekül nur ein Strukturvorschlag. Die Elementaranalyse bestätigt jedoch, dass ein 2:1-Verhältnis zwischen Ligand und Metallsalz besteht.

In der Verbindung (*R,S,R',S'*)-[ZnBr{(*R,R*)-DMCDA}₂]Br (**204**) ist eine ähnliche Anordnung wie in der Kupferverbindung **276** zu beobachten. Auch hier koordinieren zwei Liganden an ein Zinkzentrum mit quadratisch-pyramidaler Umgebung. Im Gegensatz zu der bereits in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Struktur des Komplexes sind die koordinativen Bindungslängen N1–Zn1 und N3–Zn1 mit 2.114(4) Å und 2.125(4) Å kürzer und die Bindungslängen N2–Zn1 und N4–Zn1 mit 2.205(4) Å und 2.202(4) Å länger. Die dazugehörigen Winkel N1–Zn1–N2 und N3–Zn1–N4 sind mit 80.75(14)° und 80.63(14)° jedoch vergleichbar mit der zuvor beschriebenen Struktur. Auch die Länge zum gebundenen Bromidanion Zn1–Br1 ist mit 2.376(1) Å nur wenig kürzer als in der bereits beschriebenen Struktur der Verbindung. Wie in der Verbindung **276** ist das freie Anion durch Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den N–H-Gruppen der zwei benachbarten Kationen stabilisiert. Die dazugehörigen N–Br-Abstände betragen für N1–Br2_i 3.418(3) Å [H1–Br2_i 2.667(31) Å, N1–H1–Br2_i 165(3)°, Symmetrieoperation $-x+1, y-1/2, -z+1/2$], für N4–Br2_i 3.504(3) Å [H4–Br2_i 2.844(32) Å, N4–H4–Br2_i 157(3)°, Symmetrieoperation $-x+1, y-1/2, -z+1/2$], für N2–Br2_{ii} 3.497(3) Å [H2–Br2_{ii} 2.768(29) Å, N2–H2–Br2_{ii} 145(2)°, Symmetrieoperation $x, y-1, z$] und für N3–Br2_{ii} 3.433(3) Å [H3–Br2_{ii} 2.636(29) Å, N3–H3–Br2_{ii} 165(3)°, Symmetrieoperation $x, y-1, z$].

Die Konfiguration an den vier stereogenen Stickstoffzentren wird weder in der Verbindung (*R,S,R',S'*)-[CuCl{(*R,R*)-DMCDA}₂]Cl (**276**) noch in der Verbindung (*R,S,R',S'*)-

4.94 zu sehen, ausweichen. Eine Koordinationsverbindung mit zwei Liganden wäre in dieser Konfiguration aus sterischen Gründen nicht möglich. Ein weiterer Vorteil der in den Kristallstrukturen vorliegenden Geometrie ist die Tatsache, dass zum einen durch die Wölbung des Komplexes mehr Platz für die Bindung des Halogenids ist und zum anderen die vier N-H-Gruppen auf einer Seite liegen und so das zweite Anion durch Wasserstoffbrückenbindungen komplexieren können.

Tabelle 4.41: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (S)-[ZnBr₂{(R,R)-MTECDA}] (**273**) und (S,S)-[PdCl₂{(R,R)-iBDMCDA}] (**275**).

Strukturbezeichnung	273	275
Summenformel	C ₁₃ H ₂₈ Br ₂ N ₂ Zn	C ₁₂ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ Pd
Formelmass [g/mol]	437.56	375.65
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å]	a = 9.8715(4) b = 12.2409(5) c = 14.1851(6)	a = 7.9106(3) b = 10.5642(4) c = 18.6365(7)
Zellvolumen [Å ³]	1714.07(12)	1557.44(10)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.696	1.602
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	6.083	1.518
F(000)	880	768
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.30 x 0.30	0.2 x 0.2 x 0.2
Messbereich 2 θ[°]	2.20 bis 26.99	2.80 bis 27.00
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -18 ≤ l ≤ 18	-10 ≤ h ≤ 9 -14 ≤ k ≤ 13 -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl gemessener Reflexe	26344	12163
Unabhängige Reflexe	3725 [R _{int} = 0.0557]	3383 [R _{int} = 0.0365]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3725 / 0 / 167	3383 / 0 / 162
Goodness-of-fit an F ²	1.072	1.037
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0229 wR2 = 0.0281	R1 = 0.0303 wR2 = 0.0870
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0324 wR2 = 0.0285	R1 = 0.0323 wR2 = 0.0877
Absoluter Strukturparameter	-0.002(7)	-0.03(5)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.630 und -0.420	0.950 und -1.446

Tabelle 4.42: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (R,S,R',S') -[CuCl- $\{(R,R)$ -DMCDA $\}_2$]Cl (**276**) und (R,S,R',S') -[ZnBr $\{(R,R)$ -DMCDA $\}_2$]Br (**204**).

Strukturbezeichnung	276	204
Summenformel	C ₁₇ H ₃₈ Cl ₄ CuN ₄	C ₁₇ H ₃₈ Br ₂ Cl ₂ N ₄ Zn
Formelmass [g/mol]	503.85	594.60
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimension [Å]	a = 11.1275(2) b = 11.6125(3) c = 18.4394(4)	a = 11.2365(3) b = 11.6616(3) c = 19.0211(6)
Zellvolumen [Å ³]	2382.70(9)	2492.44(12)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.405	1.585
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	1.375	4.416
F(000)	1060	1208
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20	0.20 x 0.10 x 0.10
Messbereich 2 θ[°]	2.07 bis 27.00	2.11 bis 26.99
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -23 ≤ l ≤ 23	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -24 ≤ l ≤ 24
Anzahl gemessener Reflexe	48666	43167
Unabhängige Reflexe	5202 [R _{int} = 0.0452]	5446 [R _{int} = 0.0478]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	5202 / 0 / 255	5446 / 0 / 251
Goodness-of-fit an F ²	1.068	1.051
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0236 wR2 = 0.0493	R1 = 0.0379 wR2 = 0.0756
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0277 wR2 = 0.0497	R1 = 0.0508 wR2 = 0.0770
Absoluter Strukturparameter	-0.016(8)	0.002(12)
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.710 und -0.507	0.814 und -0.396

4.4.2 Molekülstrukturen weiterer Verbindungen im Kristall

Molekülstruktur von (*R,R*)-TMCDA (**6**) im Kristall

In Kapitel 4.2.3 wurde die Koordination von *cis*-TMCDA (**158**) an diverse Metalle untersucht. Im Rahmen der Koordination an Allyllithium, LiCp oder verschiedene Lithiumorganyle, wurde auch versucht, Koordinationsverbindungen mit zwei verschiedenen einfachen Lithiumalkylen und (*R,R*)-TMCDA (**6**) zu erhalten. Im Rahmen dieser Versuche gelang es, den freien Liganden (*R,R*)-TMCDA (**6**) kristallin zu erhalten. Die Verbindung **6** kristallisiert aus Pentan und Tetrahydrofuran im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit der farblosen Kristalle ist in Abbildung 4.96 dargestellt, Tabelle 4.43 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).^[180]

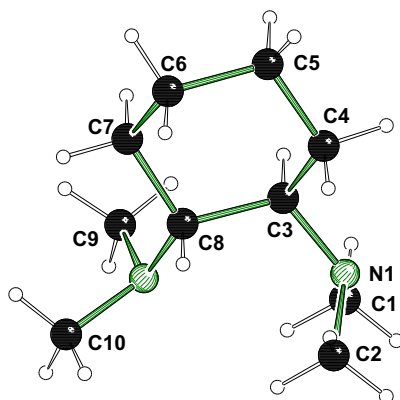


Abb. 4.96: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung (*R,R*)-TMCDA (**6**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]).^[180] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C3–N1 1.466(2), C8–N2 1.463(2).

Die Bindungslängen zwischen den Stickstoff- und den stereogenen Kohlenstoffzentren sind mit 1.474(2) Å (C3–N1) und 1.473(2) Å (C8–N2) erwartungsgemäß etwas kürzer als in den Koordinationsverbindungen mit diesem Liganden (Kapitel 4.1.1) oder den daraus unter Ringschluss synthetisierten Dikationen (Kapitel 4.3.1) in denen die Bindungslänge circa 1.5 Å beträgt.^[180] Sie sind jedoch den entsprechenden Bindungslängen im freien Liganden (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**), welche 1.469 Å und 1.461 Å betragen, sehr ähnlich.^[71,78] Im Gegensatz zur Verbindung (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) weist die Molekülstruktur im Kristall keine Fehlordnung auf. Es liegt ausschließlich die folgende Anordnung vor: Am Stickstoffzentrum N1 zeigt das freie Elektronenpaar nach außen, während am

Stickstoffzentrum N2 das freie Elektronenpaar zur Mitte des Liganden gerichtet ist.^[180]

Quantenchemische Rechnungen mit M052X/6-31+G(d)^[113-117] zeigen, dass die Anordnung **6A** der Dimethylamingruppen, welche auch in der Kristallstruktur gefunden wird, am thermodynamisch günstigsten ist. Die Anordnung **6B**, bei der die freien Elektronenpaare beider Gruppen zur Mitte des Moleküls zeigen, ist nur 2.4 kJ/mol ungünstiger, während die Anordnung **6C**, bei der die beiden freien Elektronenpaare in entgegengesetzte Richtungen zeigen, mit 22.8 kJ/mol deutlich ungünstiger ist (Abb. 4.97). Die Tatsache, dass nur **6A** und nicht, wie aus den Berechnungen zu erwarten wäre, ein Gemisch aus **6A** und **6B** in der Kristallstruktur vorliegt, könnte an Packungseffekten liegen.

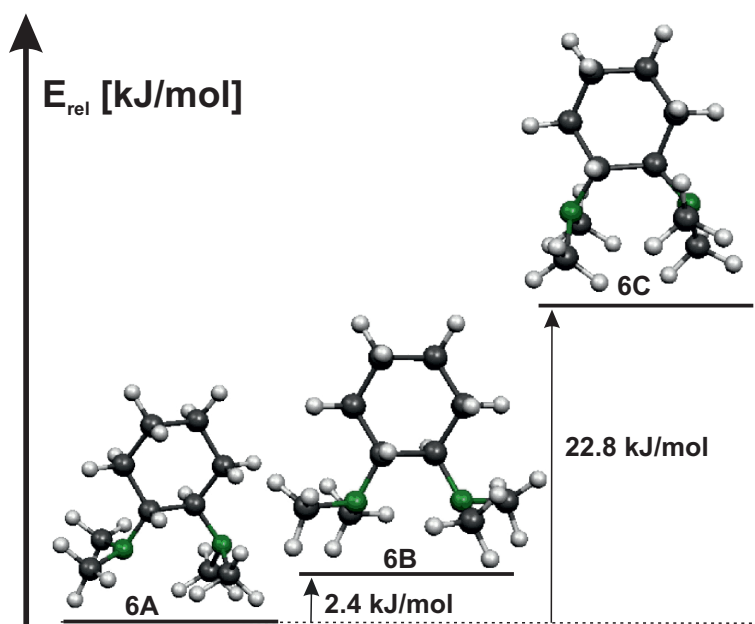
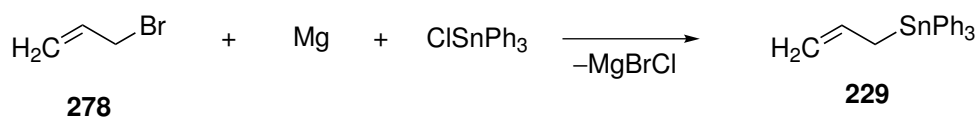


Abb. 4.97: Energieunterschiede und Molekel^[118]-Darstellung der mit M052X/6-31+G(d)^[113-117] berechneten Rotationsisomere von (*R,R*)-TMCDA (**6**).

Molekülstruktur von Allyltriphenylstannan (**234**) im Kristall

Eine von zwei Methoden zur Darstellung von Allyllithium (**229**) benötigt Allyltriphenylstannan (**234**) als Edukt, welches wie in Schema 4.45 gezeigt aus Allylbromid (**278**) dargestellt wird. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung Allyltriphe-

nylstannan (**234**) wurde bereits 1985 veröffentlicht.^[200] Im Rahmen der Forschung zu Koordinationsverbindungen mit Allyllithium (**229**) wurde jedoch ein anderes Kristallsystem des Stannans **234** erhalten.



Schema 4.45: Darstellung von Allyltriphenylstannan (**234**).

Im Gegensatz zur bereits bekannten Einkristallröntgenstrukturanalyse kristallisiert die Verbindung **234** in diesem Fall nicht im orthorhombischen sondern im triklinen Kristallsystem, in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\bar{P}1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Verbindung Allyltriphenylstannan (**234**), welches in Abbildung 4.98 dargestellt ist, Tabelle 4.43 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

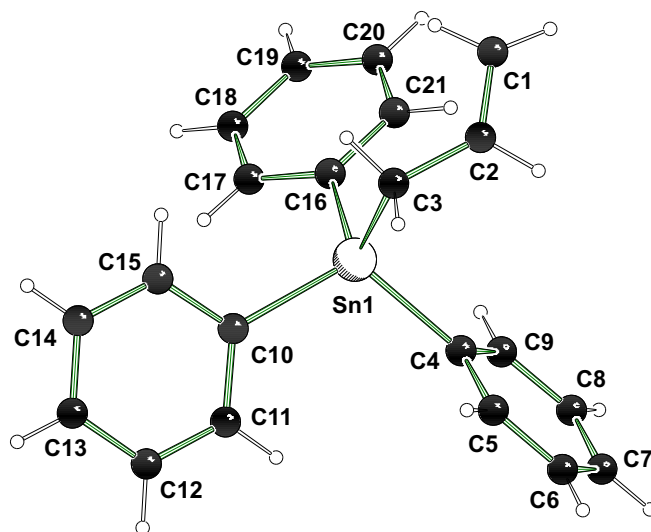


Abb. 4.98: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung Allyltriphenylstannan (**234**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C3–Sn1–C4 108.10(10), C3–Sn1–C10 107.36(9), C3–Sn1–C16 111.26(10), Sn1–C4 2.124(2), Sn1–C3 2.15(2), Sn1–C10 2.129(2), Sn1–C16 2.137(2), Sn1–C3–C2 111.69(17), C1–C2–C3 126.6(4), C1–C2 1.302(4), C2–C3 1.468(4).

Das Zinnzentrum der Verbindung ist genau wie in der bereits veröffentlichten Struktur pseudo-tetraedrisch umgeben [108.10(10)° (C3–Sn1–C4), 107.36(9)° (C3–Sn1–C10),

111.26(10)° (C3–Sn1–C16)], wobei die Bindungslängen zu den vier Substituenten zwischen 2.124(2) Å (Sn1–C4) und 2.15(2) Å (Sn1–C3) liegen und damit etw. kürzer als in der bereits veröffentlichten Struktur sind (2.12 Å - 2.19 Å). Die drei Phenylreste sind propellerartig M-helical angeordnet, durch die zentrosymmetrische Raumgruppe liegt das Molekül im Kristall außerdem auch P-helical vor. In der bereits veröffentlichten Struktur liegt in der asymmetrischen Einheit sowohl das M-helicale als auch das P-helicale Enantiomer vor.^[200]

Größere Abweichungen von der bereits veröffentlichten Struktur sind bei der Allylgruppe zu erkennen. Diese ist mit einem Winkel von 111.69(17)° (Sn1–C3–C2) stärker abgewinkelt als in der bereits bekannten Struktur, in der sie mit 114° beziehungsweise 115° abgewinkelt ist. Der Winkel C1–C2–C3 innerhalb der Allylgruppe ist mit 126.6(4)° deutlich kleiner als in der bereits veröffentlichten Verbindung (140° und 143°). Die C1–C2-Bindungslänge [1.302(4) Å] und die C2–C3-Bindungslänge [1.468(4) Å] sind deutlich länger als in der bereits bekannten Struktur dieser Verbindung, in der sie 1.26 Å und 1.23 Å beziehungsweise 1.37 Å und 1.39 Å betragen.

Die Koordinationsverbindung [ZnBr₂(*cis*-PTMCDA)] (279)

Im Rahmen der Forschung zur α -Lithiierung von *cis*-TMCDA (**158**) wurde die Koordinationsverbindung [ZnBr₂(*cis*-PTMCDA)] (**279**) erhalten. Der Komplex **279** kristallisiert aus Aceton im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Abbildung 4.99 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall, Tabelle 4.44 enthält nähere Angaben (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Die Koordinationsverbindung **279** weist in ihren Bindungslängen und -winkeln keine Besonderheiten gegenüber den bereits beschriebenen Komplexen mit Zinkhalogeniden auf. So betragen die Bindungslängen N1–Zn1 und N2–Zn1 2.084(2) Å und 2.072(2) Å, die Bindungslängen Br1–Zn1 und Br2–Zn1 2.353(1) Å und 2.358(1) Å und die Winkel N1–Zn1–N2 und Br1–Zn1–Br2 86.92(8)° und 116.81(2)°. Das stereogene Stickstoffzentrum liegt in der Hälfte der Moleküle im Kristall am (*S*)-konfigurierten Kohlenstoffzentrum und weist eine (*S*)-Konfiguration auf. Zur anderen Hälfte liegt es am (*R*)-konfigurierten Kohlenstoffzentrum und ist eine (*R*)-Konfiguration auf. Im mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersuchten Kristall liegt demnach ein Racemat der Verbindung **279** vor. Das NMR-Spektrum zeigt jedoch zwei Sätze an Signalen, dies deutet darauf hin, dass durch die Koordination des racemischen Gemisches von [ZnBr₂(*cis*-PTMCDA)] (**279**) an

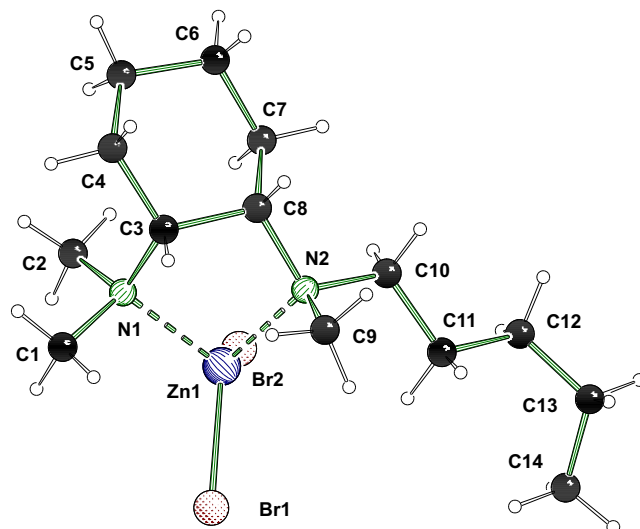


Abb. 4.99: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[\text{ZnBr}_2(\text{cis-PTMCDA})]$ (**279**) im Kristall (Schakal-Darstellung^[103]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1–Zn1 2.084(2), N2–Zn1 2.072(2), Br1–Zn1 2.353(1), Br2–Zn1 2.358(1), N1–Zn1–N2 86.92(8), Br1–Zn1–Br2 116.81(2).

das Übergangsmetall alle vier möglichen Isomere gebildet werden und demnach im gesamten Ansatz ein Diastereomerenmisch vorliegt. Die Pentylkette ist wie in Verbindung (*S,S*)-[$\{(\text{R,R})\text{-PTMCDA}\}\text{CuCl}\}_2(\mu\text{-Cl})[\text{CuCl}_2]$ (**188**) (Kapitel 4.1.2) ekliptisch angeordnet.

Tabelle 4.43: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (*R,R*)-TMEDA (**6**) und Allyltriphenylstannan (**234**).

Strukturbezeichnung	6	234
Summenformel	C ₁₀ H ₂₂ N ₂	C ₂₁ H ₂₀ Sn
Formelmasse [g/mol]	170.30	195.53
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimension [Å,°]	a = 8.5052(8) b = 7.8279(7) c = 8.5192(8) β = 109.68	a = 9.5254(6) b = 9.8505(5) c = 10.1259(6) α = 91.854(5) β = 109.247(6) γ = 99.210(5)
Zellvolumen [Å ³]	534.05(9)	881.74(9)
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.059	1.473
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	0.063	1.444
F(000)	192	392
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.40 x 0.30	0.40 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.54 bis 27.00	2.14 bis 27.00
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 10$	$-11 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 9$ $-10 \leq l \leq 12$
Anzahl gemessener Reflexe	7642	7328
Unabhängige Reflexe	2306 [$R_{int} = 0.0386$]	3801 [$R_{int} = 0.0291$]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2306 / 1 / 114	3801 / 0 / 211
Goodness-of-fit an F ²	1.029	1.066
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0350$ $wR2 = 0.0583$	$R1 = 0.0292$ $wR2 = 0.0376$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0433$ $wR2 = 0.0593$	$R1 = 0.0395$ $wR2 = 0.0383$
Absoluter Strukturparameter	-3(3)	
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.111 und -0.139	0.854 und -0.620

Tabelle 4.44: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung [ZnBr₂(*cis*-PTMC-DA)] (279).

Strukturbezeichnung	279
Summenformel	C ₁₄ H ₃₀ Br ₂ N ₂ Zn
Formelmasse [g/mol]	451.59
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge[Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
Zelldimension [Å,°]	a = 8.5775(5) b = 13.3126(7) c = 15.3177(8) β = 94.387(4)
Zellvolumen [Å ³]	1743.99(16)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g/cm ³]	1.720
Absorptionskoeffizient μ [1/mm]	5.981
F(000)	912
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.40 x 0.30
Messbereich 2 θ[°]	2.38 bis 27.00
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 16 -19 ≤ l ≤ 17
Anzahl gemessener Reflexe	12171
Unabhängige Reflexe	3761 [R _{int} = 0.0422]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	3761 / 0 / 176
Goodness-of-fit an F ²	0.986
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0271 wR2 = 0.0352
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0501 wR2 = 0.0360
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.698 und -0.496

5 Zusammenfassung und Summary

5.1 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Fixierung der Konfiguration an stereogenen Stickstoffzentren von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten (Abb. 5.1) im Hinblick auf eine selektive Konfigurationseinstellung. Diese Fixierung kann zum einen durch die Koordination an Übergangsmetallverbindungen und zum anderen durch die zweifache Substitutionsreaktion mit Dichlor-, Dibrom- und Diiodmethan erreicht werden. Beide Methoden wurden experimentell und mit quantenchemischen Berechnungen untersucht. Dabei konnte ein umfassendes Bild über die beiden Möglichkeiten der Konfigurationseinstellung gewonnen und die Darstellung zahlreicher isomerenreiner Verbindungen realisiert werden. Zusätzlich wurden erste Schritte zur Darstellung neuer chiraler Diaminliganden auf der Basis des achiralen Liganden *cis*-TMCDA (**158**) verwirklicht.

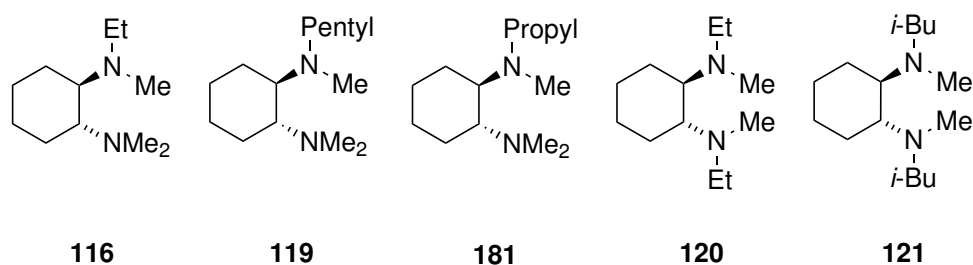


Abb. 5.1: Die (*R,R*)-TMCDA-Derivate (*R,R*)-ETMCDA (**116**), (*R,R*)-PTMCDA (**119**) und (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) mit einem stereogenen Stickstoffzentrum sowie die Derivate (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) und (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) mit zwei stereogenen Stickstoffzentren.

5.1.1 Selektive Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren durch die Koordination an Übergangsmetalle

Um die Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten bei der Koordination an Übergangsmetalle zu untersuchen,

wurden zunächst unter Verwendung des Liganden (*R,R*)-TMCDA (**6**) geeignete Synthesemethoden für Komplexe mit $\text{CoCl}_2^{[101]}$, $\text{CuCl}_2^{[101]}$, CuCl , Et_2Zn , HgBr_2 und PdCl_2 erarbeitet. Es wurden sieben Einkristallröntgenstrukturanalysen neuer Verbindungen erhalten. Im Anschluss daran konnte mittels Einkristallröntgenstrukturanalysen von dreizehn Verbindungen sowie (wo möglich) Pulverdiffraktogrammen gezeigt werden, dass in den Koordinationsverbindungen von zweizähligen (*R,R*)-TMCDA-Derivaten mit CoCl_2 , $\text{CuCl}_2^{[101]}$, Et_2Zn und HgBr_2 stets eine selektive Konfigurationseinstellung am stereogenen Stickstoffzentrum erfolgt. Dies ist besonders im Hinblick auf den Einsatz der Koordinationsverbindungen als Katalysatoren interessant, da die chirale Information der stereogenen Kohlenstoffzentren näher an das Metallzentrum herangeführt wird (Abb. 5.2).

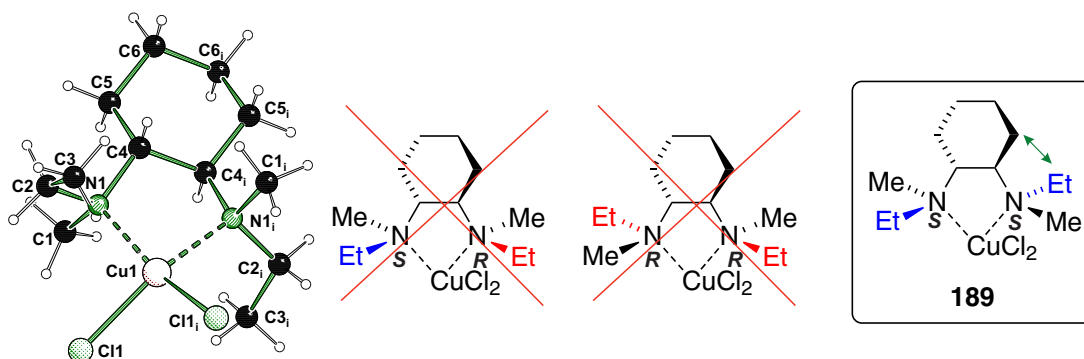


Abb. 5.2: Selektive Bildung einer spezifischen Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren bei der Koordination an Übergangsmetalle, gezeigt am Beispiel der Verbindung (*S,S*)- $[\text{CuCl}_2\{(\text{R,R})\text{-DEDMCDA}\}]$ (**189**). Der grüne Pfeil weist auf die Tatsache hin, dass die Ethylgruppe dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings ausweicht.

In den Molekülstrukturen im Kristall weicht der Alkylrest am Stickstoffzentrum dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings aus (in Abbildung 5.2 mit einem grünen Pfeil gekennzeichnet). Dies führt zur (*S*)-Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren. Umfangreiche NMR-Studien weisen darauf hin, dass diese selektive Konfigurationseinstellung an den stereogenen Stickstoffzentren im Falle der Quecksilberverbindungen und der bereits in der Diplomarbeit dargestellten Zinkverbindungen^[71] auf die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts zurückzuführen ist. Mittels quantenchemischer Rechnungen konnte die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Diastereomeren zum (*S*)- beziehungsweise (*S,S*)-konfigurierten

Isomer erklärt werden. Dazu wurden zunächst zahlreiche Methoden und Basissätze evaluiert, bevor die verschiedenen möglichen Isomere mit der am besten geeigneten Kombination aus der Methode BP86^[135] und dem Basissatz def-TZVP^[130,146], unter Verwendung von Dispersion^[147,148] und dem Lösungsmittelmodell COSMO^[142,154], berechnet wurden. Wie aus Tabelle 5.1 ersichtlich ist, ist das (*S*)- beziehungsweise (*S,S*)-konfigurierte Isomer in allen Zinkkomplexen das energetisch günstigste Isomer. Die Berechnungen weisen somit auf eine nahezu vollständige Bildung des günstigsten Isomers hin, welches auch in den ermittelten Einkristallröntgenstrukturanalysen vorgefunden wurde.

Tabelle 5.1: Mit BP86/def-TZVP/COSMO/Dispersion^[130,135,142,146–148,154] berechnete Energien [kJ/mol] der möglichen Isomere der Zinkkoordinationsverbindungen relativ zum jeweils günstigsten Isomer.

	(<i>S</i>)-Isomer	(<i>R</i>)-Isomer	
(<i>S</i>)-[ZnBr ₂ {(<i>R,R</i>)-ETMCDA}] (124)	0	8	
(<i>S</i>)-[ZnCl ₂ {(<i>R,R</i>)-PTMCDA}] (125)	0	7	
(<i>S</i>)-[ZnBr ₂ {(<i>R,R</i>)-PrTMCDA}] (182)	0	7	
	(<i>S,S</i>)-Isomer	(<i>R,S</i>)-Isomer	(<i>R,R</i>)-Isomer
(<i>S,S</i>)-[ZnBr ₂ {(<i>R,R</i>)-DEDMCDA}] (127)	0	8	16
(<i>S,S</i>)-[ZnCl ₂ {(<i>R,R</i>)-DEDMCDA}] (126)	0	8	15

Bei der Koordination von zweizähligen (*R,R*)-TMCDA-Derivaten an Übergangsmetalle erfolgt stets eine selektive Konfigurationseinstellung an den stereogenen Stickstoffzentren. Versuche, das vierzählige Derivat Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) an Übergangsmetalle zu koordinieren führten jedoch zu fünf Einkristallröntgenstrukturanalysen von Komplexen mit unterschiedlichen Konfigurationen an den stereogenen Stickstoffzentren.^[101] So weisen diese beispielsweise in der Verbindung (*R,S*)-[Cu{Bis-(*R,R*)-TMCDA}Cl][CuCl₂] (**198**) einmal (*R*)- und einmal (*S*)-Konfiguration auf, während sie in (*R,R*)-[Cu{Bis-(*R,R*)-TMCDA}]I (**199**) beide (*R*)-Konfiguration aufweisen.

Die beiden Kupferverbindungen **198** und **199** besitzen jedoch eine interessante Geometrie. Da die Komplexe von einer Seite abgeschirmt sind, kann ein zweites Reagenz nur von der anderen, freien Seite angreifen. Damit erfüllen die Komplexe ein wichtiges Kriterium in der Anwendung als Katalysator für isomerenanreichernde Synthesen (Abb. 5.3).

Koordinationsverbindungen mit den Liganden (*R,R*)-MONOSILAZAN (**203**) und (*R,R*)-DISILAZAN (**201**) zeigten, dass schwach koordinierende zweizählige

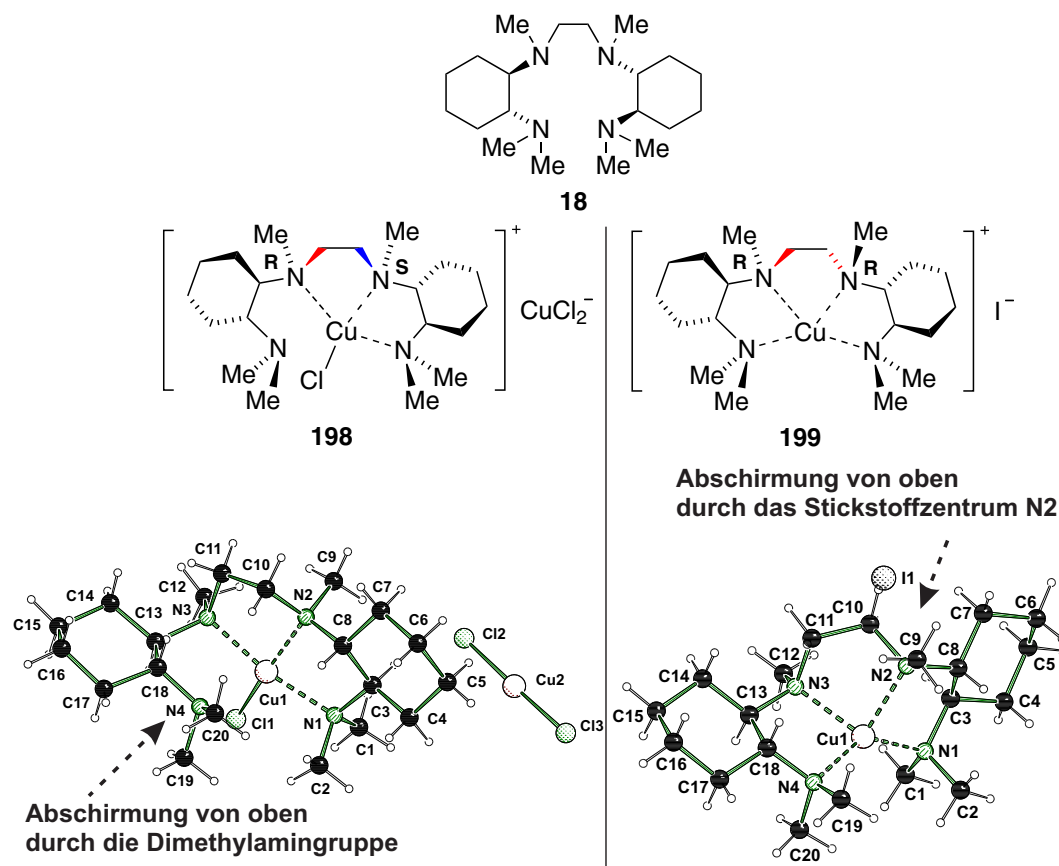


Abb. 5.3: Molekülstrukturen der Verbindungen (R,S) - $[\text{Cu}\{\text{Bis-}(R,R)\text{-TMCDA}\}\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ (**198**) (links) und (R,R) - $[\text{Cu}\{\text{Bis-}(R,R)\text{-TMCDA}\}]\text{I}$ (**199**) (rechts) im Kristall mit schematischer Darstellung der beiden Komplexe und des Liganden Bis- (R,R) -TMCDA (**18**).^[101]

(R,R) -TMCDA-Derivate in allen Einkristallröntgenstrukturanalysen dieselbe Konfiguration an dem oder den tertiären stereogenen Stickstoffzentren aufweisen, in denen die Trimethylsilylgruppe dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings ausweicht. Mit der gezielten Synthese der Verbindung (R,R) - $[\text{Co}\{(R,R)\text{-DISILAZAN}\}\text{Cl}_2]$ (**207**) gelang es außerdem, die erste Einkristallröntgenstrukturanalyse einer Verbindung zu erhalten, in der der Ligand lediglich über die Koordination von „tertiären Silazangruppen“ an ein Metallzentrum bindet (Abb. 5.4).

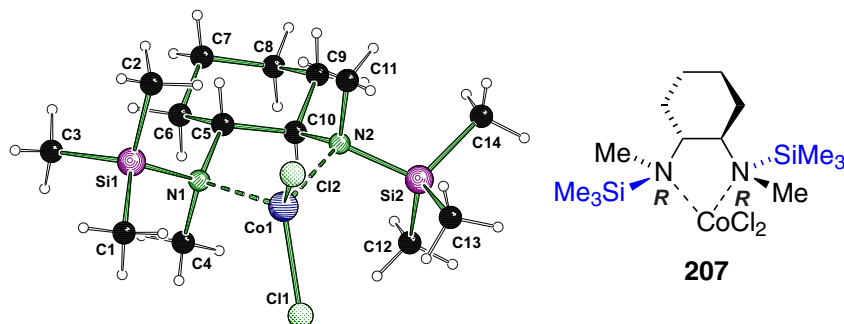
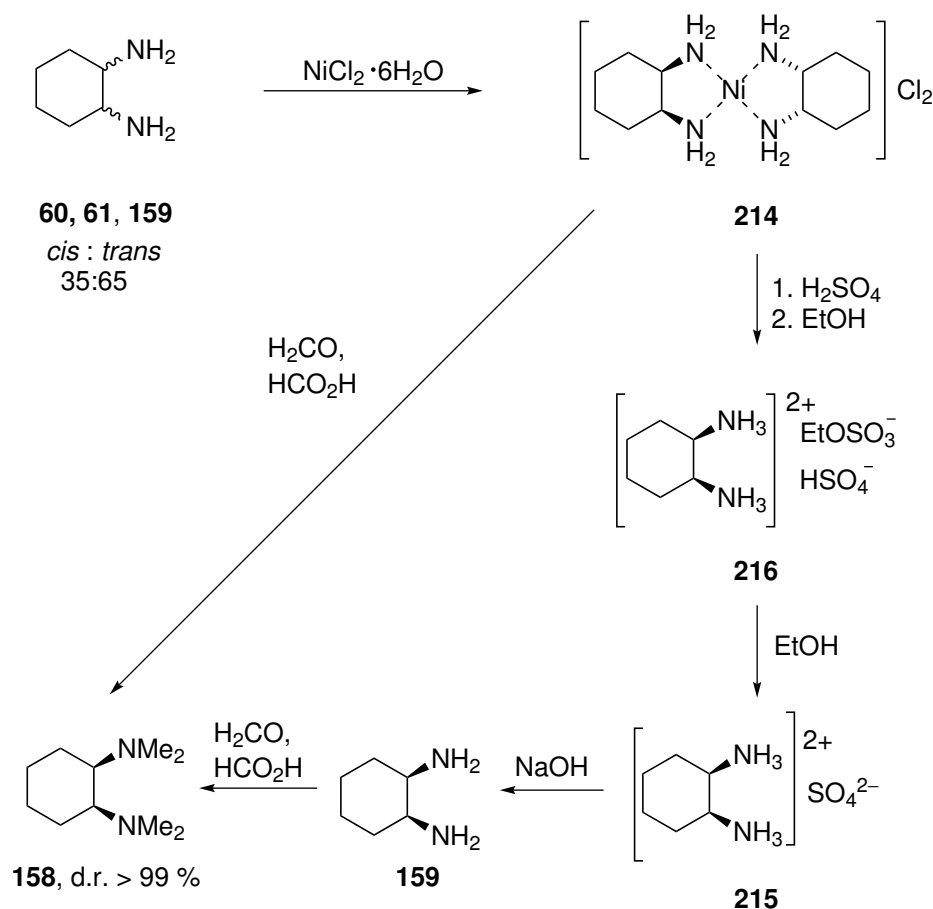


Abb. 5.4: Selektive Bildung einer spezifischen Konfiguration an den stereogenen Stickstoffzentren in der Koordinationsverbindung (R,R) -[Co{(R,R)-DISILAZAN}Cl₂] (**207**).

5.1.2 Synthese, Koordinationsverhalten und α -Lithiierung des achiralen Liganden *cis*-TMCDA (**158**).

Im Hinblick auf die Darstellung neuer chiraler Diaminliganden wurde zunächst die isomerenreine Darstellung des Liganden *cis*-TMCDA (**158**) erarbeitet. In der optimierten Syntheseroute wird in einem ersten Schritt, wie bereits in der Literatur beschrieben^[163,164], *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**) als Nickelsalz **214** aus einem Isomerengemisch gefällt. Die daran anschließende Synthese der Verbindung *cis*-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**) wurde verbessert, indem eine entscheidende Zwischenstufe eingeführt wurde. Durch die Synthese von Kristallen des neuen Intermediates [*cis*-Cyclohexan-1,2-diammonium][HSO₄][EtOSO₃] (**216**) wurde die Ausbeute erhöht und die Verunreinigung durch störende Nickelsalze verhindert. Die Verbindung *cis*-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**) wurde schließlich über zwei weitere Reaktionsschritte zum diastereomerenreinen *cis*-TMCDA (**158**) umgesetzt. Für den Fall, dass nicht das Intermediat *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**) sondern das tertiäre Diamin das Ziel der Synthese ist, wurde zusätzlich eine einfache, direkte Synthese ausgehend vom Nickelsalz **214** erarbeitet (Schema 5.1).^[165]

Es wurden Koordinationsverbindungen mit dem isomerenreinen, achiralen Liganden *cis*-TMCDA (**158**) und den acht Übergangsmetallverbindungen CoCl₂, CuCl₂, CuI, HgBr₂, PdCl₂, Et₂Zn^[167], ZnCl₂ und ZnBr₂ dargestellt und diese mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Komplexe [ZnCl₂(*cis*-TMCDA)] (**223**) und [ZnBr₂(*cis*-TMCDA)] (**224**) wurden von INES DOS SANTOS VIEIRA erfolgreich in der Lactidpolymerisation eingesetzt.



Schema 5.1: Synthese der diastereomerenreinen Verbindung *cis*-TMCDAs (**158**).^[165]

Untersuchungen zur Koordination von *cis*-TMCDAs (**158**) an Lithiumorganyle ergaben neben Kristallen der Verbindung $[(\textit{cis}\text{-TMCDAs})\text{Li}]_2(\mu\text{-Ph})_2$ (**227**) mit $[(\textit{cis}\text{-TMCDAs})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(\textit{cis}\text{-TMCDAs})]$ (**228**) die erste Einkristallröntgenstrukturanalyse einer Koordinationsverbindung mit zwei verschiedenen, einfachen Lithiumalkylen. Umfangreiche Berechnungen zahlreicher möglicher Koordinationsverbindungen mit *cis*-TMCDAs (**158**), *iso*-Propyllithium und Allyllithium (**229**) zeigten, dass die Verbindung **228** günstiger als die energetisch günstigsten Koordinationsverbindungen mit nur einem der beiden Lithiumorganyle, $[(\textit{cis}\text{-TMCDAs})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(i\text{-Pr})\text{Li}(\textit{cis}\text{-TMCDAs})]$ (**233**) und $[\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)(\textit{cis}\text{-TMCDAs})]$ (**230**) ist (Abb. 5.7).

Bei dem Versuch, die Verbindung $[(\textit{cis}\text{-TMCDAs})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(\textit{cis}\text{-TMCDAs})]$ (**228**) oder eine ähnliche Verbindung gezielt zu synthetisieren, wurden Kristalle der Verbindungen $[\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\{\textit{R,R}\text{-TMCDAs}\}]$ (**237**), $[\text{LiCp}\{\textit{R,R}\text{-TMCDAs}\}]$ (**238**)^[180]

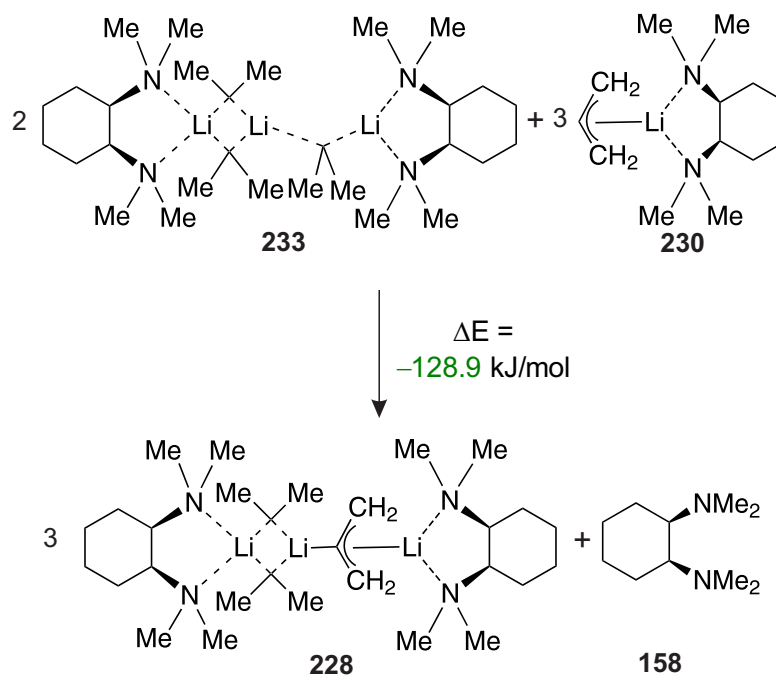


Abb. 5.5: Quantenchemische Berechnungen [M052X/6-31+G(d)^[113–117]] zeigen, dass die Verbindung [(*cis*-TMCDA)Li(μ -*i*-Pr)₂Li(C₃H₅)Li(*cis*-TMCDA)] (**228**) mit *iso*-Propyllithium und Allyllithium (**229**) thermodynamisch günstiger als die Komplexe **233** und **230** mit nur jeweils einem der Lithiumorganyle ist.

und [LiCp(*cis*-TMCDA)] (**239**) dargestellt. Des Weiteren wurde mit [(*cis*-TMCDA)Li(μ -*i*-Pr)(*i*-PrLi)₄] (**235**) die erste Einkristallröntgenstrukturanalyse einer Verbindung mit einem *iso*-Propyllithium-Tetraeder erhalten (Abb. 5.6).

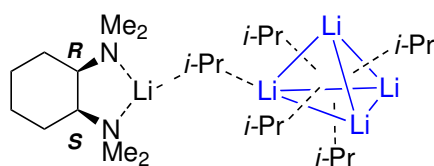
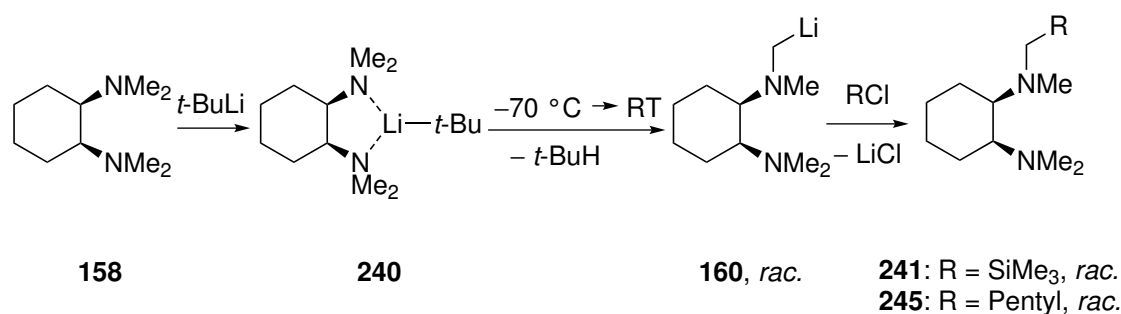


Abb. 5.6: Schematische Darstellung der Verbindung [(*cis*-TMCDA)Li(μ -*i*-Pr)(*i*-PrLi)₄] (**235**).

Im Hinblick auf die Darstellung neuer chiraler tertiärer Diaminliganden mit stereogenem Stickstoffzentrum wurde die α -Lithiierung von *cis*-TMCDA (**158**) sowohl experimentell als auch mit quantenchemischen Berechnungen untersucht. Mittels dieser Reaktion konnten racemische Gemische der chiralen Liganden TMS-*cis*-TMCDA (*rac.*) (**241**) und *cis*-PTMCDA (*rac.*) (**245**) einfach dargestellt werden (Schema 5.2).^[167]



Schema 5.2: Darstellung der *cis*-TMCDAs-Derivate TMS-*cis*-TMCDAs (*rac.*) (**241**)^[167] und *cis*-PTMCDAs (*rac.*) (**245**).

Im Rahmen der α -Lithiierung von *cis*-TMCDAs (**158**) wurde zudem die Verbindung *N*-Lithiummethoxy-*N,N',N'*-trimethylcyclohexan-*(1R,2S)*-diamin (*rac.*) (**248**) dargestellt (Abb. 5.7). Dabei handelt es sich um die zweite Verbindung mit der Einheit R_2NCH_2OLi und die erste, die zusätzlich stereogene Zentren besitzt.

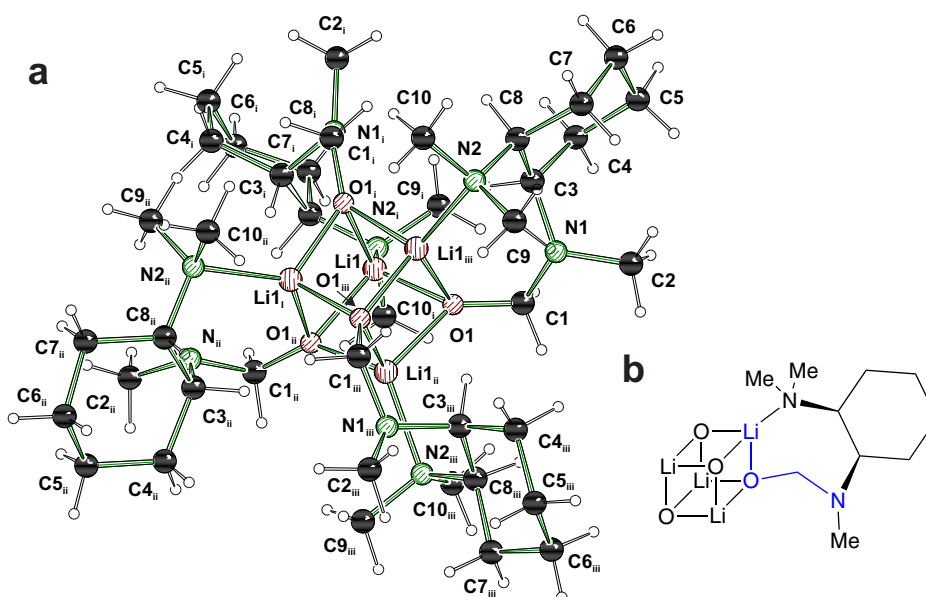
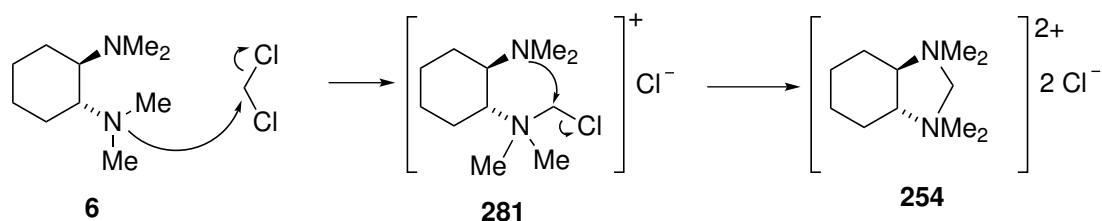


Abb. 5.7: Molekülstruktur der Verbindung *N*-Lithiummethoxy-*N,N',N'*-trimethylcyclohexan-*(1R,2S)*-diamin (*rac.*) (**248**) im Kristall (**a**) und schematische Darstellung des zentralen O-Li-Würfels der tetrameren Verbindung mit einem der Liganden (**b**).

5.1.3 Isomerenangereicherte Konfigurationseinstellung an stereogenen Stickstoffzentren durch die Reaktion mit Dichlor-, Dibrom- und Diiodmethan

Die Fixierung der Konfiguration an stereogenen Stickstoffzentren kann auch durch Salzbildung erfolgen. Mit den Liganden *(R,R)*-TMCDA (**6**) und *cis*-TMCDA (**158**) wurde gezeigt, dass mit Dichlor-, Dibrom- und Diiodmethan unter Ringschluss eine doppelte Substitutionsreaktion erfolgt und somit große Dikationen gebildet werden. Schema 5.3 zeigt beispielhaft die Reaktion von *(R,R)*-TMCDA (**6**) mit Dichlormethan über das Intermediat **281** zum Produkt $[(R,R)\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**254**). Die durch Ringschluss erhaltenen Dikationen konnten erfolgreich in der Kristallisation des Dianions $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ eingesetzt werden. Insgesamt wurden acht Einkristallröntgenstrukturanalysen neuer Salze erhalten.^[125]



Schema 5.3: Zweifache Substitutionsreaktion von *(R,R)*-TMCDA (**6**) mit Dichlormethan über das Intermediat **281** zum Ringschlussprodukt $[(R,R)\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**254**).

Analog zu den Substitutionsreaktionen mit *cis*-TMCDA (**158**) und *(R,R)*-TMCDA (**6**) erfolgte die Darstellung von $[(R,R)\text{-CDEDMI}]\text{Cl}_2$ (**260**), $[(R,R)\text{-CDEDMI}]\text{Br}_2$ (**261**) und $[(R,R)\text{-CDEDMI}]\text{I}_2$ (**262**) mit dem Liganden *(R,R)*-DEDMCDA (**120**). Die Einkristallröntgenstrukturanalysen der Nadeln und Blöcke von $[(R,R)\text{-CDEDMI}]\text{Cl}_2$ (**260**) zeigten, dass ein Gemisch aus allen drei möglichen Diastereomeren entstanden war (Abb. 5.8).

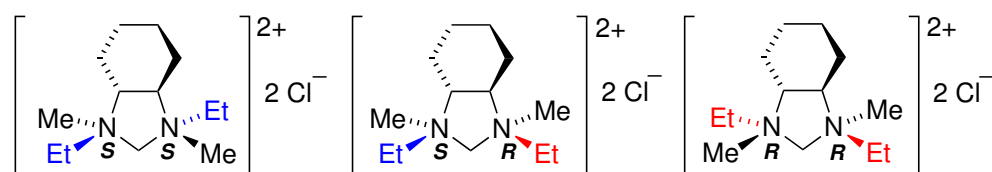


Abb. 5.8: Die drei Diastereomere der Verbindung $[(R,R)\text{-CDEDMI}]\text{Cl}_2$ (**260**).

Über das NMR-Spektrum der Verbindung konnte das genaue Isomerenverhältnis bestimmt werden. Da die Synthese des Produktes über zwei irreversible Substitutions-

schritte abläuft, ist die Reaktion kinetisch kontrolliert. Damit sind die Aktivierungsenergien der konkurrierenden Übergangszustände für das Isomerenverhältnis im Produktgemisch verantwortlich. Die Berechnung [mit M052X/6-31+G(d)^[113-117] und QST3] und der Vergleich der Energien dieser Übergangszustände konnte die Relation der Isomere erklären (Tabelle 5.2).^[125]

Tabelle 5.2: Isomerenverhältnisse von [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**).^[125]

	(<i>S,S</i>)-Isomer	(<i>R,S</i>)-Isomer	(<i>R,R</i>)-Isomer
Kristalle (Nadeln)	100 %	0 %	0 %
Kristalle (Blöcke)	36 %	58 %	6 %
¹ H-NMR (gesamt)	39 %	52 %	9 %
Statistisch	25 %	50 %	25 %
Rechnung	mehr	mehr	weniger

Bei der Reaktion von (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) mit Dichlor-, Dibrom- und Diiodmethan wurden die Verbindungen [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**), [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) und [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**) erhalten. Die Molekülstrukturen der Verbindungen [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) (Abb. 5.9) und [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) im Kristall weisen nur eine Konfiguration auf, bei der der Propylrest dem sterischen Anspruch des Cyclohexylrings ausweicht. Es wird, wie bei den Koordinationsverbindungen, ein stereogenes Stickstoffzentrum mit (*S*)-Konfiguration gebildet.^[125]

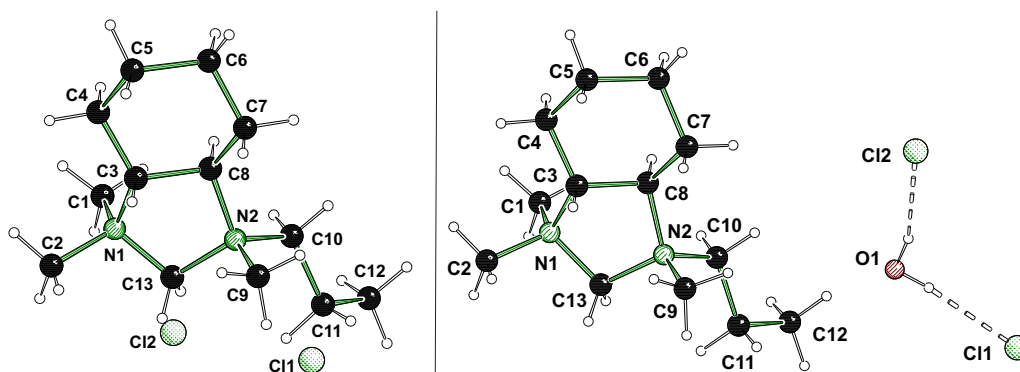
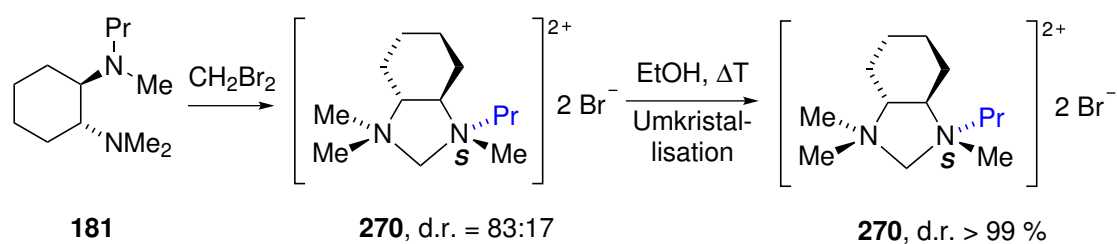


Abb. 5.9: Molekülstruktur der Verbindung (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) in den beiden unterschiedlichen gebildeten Kristallen.

Die NMR-Spektren der drei Verbindungen zeigen Isomerenverhältnisse des (*S*)-konfigurierten Isomers zum (*R*)-konfigurierten Isomer von 81:19 für [(*R,R*)-

CPrTMI]Cl₂ (**269**), 70:30 für [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) und 93:7 für [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**). Mittels quantenchemischer Berechnungen [M052x/6-31+G(d)^[113-117] mit dem PCM-Lösemittelmodell für Dichlormethan^[152,153]] wurden die möglichen Übergangszustände für die Synthese von [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) berechnet. Es wurde gezeigt, dass nur der zweite Übergangszustand, der zum Ringschluss führt, für die Einstellung des Isomenverhältnisses entscheidend ist. Durch die Differenz der Aktivierungsenergien dieses zweiten Übergangszustandes konnte das Isomenverhältnis von [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) erklärt werden.

Im Hinblick auf chirale Micellenbildner oder chirale ionische Flüssigkeiten ist eine Darstellung der Verbindung [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) mit spezifischer Konfiguration am stereogenen Stickstoffzentrum von besonderer Bedeutung. Durch Umkristallisation der Ringschlussprodukte **269**, **270** und **271** aus Ethanol wurden die Salze vollständig diastereomeren- und enantiomerenrein erhalten. Dies ist in Schema 5.4 für die Darstellung von diastereomeren- und enantiomerenreinem (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) gezeigt.



Schema 5.4: Darstellung von diastereomeren- und enantiomerenreinem (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Untersuchung verschiedener Methoden zur Fixierung der Konfiguration an stereogenen Stickstoffzentren. Dabei sollten Methoden zur selektiven Konfigurationseinstellung gefunden werden. Dies ist auf zwei äußerst unterschiedlichen Wegen gelungen. Zum einen konnte eine selektive Konfigurationseinstellung bei der Koordination an diverse Übergangsmetalle beobachtet werden. Zum anderen wurde eine isomerenangereicherte Konfigurationseinstellung bei der Substitutionsreaktion von (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) mit Dichlor-, Dibrom- und Diiodmethan erreicht. Durch Umkristallisation konnten die (*S*)-konfigurierten Dikationen diastereomerenrein erhalten werden. Beide Methoden eröffnen somit den Zugang zu zahlreichen isomerenreinen Verbindungen, die in asymmetrischen Reaktionen eingesetzt werden können.

5.2 Summary

The aim of this work consisted in obtaining a fixed, preferably specific, configuration at stereogenic nitrogen centres of (*R,R*)-TMCDA derivatives (Fig. 5.1). To achieve this, two methods were investigated: the coordination to transition metals and the twofold substitution reaction with dichloromethane, dibromomethane and diiodomethane. A combination of experiments and quantum chemical calculations gave a deep insight into these two different methods. This resulted in the formation of many new diastereomerically and enantiomerically pure compounds. Additionally, first steps were taken towards the synthesis of new chiral diamine ligands based on the achiral ligand *cis*-TMCDA (**158**).

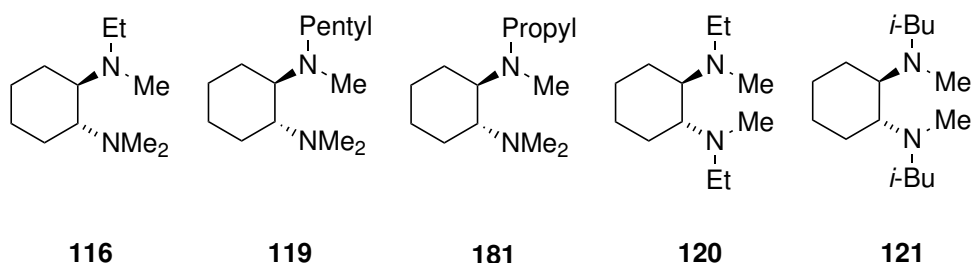


Fig. 5.1: The (*R,R*)-TMCDA derivatives (*R,R*)-ETMCDA (**116**), (*R,R*)-PTMCDA (**119**) and (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) containing one stereogenic nitrogen centre and the derivatives (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) and (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) containing two stereogenic nitrogen centres.

5.2.1 Specific configurations at stereogenic nitrogen centres in coordination compounds with transition metals

In a first step, the synthesis of coordination compounds with CoCl_2 ^[101], CuCl_2 ^[101], CuCl , Et_2Zn , HgBr_2 and PdCl_2 was optimised using the ligand (*R,R*)-TMCDA (**6**). Subsequently, thirteen coordination compounds with (*R,R*)-TMCDA derivatives and Et_2Zn , CoCl_2 , CuCl_2 ^[101], and HgBr_2 were synthesised. A combination of X-ray crystal structure analysis and powder diffractograms (where possible) showed the formation of one specific configuration at the stereogenic nitrogen centres in all compounds. The chiral information of the ligand is thus brought closer to the metal, resulting in an interesting property for potential catalysts (Fig. 5.2).

In all crystal structures with (*R,R*)-TMCDA derivatives and transition metals, the sterically more demanding alkyl group evades the sterical demand of the cyclohexyl ring

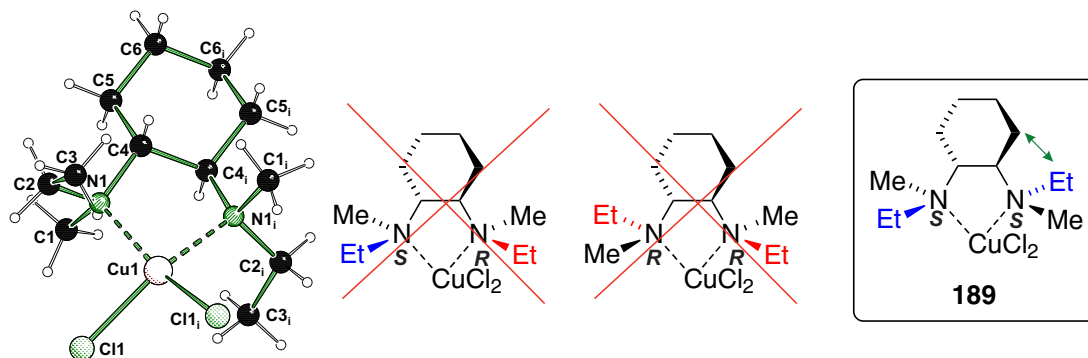


Fig. 5.2: Specific configuration at the stereogenic nitrogen centres in (S,S) - $[\text{CuCl}_2\{(R,R)\text{-DEDMCDA}}]$ (**189**). The green arrow shows: The ethyl group evades the sterical demand of the cyclohexyl ring.^[101]

(indicated by the green arrow in Figure 5.2), resulting in (S) -configuration at the stereogenic nitrogen centres. Extensive NMR studies of the mercury compounds and the zinc compounds synthesised previously^[71] indicate, that this selective formation of only one specific configuration at the stereogenic nitrogen centres is due to a thermodynamic equilibrium between the different isomers. In the case of the zinc compounds, this equilibrium was explained using quantum chemical calculations. After evaluating several methods and basis sets, the possible isomers of the zinc coordination compounds were calculated using the method BP86^[135] and the basis set def-TZVP^[130,146] as well as dispersion^[147,148] and the solvent model COSMO^[142,154]. As shown in Table 5.1, the (S) - or the (S,S) -configured isomer has the lowest energy compared to the other isomer(s), resulting in a shift of the thermodynamic equilibrium towards this isomer.

Table 5.1: Energies [kJ/mol] of the different possible isomers of the coordination compounds with zinc calculated using BP86/def-TZVP/COSMO/dispersion^[130,135,142,146-148,154] and given in relation to the most stable isomer.

	(S) -isomer	(R) -isomer	
(S) - $[\text{ZnBr}_2\{(R,R)\text{-ETMCDA}}]$ (124)	0	8	
(S) - $[\text{ZnCl}_2\{(R,R)\text{-PTMCDA}}]$ (125)	0	7	
(S) - $[\text{ZnBr}_2\{(R,R)\text{-PrTMCDA}}]$ (182)	0	7	
	(S,S) -isomer	(R,S) -isomer	(R,R) -isomer
(S,S) - $[\text{ZnBr}_2\{(R,R)\text{-DEDMCDA}}]$ (127)	0	8	16
(S,S) - $[\text{ZnCl}_2\{(R,R)\text{-DEDMCDA}}]$ (126)	0	8	15

As opposed to the coordination compounds with bidentate (*R,R*)-TMCDAs and transition metals, complexes with the tetradentate derivative Bis-(*R,R*)-TMCDAs (**18**) led to a mix of configurations at the stereogenic nitrogen centres.^[101] However, the copper complexes obtained display an interesting geometry (Fig. 5.3). The two compounds display only one free coordination site for a second reagent. The other side is shielded off by the dimethylamine group in (*R,S*)-[Cu{Bis-(*R,R*)-TMCDAs}Cl][CuCl₂] (**198**) and the nitrogen centre N2 in (*R,R*)-[Cu{Bis-(*R,R*)-TMCDAs}]I (**199**). This geometry is ideal for catalysts.

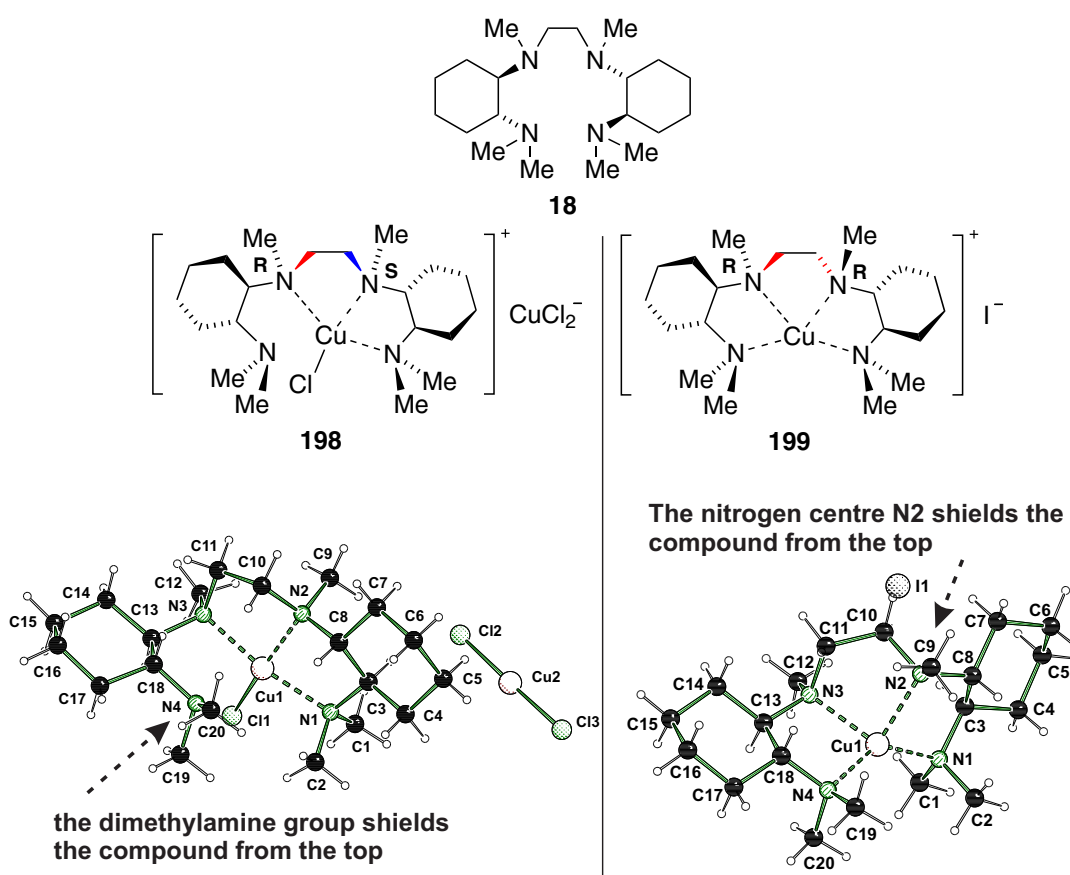


Fig. 5.3: Molecular structures of the compounds (*R,S*)-[Cu{Bis-(*R,R*)-TMCDAs}Cl][CuCl₂] (**198**) (a) and (*R,R*)-[Cu{Bis-(*R,R*)-TMCDAs}]I (**199**) (b).

In the crystal structures of coordination compounds with silazane ligands which display a weak coordination behaviour, one specific configuration is found. The trimethylsilyl group evades the sterical demand of the cyclohexyl ring. By synthesising complex

207, the first X-ray crystal structure of a very special compound was obtained. It is the first example of a complex whose ligand is bound to the metal centre only via the coordination of weak “tertiary silazane“ groups (Fig. 5.4)

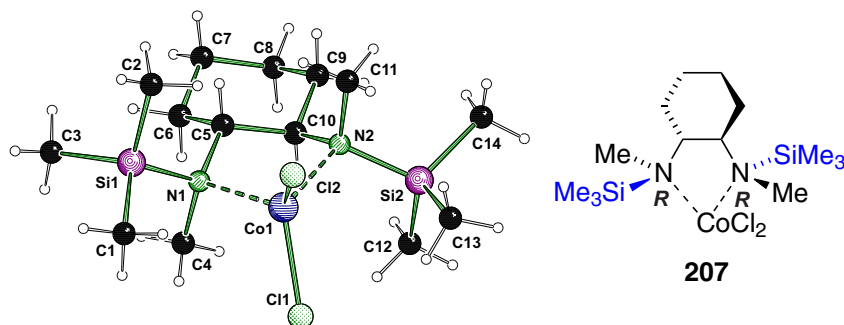


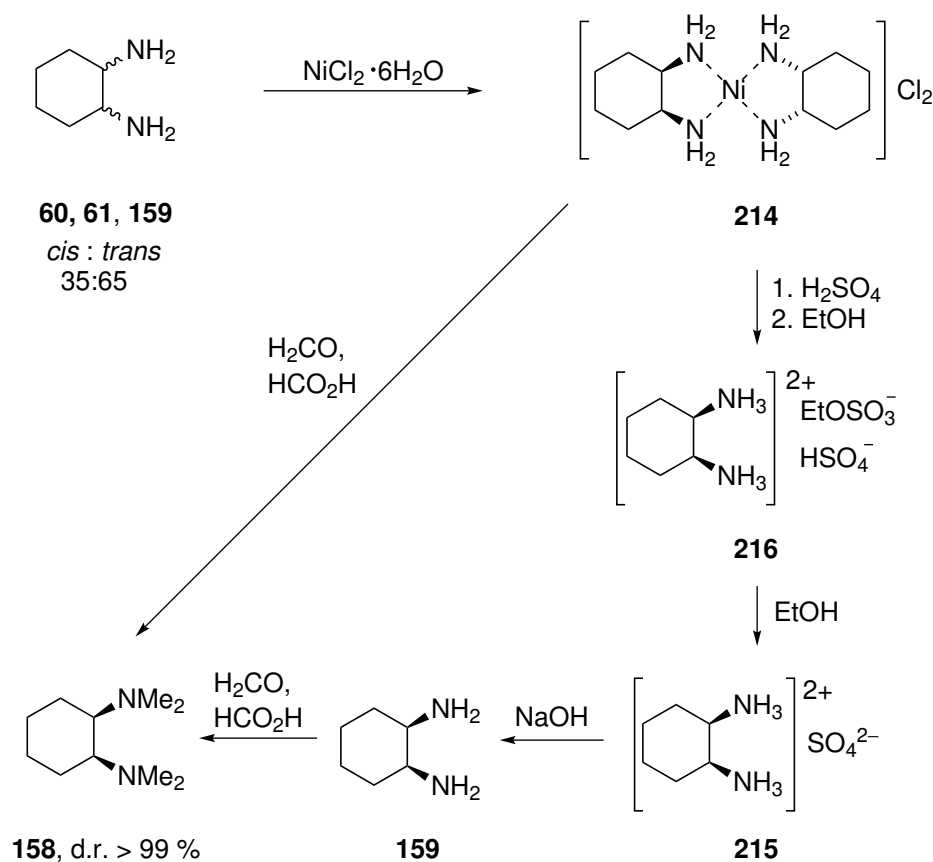
Fig. 5.4: One specific configuration at the stereogenic nitrogen centres of compound **207** comprising the weakly coordinating disilazane ligand **201** and CoCl_2 .

5.2.2 Synthesis, coordination behaviour and α -lithiation of the achiral ligand *cis*-TMCDA (**158**).

A second aim of this thesis consisted in the synthesis of diastereomerically pure *cis*-TMCDA (**158**). As explained previously, this achiral ligand is an interesting starting point for the synthesis of new chiral diamine ligands which might display new properties due to the *meso*-form of the ligand. In a first step, the achiral primary diamine **159** was separated from a mixture of isomers with NiCl_2 using an optimised version of the literature procedure^[163,164]. Via the new key intermediate **216**, the sulfate salt **215** was obtained with good yield and without nickel impurities. Two further reaction steps led to diastereomerically pure *cis*-TMCDA (**158**). This method is ideal for the synthesis of the primary diamine **159**. An easier way to synthesise the tertiary diamine ligand *cis*-TMCDA (**158**) is the reaction of the nickel salt **214** with formic acid and methyl formiate (Scheme 5.1).

Next, crystals of coordination compounds with the achiral ligand *cis*-TMCDA (**158**) and CoCl_2 , CuCl_2 , CuI , HgBr_2 , PdCl_2 , Et_2Zn ^[167], ZnCl_2 and ZnBr_2 were synthesised. The coordinations compounds $[\text{ZnBr}_2(\textit{cis}\text{-TMCDA})]$ (**224**) and $[\text{ZnCl}_2(\textit{cis}\text{-TMCDA})]$ (**223**) were successfully tested as catalysts for lactide polymerisation by INES DOS SANTOS VIEIRA.

The coordination of *cis*-TMCDA (**158**) to organolithium reagents led not only to $\{(\textit{cis}\text{-TMCDA})\text{LiR}\}$



Scheme 5.1: Synthesis of diastereomerically pure *cis*-TMCDAs (**158**).^[165]

TMCDAs) $\text{Li}\}_2(\mu\text{-Ph})_2$] (**227**) but also to crystals of $[(\textit{cis}\text{-TMCDAs})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(\textit{cis}\text{-TMCDAs})]$ (**228**), resulting in the first X-ray crystal structure analysis of a coordination compound containing two different, simple alkyllithium reagents. Extensive quantum chemical calculations [M052X/6-31+G(d)^[113–117]] were able to explain the formation of this compound. **228** is thermodynamically more stable than the most stable coordination compounds containing only one of the alkyllithium reagents, $[(\textit{cis}\text{-TMCDAs})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(i\text{-Pr})\text{Li}(\textit{cis}\text{-TMCDAs})]$ (**233**) and $[\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)(\textit{cis}\text{-TMCDAs})]$ (**230**) (Fig. 5.5).

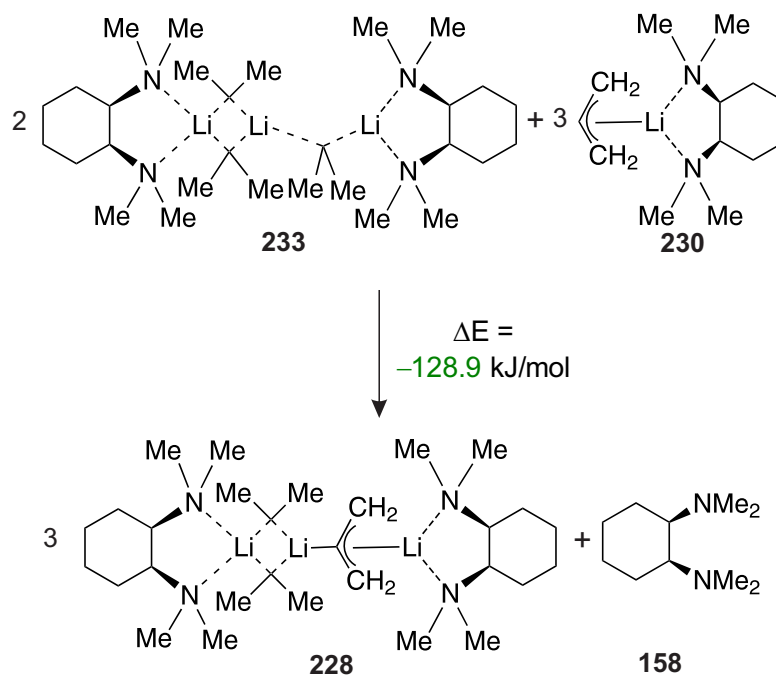


Fig. 5.5: Quantum chemical calculations show that the compound $[(\text{cis-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(\text{cis-TMCDA})]$ (**228**) containing two different alkyl lithium reagents is thermodynamically more stable than compounds containing only one of these alkyl lithium reagents.

While trying to establish a synthetic procedure for $[(\text{cis-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(\text{cis-TMCDA})]$ (**228**) or a similar structure, crystals of the compounds $[\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\{(\text{R,R})\text{-TMCDA}\}]$ (**237**), $[\text{LiCp}\{(\text{R,R})\text{-TMCDA}\}]$ (**238**)^[180] and $[\text{LiCp}(\text{cis-TMCDA})]$ (**239**) were obtained. Furthermore, an X-ray crystal structure analysis of $[(\text{cis-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})(i\text{-PrLi})_4]$ (**235**) revealed the first structure containing an *iso*-propyllithium tetrahedron (Fig. 5.6).

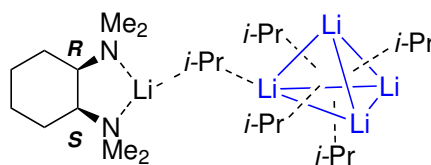
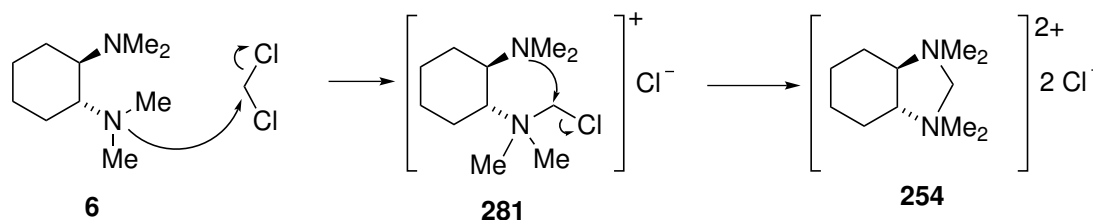


Fig. 5.6: The compound $[(\text{cis-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})(i\text{-PrLi})_4]$ (**235**) containing an *iso*-propyllithium tetrahedron.

In a next step towards the synthesis of new chiral diamine ligands with a stereoge-

5.2.3 Isomerically enriched configuration at stereogenic nitrogen centres via reaction with dichloromethane, dibromomethane and diiodomethane

Another method for retaining a configuration at a stereogenic nitrogen centre lies in the formation of a salt. It was shown that the ligands (*R,R*)-TMCDA (**6**) and *cis*-TMCDA (**158**) undergo a twofold substitution reaction with dichloromethane, dibromomethane and diiodomethane resulting in ring closure reactions and the formation of bulky dications. Scheme 5.3 shows the reaction of (*R,R*)-TMCDA (**6**) with dichloromethane via the intermediate **281** resulting in the salt [(*R,R*)-CTMI]Cl₂ (**254**). The cations obtained via this reaction were successfully used to crystallise the dianion [CuCl₃]²⁻.



Scheme 5.3: Twofold substitution reaction of (*R,R*)-TMCDA (**6**) with dichloromethane via the intermediate **281** to give product [(*R,R*)-CTMI]Cl₂ (**254**).

Using the developed method, the synthesis of [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**), [(*R,R*)-CDEDMI]Br₂ (**261**) and [(*R,R*)-CDEDMI]I₂ (**262**) was achieved with the ligand (*R,R*)-DEDMCDA (**120**). The X-ray crystal structure analysis of the needles and blocks of [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**) shows the formation of a mixture of all possible diastereomers (Fig. 5.8) in the blocks which was properly quantified via NMR spectroscopy.

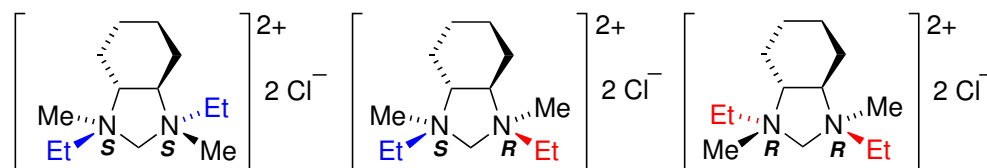


Fig. 5.8: The three diastereomers of [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**).

As the synthesis of the product occurs via two irreversible substitution reactions, the obtained salts are kinetic products. Therefore, the activation energies of the competing transition states are relevant for the ratio of isomers. Quantum chemical calculations [using M052X/6-31+G(d)^[113–117] and QST3] of these transition states were therefore suc-

cessfully used to explain the relative ratio of the different diastereomers in [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**) (Table 5.2).^[125]

Table 5.2: Ratio of isomers of [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**).^[125]

	(<i>S,S</i>)-isomer	(<i>R,S</i>)-isomer	(<i>R,R</i>)-isomer
crystals (needles)	100 %	0 %	0 %
crystals (blocks)	36 %	58 %	6 %
¹ H-NMR (overall)	39 %	52 %	9 %
statistical	25 %	50 %	25 %
calculations	more	more	less

The reaction of (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) with dichloromethane, dibromomethane and diiodomethane resulted in the salts [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**), [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) and [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**). X-ray crystal structure analysis of [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) revealed only one specific configuration in both types of crystals (Fig. 5.9).

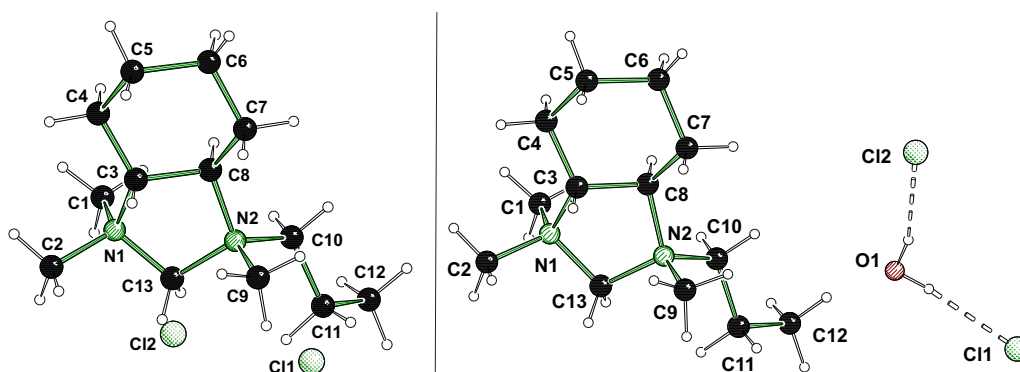
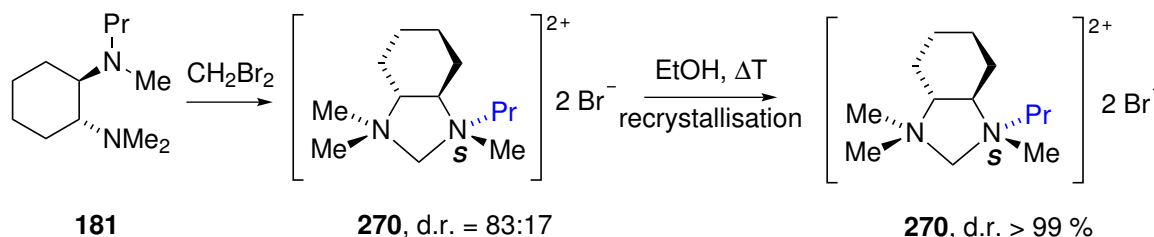


Fig. 5.9: Molecular structures of (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) in the two types of crystals.

The propyl group evades the sterical demand of the cyclohexyl ring, resulting in (*S*)-configuration of the stereogenic nitrogen centre. NMR spectra of the three compounds, however show isomeric ratios [(*S*)-isomer : (*R*)-isomer] of 81:19 for [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**), 70:30 for [(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) and 93:7 for [(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**). Quantum chemical calculations of the transition states of the synthesis of [(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) were carried out using M052x/6-31+G(d)^[113-117] and the PCM solvent model for dichloromethane^[152,153]. They showed that only the second reaction step is responsible for the ratio of isomers. This ratio was explained by comparing the activation energies leading to the different isomers.

A possible future application for these types of dications is the use as chiral micelles or chiral ionic liquids. Therefore, obtaining chiral salts with one specific configuration at the stereogenic nitrogen centre was a key issue. This was achieved by recrystallising the salts **269**, **270** and **271** from ethanol. Scheme 5.4 shows the complete reaction pathway for diastereomerically and enantiomerically pure (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**).



Scheme 5.4: Synthesis of diastereomerically and enantiomerically pure (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**).

The main aim of this thesis consisted in the development and understanding of different methods for obtaining a fixed, ideally specific, configuration at stereogenic nitrogen centres. This was achieved using two different methods. On the one hand, the formation of one specific configuration was observed upon the coordination of (*R,R*)-TMCDA derivatives to transition metals. On the other hand, an isomerically enriched stereogenic nitrogen centre was obtained upon ring closure reactions with (*R,R*)-PrTMCDA (**181**). The diastereomerically and enantiomerically pure salts were subsequently obtained via recrystallisation. Both methods led to the synthesis of many diastereomerically pure compounds which can now be used in asymmetric reactions.

6 Experimentalteil

6.1 Arbeits- und Messtechniken

6.1.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Reaktionsbedingungen

Alle Reaktionen mit luftempfindlichen Verbindungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Argon (Argon 5.0 der Firma *Messer Griesheim GmbH*) mit üblichen Schlenktechniken durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen waren zuvor im evakuierten Zustand (ca. 10^{-1} mbar) ausgeheizt worden. Die entsprechenden Reaktionen sind im Experimentalteil mit „*unter Argon*“ gekennzeichnet. Die Aufarbeitung erfolgte bei abgefangenen Lithierungen an Luft, ansonsten auch unter Schutzgas. Reaktionen ohne luftempfindliche Reagenzien wurden unter Verzicht auf diese Maßnahmen durchgeführt.

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel Diethylether, Pentan, Toluol und Tetrahydrofuran wurden nach Standardverfahren gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Dichlormethan wurde über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Alle anderen Lösungsmittel wurden bei Reaktionen ohne Schutzgas als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Reagenzien

Wo nicht anders vermerkt, wurden die Reagenzien als Handelsprodukte der Firmen *Sigma Aldrich*, *ABCR*, *Acros* und *Grüssing* ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Metallorganyle waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich* und *Acros*. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel waren Produkte der Firmen *Eurisotop* und *Deutero*. Die zum Trocknen der organischen Phasen verwendeten Reagenzien Magnesium- und Natriumsulfat lagen in in der Qualitätsstufe *reinst* vor; das

verwendete VE-Wasser war entionisiert. (*R,R*)-TMCDA (**6**) und (*R,R*)-Cyclohexan-1,2-diammoniummono-(+)-tartrat (**9**) wurden dankenswerterweise von Michaela Schulte, Patick Oberjat und Cornelia Werner synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

Cis/trans-cyclohexan-1,2-diamin wurde als 90 %iges Diastereomerenmisch der Firma Acros verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass das Diastereomerenverhältnis *cis* : *trans* = 35:65 betrug, indem TMCDA aus dem Gemisch synthetisiert wurde und anschließend im ¹H-NMR-Spektrum die Integrale der Methylgruppen der *cis*- und der *trans*-Verbindung verglichen wurden.

6.1.2 Analytische Methoden

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer Avance-400 DR X (400.1 MHz), Avance-500 DR X (500.1 MHz) und Avance-300 DP X (300.1 MHz) der Firma Bruker sowie Spektrometer Varian Inova 500 (500.1 MHz) der Firma Varian ; Locksubstanzen (interner Standard): CHCl₃ ($\delta = 7.26$), HDO ($\delta = 4.75$), C₆D₅H ($\delta = 7.16$), Toluol-D₇ ($\delta = 7.00$) ; THF-D₇ ($\delta = 3.58$); MeCN-D₂ ($\delta = 1.94$); Messtemperatur ca. 22 °C. Die Signalzuordnungen der ¹H-NMR-Spektren wurden durch HSQC- und H,H-COSY-Messungen unterstützt, deren Ergebnisse in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten sind. Die Anzahl der Wasserstoff-Atome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

¹³C-NMR-Spektren

Spektrometer Avance-400 DR X (100.6 MHz), Avance-500 DR X (125.8 MHz) und Avance-300 DP X (75.5 MHz) der Firma Bruker sowie Spektrometer Varian Inova 500 (100.6 MHz) der Firma Varian ; Locksubstanzen (interner Standard): CDCl₃ ($\delta = 77.16$), C₆D₆ ($\delta = 128.39$), Toluol-D₈ ($\delta = 137.86$); THF-D₈ ($\delta = 67.57$); MeCN-D₃ ($\delta = 118.69$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-Breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der ¹³C-NMR-Spektren wurden durch DEPT-Messungen unterstützt, deren Ergebnisse in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten sind. Bei den Signalen handelt es sich um Singulettssignale.

²⁹Si-NMR-Spektren

Spektrometer Avance-300 DP X (59.6 MHz) der Firma *Bruker*. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-Breitbandenkoppelt (¹H}) aufgenommen.

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben (${}^nJ_{XY}$: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett, t = Triplet, b = breites Signal.

Massenspektrometrie

ESI(+)MS: Modell TSQ der Firma *Thermo*, 250 °C ; Spannung 4.5 kV.

GC-MS-Kopplung: Gaschromatograph: Modell HP 6890 der Firma *HP*; HP-5 MS-Kapillarsäule (Firma *J. & W. Scientific*; Länge 25 m, ID 0.2); Trägergas Helium bei konstantem Druck von 2.06 bar. Zugrunde liegendes Temperaturprogramm: 50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min). EI-MS: Gerät HP Mass Selective Detector 5973 der Firma *HP* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den m/z-Werten der Molekülonen und den angegebenen ausgewählten Fragmenten liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁸Si, ³²S).

Elementaranalysen

Gerät CHNS-932 der Firma *Leco Instrument*. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

Spezifische Drehung

Polarimeter: Perkin-Elmer 241 der Firma *PerkinElmer*, Küvettenlänge $l = 1.00$ dm, Mess-temperatur 19 °C , Wellenlänge des polarisierten Lichts 289 nm (Na). Die Probenkonzentration ist hinter dem jeweiligen spezifischen Drehwert angegeben. Dieser berechnet sich nach $\frac{\alpha^{[\circ]}}{c_{[g/mL]} \cdot l_{[d]}}$, wobei l die Küvettenlänge ist.

Pulverdiffraktogramme

Siemens D5005 der Firma *Bruker* AXS, Strahlungswuelle: Cu-Röhre, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, 1.00 kV, 40 mA, 0.02° -Schritte, Messzeit: 1 s pro Schritt.

Einkristallröntgenstrukturanalysen

Diffraktometer: CrysAlis CCD der Firma *Oxford Diffraction Ltd.*, Messung bei -100°C . Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die implementierten Programme benutzt: CrysAlis (Oxford, 2008; Datensammlung); CrysAlis RED (Oxford, 2008; Zellbestimmung und -verfeinerung); empirische Absorptionskorrektur. Das Selektieren und Montieren sauerstoff-, feuchtigkeits- und temperaturempfindlicher Einkristalle erfolgte bei -80°C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage X-TEMP 2^[201,202] unter einem Polarisationsmikroskop. Die Kristalle wurden in einem inertem Öl auf einem Glasfaden montiert und der Kristall in kürzester Zeit in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers geführt. Die Lösung der Einkristallröntgenstrukturanalysen erfolgte mit dem Programm SHELXS90^[203] mit direkten Methoden, die Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL97.^[204] 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 $U_{iso}(\text{H}) = -1.2 U_{eq}(\text{C})$ für CH_2 , CH und CH_{arom} und mit $U_{iso}(\text{H}) = -1.5 U_{eq}(\text{C})$ für CH_3 . Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang zu finden. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$. Alle Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Prof. Dr. Carsten Strohmam, Michaela Schulte, Cornelia Werner und Jonathan Bauer gemessen.

6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen

Grundsätzlich wurden alle Wasserstoffatome geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes. Alle Ausnahmen sind im Folgenden aufgelistet:

$\{[\text{H}_2(\text{R},\text{R})\text{-TMCD A}]_2[\text{NiCl}_4]\text{Cl}_2$ (**169**): Die Wasserstoffatome H1N, H2N, H3N und H4N wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell

verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

$\{[H(R,R)\text{-TMCDA}]_2[\text{MgCl}_4]\}$ (**174**): Die Wasserstoffatome H1 und H3 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit dem 1.2fachen Temperaturfaktor des dazugehörigen Stickstoffatoms verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

$(S)\text{-}[\text{ZnEt}_2\{(R,R)\text{-PTMCDA}\}]$ (**183**): Die Wasserstoffatome H33a und H33b wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

$(R,R)\text{-}[H\{(R,R)\text{-DiBDMCDA}\}][\text{CuCl}_2]$ (**186**): Das Wasserstoffatom H1N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

$(R_N, S_{N'})\text{-}[\text{ZnBr}_2\{(R,R)\text{-MONOSILAZAN}\}]$ (**205**): Das Wasserstoffatom H1N wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

$(R_N, S_{N'})\text{-}[\text{CoCl}_2\{(R,R)\text{-MONOSILAZAN}\}]$ (**206**): Das Wasserstoffatom H1 wurde in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

$[\text{cis-Cyclohexan-1,2-diammonium}][\text{HSO}_4][\text{EtOSO}_3]$ (**216**): Die Wasserstoffatome H1, H6, H1a, H1b, H1c, H1d, H2a, H2b und H2c wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

cis-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**): Die Wasserstoffatome H1a, H1b, H1c, H2c, H2d, und H2e wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

$[\text{CoCl}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**217**): Die Wasserstoffatome H3, H8, H13 und H18 wurden in der

Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

[(*cis*-TMCDALi(μ -*i*-Pr)(*i*-PrLi)₄)] (**235**): Die Wasserstoffatome H1, H2 und H9 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

[*cis*-CTMI]Br₂ (**252**): Die Wasserstoffatome H10a und H10b wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

[(*R,R*)-CTMI]Cl₂ (**254**): Die Wasserstoffatome H11, H12, H200, H201, H202 und H203 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

[*cis*-CTMI][CuCl₃] (**258**): Die Wasserstoffatome H1 und H2 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

[(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**): in der Kristallstruktur, die ein Äquivalent Wasser enthält, wurden die Wasserstoffatome H10A und H10B in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

(*R,S,R',S'*)-[CuCl{(*R,R*)-DMCDA}₂]Cl (**276**): Die Wasserstoffatome H1N, H2N, H3N und H4N wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

(*R,S,R',S'*)-[ZnBr{(*R,R*)-DMCDA}₂]Br (**204**): Die Wasserstoffatome H1, H2, H3 und H4 wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexda-

tensatzes.

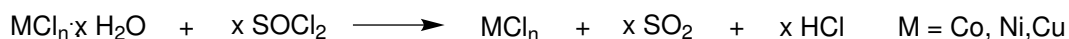
Allyltriphenylstannan (234): Die Wasserstoffatome H1A, H1B und H2A wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und frei verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Anschließend erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

6.1.4 Quantenchemische Berechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, mit dem Programm Gaussian 03 Revision E 0.1.^[128] In den anderen Fällen wurde das Programm Turbomole Version 6.3^[129] verwendet. Basissatz und Methode sind bei jeder Rechnung angegeben. Die Gaussian Job Files (gjf, Eingabedateien) wurden mit den Programmen ChemBio3D Ultra 12.0 (Firma *Cambridge Soft, 2010*) und GaussView 3.07 (Firma *Semichem, Inc., 2003*) erstellt. Alle Grundzustandsstrukturen wurden zunächst optimiert, eine anschließende Frequenzrechnung (in den Fällen, in denen eine Frequenzrechnung möglich war) lieferte keine imaginären Frequenzen. Zum Vergleich von Energien wurden stets nullpunktskorrigierte Energien (ZPE) herangezogen. Übergangszustände wurden ebenfalls mit ChemBio3D Ultra 12.0 und GaussView 3.07 konstruiert und dann mittels der QST3-Methode lokalisiert. Die Frequenzrechnung lieferte eine imaginäre Frequenz, welche der Bewegung des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate entsprach. Die Visualisierung aller energieoptimierten Strukturen erfolgte mit den Programmen GaussView 3.07 und MOLEKEL 4.3.^[118] Die Energien der optimierten Strukturen, mit und ohne Nullpunktskorrektur sowie die entsprechenden Ausgabedateien sind im Anhang auf DVD zu finden.

6.2 Darstellung der Koordinationsverbindungen von (R,R)-TMCDA mit Übergangsmetallen

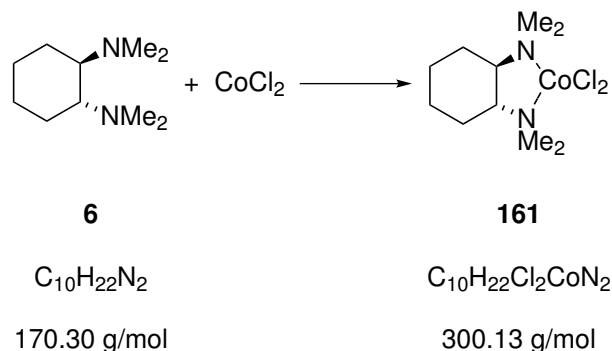
6.2.1 Darstellung von trockenen Übergangsmetalldihalogeniden (Cobaltdichlorid, Kupferdichlorid und Nickeldichlorid)



Unter Argon wurden jeweils 10.00 g (42.0 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [oder 10.0 g (42.1 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder 10.0 g (58.7 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] in 25 mL (320 mmol) Thionylchlorid

suspendiert und solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasbildung mehr zu beobachten war. Anschließend wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und danach das Thionylchlorid abdestilliert. Das Salz wurde 14 h im Vakuum (ca. 10^{-1} mbar) getrocknet und anschließend unter Argon aufbewahrt.^[100]

6.2.2 Darstellung von $[\text{CoCl}_2\{(R,R)\text{-TMCD A}\}]$ (**161**)



Unter Argon wurden 83 mg (0.64 mmol) CoCl_2 (wasserfrei) in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und 130 mg (0.76 mmol) (R,R) -TMCD A (**6**) zugegeben. Die entstandene blaue Lösung wurde vom verbliebenen Feststoff abdekantiert und mit 1 mL Toluol überschichtet. Es wurden mittelblaue Kristalle der Verbindung $[\text{CoCl}_2\{(R,R)\text{-TMCD A}\}]$ (**161**) mit 42 mg (0.14 mmol, 22 %) Ausbeute rein erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **161** ist in Kapitel 4.1.1 zu finden.^[101]

Elementaranalyse Berechnet: C 40.02 H 7.39 N 9.33

 Gemessen: C 40.2 H 7.3 N 9.3

Schmelzpunkt 263 °C (Zersetzung)

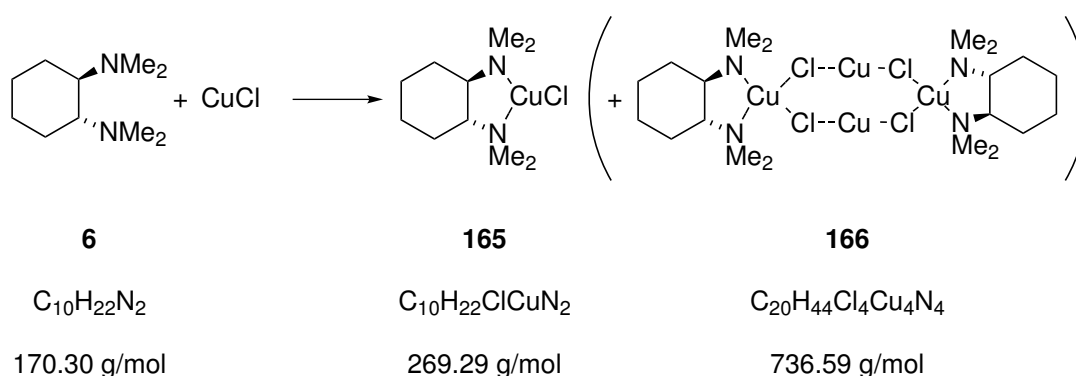
6.2.3 Darstellung von Kupfer(I)chlorid



Unter Argon wurden 5.0 g (29.3 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Wasser gelöst und anschließend zu der grünen Lösung eine Lösung aus 3.80 g (30.1 mmol) Natriumsulfit in 25 mL

Wasser gegeben. Nach 5 min Rühren wurde die Lösung in eine weitere Lösung aus 1.2 g (9.5 mmol) Natriumsulfit in 2 mL konzentrierter Salzsäure und 400 mL Wasser dekantiert wobei sich ein schneeweißer Feststoff bildete. Dieser wurde über eine Fritte filtriert und erst mit 50 mL Eisessig, dann mit 3 x 20 mL Ethanol und schließlich mit 3 x 15 mL Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und die Verbindung CuCl mit 2.06 g (20.8 mmol, 71 %) Ausbeute rein erhalten.^[205]

6.2.4 Darstellung von [CuCl{(R,R)-TMCDA}] (**165**) und [({(R,R)-TMCDA}Cu)₂(μ-CuCl₂)₂] (**166**)

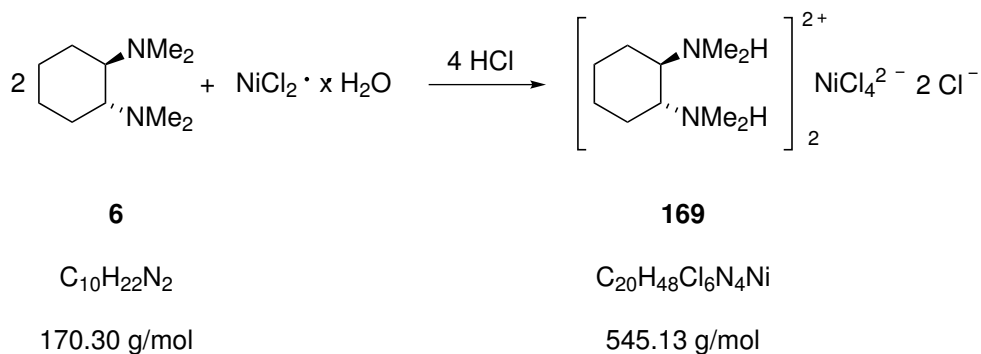


Unter Argon wurden 38 mg (0.38 mmol) CuCl in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und 77 mg (0.45 mmol) (R,R)-TMCDA (**6**) hinzugegeben. Nach kurzem Rühren entstand eine hellbraune, klare Lösung welche nach 8 d mit 0.5 mL Toluol überschichtet wurde. Nach weiteren 7 d konnte die gewünschte Verbindung [CuCl{(R,R)-TMCDA}] (**165**) in Form von farblosen Kristallen erhalten werden. Auf mittlerer Höhe des Schlenkrohres wurden zudem einzelne kristalline Nadeln der Verbindung [({(R,R)-TMCDA}Cu)₂(μ-CuCl₂)₂] (**166**) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **166** ist in Kapitel 4.1.1 zu finden.

[CuCl{(R,R)-TMCDA}] (**165**)

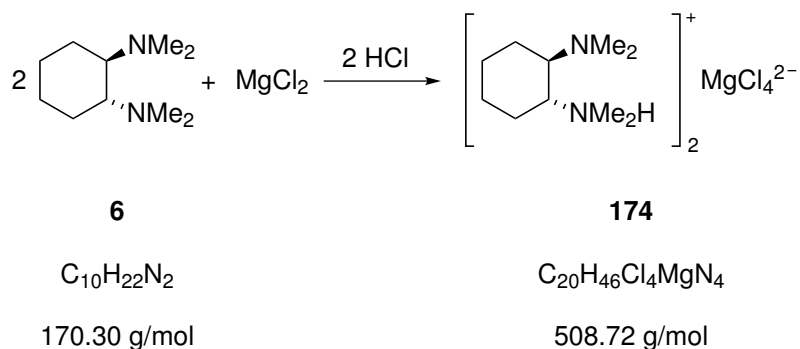
Elementaranalyse	Berechnet: C 44.60 H 8.23 N 10.40
	Gemessen: C 44.4 H 8.2 N 10.1
Schmelzpunkt	146 °C

6.2.5 Darstellung von $\{[H_2(R,R)\text{-TMCDA}]\}_2[NiCl_4]Cl_2$ (**169**)



306 mg (1.29 mmol) $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ wurden im Hochvakuum getrocknet. Die Farbänderung von grün auf gelb lies auf einen unvollständigen Entzug des Kristallwasser schließen, da wasserfreies $NiCl_2$ braun ist. Anschließend wurde der Feststoff unter Argon in 1 mL Dichlormethan suspendiert und 209 mg (1.23 mmol) (*R,R*)-TMCDA (**6**) zugegeben. Nach Überschichten mit 4 mL Toluol wurden Kristalle der Verbindung $\{[H_2(R,R)\text{-TMCDA}]\}_2[NiCl_4]Cl_2$ (**169**) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **169** ist in Kapitel 4.1.1 zu finden.^[101]

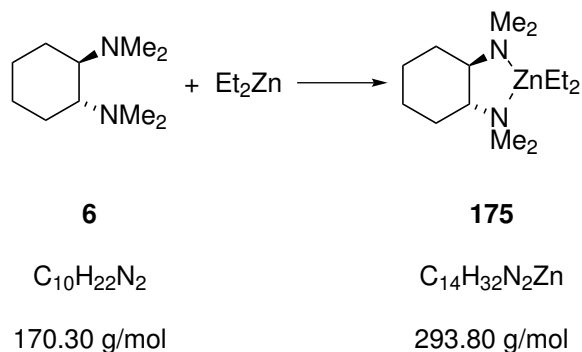
6.2.6 Darstellung von $\{[H(R,R)\text{-TMCDA}]\}_2[MgCl_4]$ (**174**)



Unter Argon wurden 177 mg (1.86 mmol) wasserfreies Magnesiumchlorid in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 317 mg (1.86 mmol) (*R,R*)-TMCDA (**6**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 d gerührt, dann 5 mL Toluol zugegeben und wieder 1 d gerührt. Nach 1 d konnten jedoch Kristalle der Verbindung $\{[H(R,R)\text{-TMCDA}]\}_2$

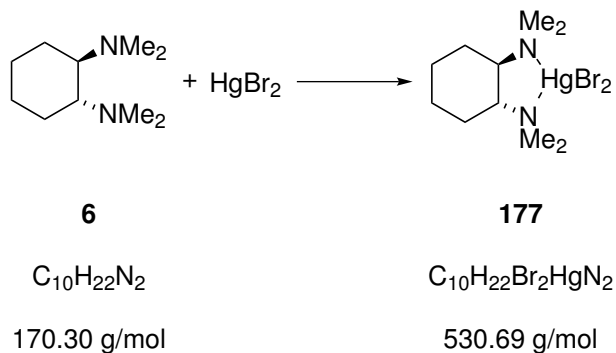
[MgCl₄] (**174**) erhalten werden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **174** ist in Kapitel 4.1.1 zu finden.

6.2.7 Darstellung von [ZnEt₂{(R,R)-TMCDA}] (**175**)



Unter Argon wurden 135 mg (0.79 mmol) (*R,R*)-TMCDA (**6**) in 1 mL Pentan gelöst. Bei –80 °C wurden 0.79 mL (0.79 mmol) Et₂Zn (1 M Lösung in Hexan) zugegeben woraufhin sich sofort Kristalle der Verbindung [ZnEt₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**175**) bildeten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **175** ist in Kapitel 4.1.1 zu finden^[167]

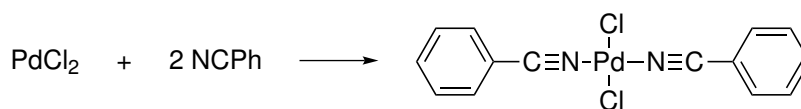
6.2.8 Darstellung von [HgBr₂{(R,R)-TMCDA}] (**177**)



82.1 mg (0.23 mmol) HgBr₂ wurden in 4 mL Toluol suspendiert und anschließend 40.8 mg (0.24 mmol) (*R,R*)-TMCDA (**6**) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde kurz gerührt und zum Verdampfen des Lösungsmittels offen in den Abzug gestellt. Nach einigen Tagen wurden 117 mg (0.22 mmol, 97 %) des reinen Produktes [HgBr₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**177**) als farblose Kristalle erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **177** ist in Kapitel 4.1.1 zu finden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3)	$\delta = 0.35\text{-}0.49$, $1.05\text{-}1.21$ (m, 4H; CH_2), 1.79 (s, $^3J_{\text{HHg}} = 30$ Hz, 8H; $\text{CH}_3 + \text{CHN}$), 1.95 (s, 6H, $^3J_{\text{HHg}} = 30$ Hz; CH_3).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3)	$\delta = 22.0, 24.5$ (CH_2), $40.2, 64.1$ [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 63.0 (CHN).
Schmelzpunkt	139°C

6.2.9 Darstellung von Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**178**)



178

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$

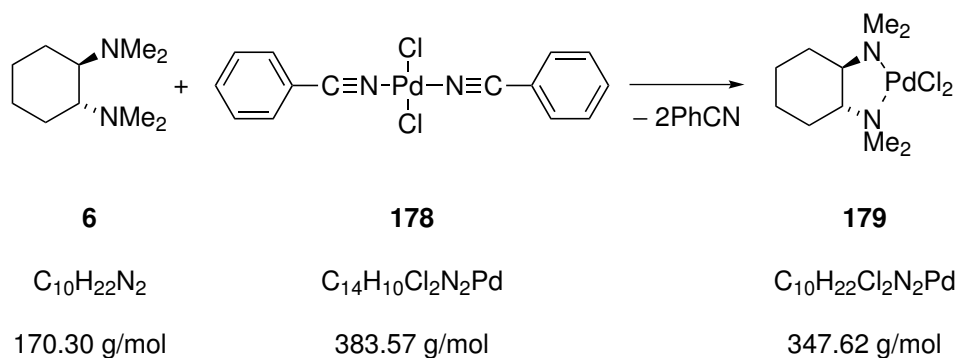
383.57 g/mol

200 mg (1.13 mmol) PdCl_2 wurden in 6 mL Benzonitril (58 mmol) suspendiert und 30 min auf 100°C - 120°C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung heiß in 35 mL Petrolether ($60\text{-}95^\circ\text{C}$) dekantiert. Der gelb-orange Feststoff wurde über eine Glasfritte filtriert, mit Petrolether (3 x 1 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**178**) wurde mit 80 % (348 mg, 0.91 mmol) Ausbeute als gelbes-oranges Pulver rein erhalten.^[123]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3)	$\delta = 7.40\text{-}7.84$ (m, 10H; CH arom.).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3)	$\delta = 109.3$ (C_i), 122.4 (CN), 129.6 (C_o), 133.5 (C_m), 135.4 (C_p). (Wie in der Literatur beschrieben, wurden zusätzlich auch Signale des freien Benzonitrils gefunden)
Elementaranalyse	Berechnet: C 43.84 H 2.63 N 7.30
	Gemessen: C 43.9 H 2.9 N 7.4

Schmelzpunkt 131 °C

6.2.10 Darstellung von [PdCl₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**179**)



Eine Suspension von 50 mg (0.13 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**178**) in 1 mL (*R,R*)-TMCDA (**6**) wurde 1 h gerührt. Anschließend wurden 4 mL Acetonitril dazugegeben und erneut 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde 23 d stehen gelassen, dann über einen Büchnertrichter filtriert, mit viel Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es konnten 21.8 mg (0.063 mmol, 48 %) reines [PdCl₂{(*R,R*)-TMCDA}] (**179**) als gelber Feststoff erhalten werden. Kristalle der Verbindung **179** wurden durch Umkristallisieren mit Acetonitril erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **179** ist in Kapitel 4.1.1 zu finden.

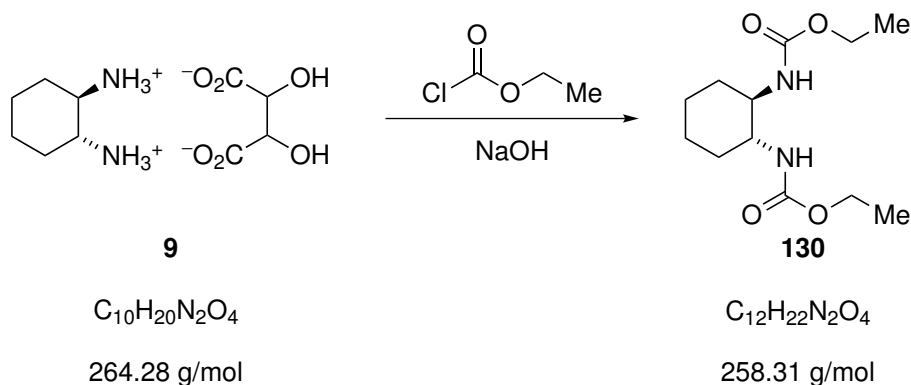
Elementaranalyse Berechnet: C 34.55 H 6.38 N 8.06

Gemessen: C 34.6 H 6.3 N 7.9

Schmelzpunkt 286 °C (Zersetzung)

6.3 Synthese von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten

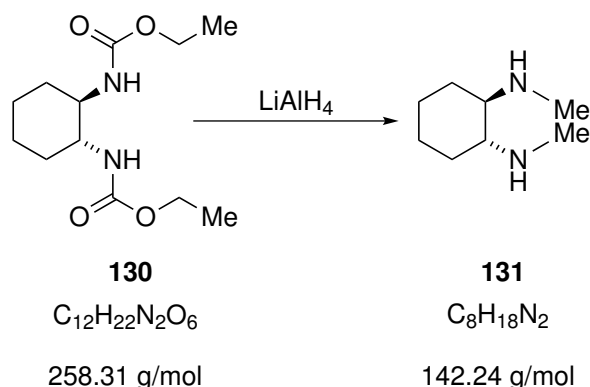
6.3.1 Synthese von Diethyl-(*R,R*)-cyclohexan-1,2-diyldicarbamat (**130**)



32.00 g (121 mmol) (*R,R*)-Cyclohexan-1,2-diammoniummono-(+)-tartrat (**9**) wurden in 150 mL Toluol gelöst. Unter Eiskühlung wurden gleichzeitig 40 mL NaOH (24 M Lösung in Wasser) und 29.7 g (274 mmol) Chlorameisensäureethylester langsam hinzutropft, so dass eine Temperatur von 10 °C nicht überschritten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 200 mL Wasser wurde das Toluol im Vakuum entfernt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit 200 mL Wasser gewaschen und nochmals im Vakuum getrocknet. Das Produkt Diethyl-(*R,R*)-cyclohexan-1,2-diyldicarbamat (**130**) wurde mit 88 % Ausbeute (27.64 g, 107 mmol) als farbloser Feststoff rein erhalten.^[73,206]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) δ = 1.00-1.39 (m, 4H; CH₂), 1.21 (t, ³J_{HH}=4.00 Hz, 6H; CH₂CH₃), 1.65-1.82 (m, 2H; CH₂), 2.14-2.17 (m, 2H; CH₂), 3.25-3.39 (m, 2H; CHN), 3.99-4.20 (m, 4H; CH₂CH₃), 4.88-5.03 (b, 2H; NH).

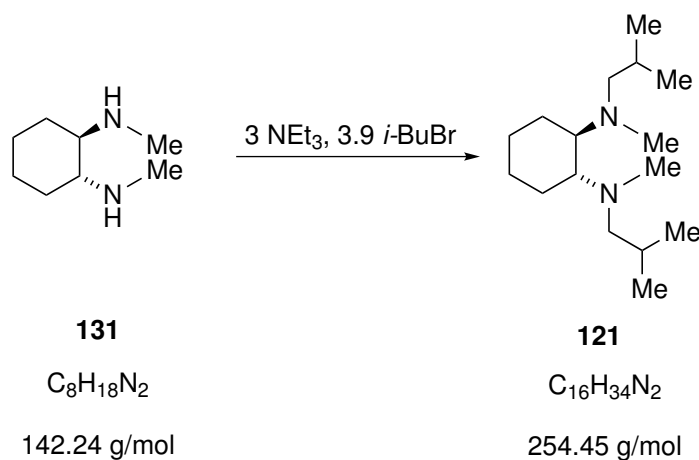
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ = 15.0 (CH₂CH₃), 25.2 (CH₂), 33.3 (CH₂), 55.8 (CHN), 61.2 (CH₂CH₃), 157.5 (COO).

6.3.2 Synthese von (*R,R*)-DMCDA (**131**)

Zu einer Suspension aus 10.74 g (283 mmol) $LiAlH_4$ in 350 mL Tetrahydrofuran wurde unter Eiskühlung in zwei Portionen 13.58 g (52.6 mmol) Diethyl-(*R,R*)-cyclohexan-1,2-diyldicarbamat (**130**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 7 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden tropfenweise 16.5 mL Wasser und 12.5 mL Natronlauge (4 M in Wasser) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Büchnertrichter filtriert und der graue Rückstand mit insgesamt 650 mL Diethylether gewaschen. Von dem Filtrat und der Waschlösung wurde jeweils separat das Lösungsmittel entfernt und die vereinigten Rückstände mittels Kugelrohrdestillation gereinigt. Das reine Produkt (*R,R*)-DMCDA (**131**) wurde bei 60 °C (10^{-3} bar) mit 4.37 g (30.7 mmol, 58%) Ausbeute erhalten.^[207,208]

¹H-NMR δ = 0.84-0.93 (m, 2H; CH_2), 0.93-1.01 (m, 2H; CH_2), (400.1 MHz, $CDCl_3$) 1.13-1.28 (m, 2H; CH_2), 1.42-1.63 (m, 6H; CH_2 + CHN + $NHCH_3$), 2.37 (s, 6H; $NHCH_3$).

{¹H}¹³C-NMR δ = 25.2 (CH_2), 31.0 (CH_2), 33.8 ($NHCH_3$), 63.4 (CHN). (100.6 MHz, $CDCl_3$)

6.3.3 Synthese von (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**)

2.53 g (17.8 mmol) (*R,R*)-DMCDA (**131**) wurden in 25 mL Toluol gelöst und anschließend 7.6 mL (9.58 g, 69.9 mmol) *iso*-Butylbromid und 7.3 mL (5.33 g, 52.7 mmol) Triethylamin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde insgesamt 63 h unter Rückfluss und 46 h bei Raumtemperatur gerührt. Mit 20 mL Salzsäure wurde ein pH-Wert von 1 eingestellt. Die rote, wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische mit 20 mL Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Natronlauge auf pH 11 gebracht, die neu entstandene organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit 3 x 30 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat, Filtrieren und Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) mittels Kugelrohrdestillation (127 °C, 10⁻³ bar) mit 75 % Ausbeute (3.41 g, 13.4 mmol) rein erhalten.^[71]

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃) δ = 0.86, 0.88 [d, ³J_{HH} = 4.00 Hz, 6H; CH₂CH(CH₃)₂], 1.00-1.23 [m, 4H; CH₂CH(CH₃)₂ + CH₂], 1.61-1.80 [m, 6H; CH₂CH(CH₃)₂ + CH₂], 2.01-2.26 [m, 2H; CH₂CH(CH₃)₂], 2.19 (s, 6H; NCH₃), 2.33-2.44 [m, 4H; CH₂CH(CH₃)₂ + CHN].

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ = 21.1, 21.3 [CH₂CH(CH₃)₂], 26.2 (CH₂), 26.5 [CH₂CH(CH₃)₂], 27.0 (CH₂), 36.3 (NCH₃), 63.9 [CH₂CH(CH₃)₂], 65.0 (CHN).

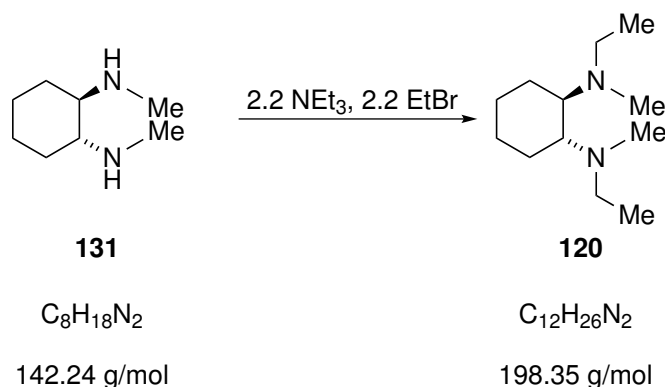
GC-MS $t_R = 5.691 \text{ min}$ [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 254 (77) [M^+], 211 (67) [$M - Pr^+$], 166 (92) [$C_{11}H_{20}N^+$], 126 (100) [$C_6H_{10}NMe_2^+$], 100 (88) [$NCH_2Me(i-Bu)^+$], 70 (38) [$C_2H_4NCH_2Me^+$].

Elementaranalyse Berechnet: C 75.52 H 13.47 N 11.01

Gemessen: C 75.2 H 13.6 N 11.2

Spezifischer Drehwert $[\alpha]_D^{22} = 51.24 \frac{^\circ \cdot mL}{g \cdot dm}$ (Chloroform, 127.4 mg/5 mL)

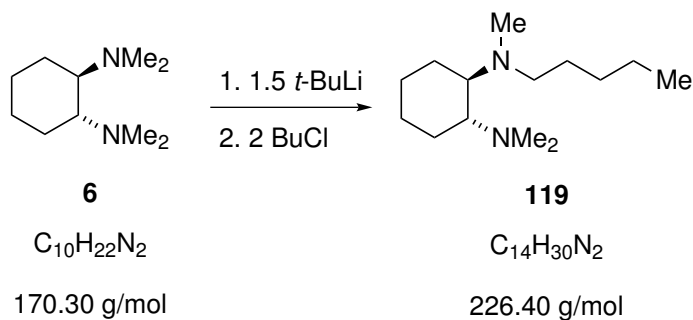
6.3.4 Synthese von (*R,R*)-DEDMCDA (**120**)



2.5 g (17.6 mmol) (*R,R*)-DMCDA (**131**) wurden in 25 mL Toluol gelöst und anschließend 5.4 mL (3.94 g, 38.7 mmol) Triethylamin und 2.9 mL (4.22 g, 38.7 mmol) Ethylbromid hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde insgesamt 14 h unter Rückfluss und 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Einstellung des pH-Werts auf pH 1 erfolgte mit HCl (3 M Lösung in Wasser), anschließend wurde die organische Phase mit 25 mL Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit Natriumhydroxid-Plättchen auf pH 11 gebracht und mit Diethylether (4 x 50 mL) extrahiert. Durch Trocknen der vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels und anschließende Kugelrohrdestillation (74 °C, 10⁻¹ mbar) konnte das reine Produkt (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) als farbloses Öl mit 76 % Ausbeute (2.65 g, 13.4 mmol) rein erhalten werden.^[71,101]

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3)	$\delta = 0.96\text{-}1.24$ (m, 4H; CH_2), 1.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.20$ Hz, 6H; CH_2CH_3), 1.62-1.73 (m, 2H; CH_2), 1.76-1.83 (m, 2H; CH_2), 2.24 (s, 6H; NCH_3), 2.47-2.66 (m, 6H; $\text{CHN} + \text{CH}_2\text{CH}_3$).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3)	$\delta = 13.7$ (CH_2CH_3), 25.1, 25.8 (CH_2), 36.3 (NCH_3), 48.0 (CH_2CH_3), 61.9 (CHN).
GC-MS	$t_R = 4.84$ min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 198 (90) [M^+], 169 (14) [$M^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_2$], 138 (33) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_2)\text{CHCH}_2^+$], 114 (43), [$\text{C}_4\text{H}_9\text{CHN}(\text{CH}_3)_2^+$], 98 (100) [$\text{CH}_3(\text{CH})_3\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$], 72 (71) [$\text{CH}_3\text{CHN}(\text{CH}_3)_2^+$].
Elementaranalyse	Berechnet: C 72.66 H 13.21 N 14.12 Gemessen: C 72.5 H 13.2 N 14.2
Spezifischer Drehwert	$[\alpha]_D^{22} = -50.5 \frac{^\circ\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$ (Chloroform, 102.0 mg/mL)

6.3.5 Synthese von (*R,R*)-PTMCDA (119)



Unter Argon wurden 6.0 g (35.2 mmol) (*R,R*)-TMCDA (**6**) in 20 mL Pentan gelöst. Es wurde auf -50 °C gekühlt und anschließend 28 mL (47.6 mmol) *tert*-Butyllithium (1.9 M Lösung in Pentan) dazugegeben. Nach 22 h Rühren bei Raumtemperatur wurden bei -50 °C 7.4 mL (71.3 mmol, 6.6 g) 1-Chlorbutan hinzugegeben. Mit 25 mL Natronlauge (2 M Lösung) wurde der pH-Wert auf 11 gebracht. Anschließend wurde die wässrige Phase mit

5 x 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das reine Produkt (*R,R*)-PTMCDA (**119**) wurde mittels Kugelrohrdestillation (95 °C, $4 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farbloses Öl mit 3.74 g (16.5 mmol, 47 %) Ausbeute rein erhalten.^[71,125]

¹H-NMR $\delta = 0.88$ (t, $^3J_{HH} = 8.00$ Hz, 3H; $C_4H_8CH_3$), 1.06-1.17 (m, 4H; $C_4H_8CH_3 + CH_2$), 1.24-1.34 (m, 4H; $C_3H_6CH_2CH_3 + CH_2$), 1.42-1.48, 1.70-1.72, 1.76-1.82 (m, 2H; CH_2), 2.20 (s, 3H; NCH_3), 2.30 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 2.39-2.50 (m, 4H; $CHN + CH_2C_4H_{11}$).

¹H¹³C-NMR $\delta = 14.3$ ($C_4H_8CH_3$), 22.9 ($C_4H_8CH_3$), 24.1, 24.7, 26.0 (CH_2), 28.3, 30.1 ($C_4H_8CH_3$), 36.3 (NCH_3), 40.5 [$N(CH_3)_2$], 55.0 ($C_4H_8CH_3$), 62.7, 63.9 (CHN).

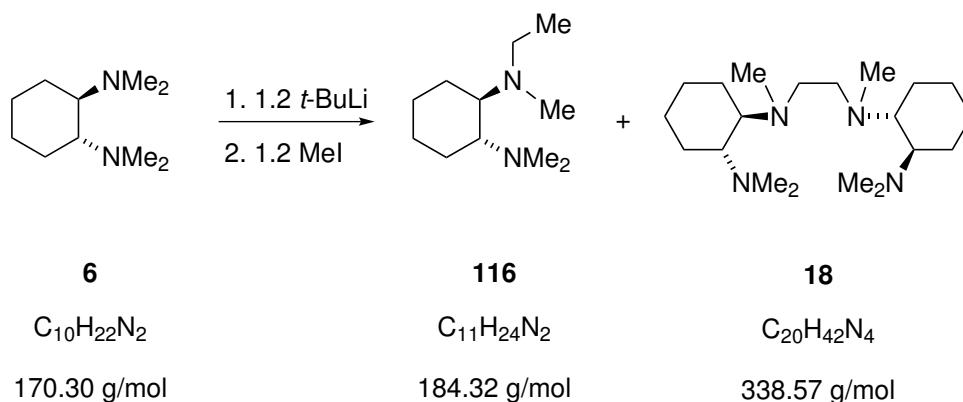
GC-MS $t_R = 5.52$ min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 226 (10) [M^+], 169 (71) [$M^+ - C_4H_9$], 124 (100) [$CH_2(CH)_5N(CH_3)_2H^+$], 84 (24) [$CH_2CHCHN(CH_3)_2^+$], 58 (43) [$CH_2N(CH_3)_2^+$].

Elementaranalyse Berechnet: C 74.27 H 13.36 N 12.37

Gemessen: C 74.2 H 13.2 N 12.3

Spezifischer Drehwert $[\alpha]_D^{22} = -36.1 \frac{\circ \cdot mL}{g \cdot dm}$ (Chloroform, 23.5 mg/mL)

6.3.6 Synthese von (*R,R*)-ETMCDA (**116**) und Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**)



Unter Argon wurden 10.0 g (58.7 mmol) (*R,R*)-TMCDA (**6**) in 50 mL Pentan gelöst und anschließend bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 37 mL (70.3 mmol) *tert*-Butyllithium (1.9 M Lösung in Pentan) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren im Kältebad aufgetaut, bis nach 2 h die Trübung des Reaktionsgemisches verschwand. Bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 4.4 mL (10.0 g, 70.7 mmol) Methyljodid zugegeben und die weiße Suspension 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von Ammoniak wurde der pH-Wert auf 11 eingestellt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 40 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über Natriumsulfat, Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wurden mittels Kugelrohrdestillation zunächst (*R,R*)-TMCDA (**6**) und (*R,R*)-ETMCDA (**116**) abgetrennt ($94\text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-3} bar) und anschließend bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ das Produkt Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) mit 34 % Ausbeute (3.43 g, 10.1 mmol) rein erhalten. Durch vorsichtige Kugelrohrdestillation des zuvor abgetrennten Gemisches aus (*R,R*)-TMCDA (**6**) und (*R,R*)-ETMCDA (**116**) bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ konnten 453 mg (2.48 mmol, 4 %) des Produktes **116** erhalten werden.^[71]

(*R,R*)-ETMCDA (**116**)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3) δ = 0.96-1.21 (m, 4H; CH_2), 1.04 (t, $^3J_{\text{HH}}=7\text{ Hz}$, 3H; CH_2CH_3), 1.60-1.85 (m, 4H; CH_2) 2.19 (s, 3H; NCH_2CH_3), 2.27 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.39-2.60 (m, 4H: CHN + CH_2CH_3).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) δ = 13.7 (CH_2CH_3), 23.6, 24.1, 25.7, 25.7 (CH_2), 35.9 ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$), 40.3 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 61.5, 63.6 (CHN).

GC-MS $t_R = 4.59 \text{ min}$ [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 184 (100)[M^+], 124 (28) [$C_6H_8NHNMe^+$], 111 (22) [$C_6H_{10}NMe^+$], 98 (89) [$C_6H_{10}NH_2^+$], 84 (73) [$C_3H_4NMe_2^+$], 72 (78) [$C_2H_4NMe_2^+$], 58 (90) [$CH_2NMe_2^+$].

Bis-(*R,R*)-TMCDA (18)

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 0.94$ -1.28 (m, 8H; CH_2), 1.59-1.86 (m, 8H; CH_2), 2.24 (s, 6H; NCH_3), 2.26 [s, 12H; $N(CH_3)_2$], 2.33-2.50 (m, 4H; CHN), 2.52-2.71 (m, 4H; NCH_2).

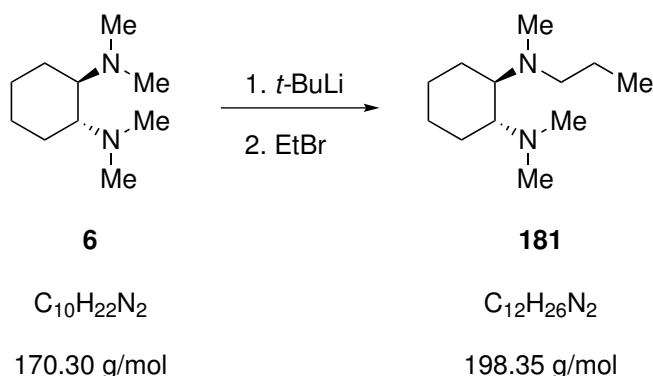
$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 24.3, 24.7, 25.8, 25.9$ (CH_2), 36.9 (NCH_3), 40.5 [$N(CH_3)_2$], 53.7 (NCH_2), 63.8 (CHN).

GC-MS $t_R = 7.65 \text{ min}$ [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 336 (19) [$M^+ - 2H$], 182 (29) [$(C_6H_{10})N(CH_3)N(CH_3)CHCH_2^+$], 169 (100) [$1/2M^+$], 84 (38) [$(C_3H_4)N(CH_3)_2^+$], 58 (89) [$(CH_2)NMe_2^+$].

Elementaranalyse Berechnet: C 70.95 H 12.50 N 16.55

Gemessen: C 70.5 H 12.5 N 16.7

Spezifischer Drehwert $[\alpha]_D^{22} = -24.7 \frac{^\circ \cdot mL}{g \cdot dm}$ (Chloroform, 133.7 mg/mL)

6.3.7 Synthese von (*R,R*)-PrTMCDA (**181**)

Unter Argon wurden 3.0 g (17.6 mmol) (*R,R*)-TMCDA (**6**) in 10 mL Pentan gelöst. Bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 14 mL (26.4 mmol) *tert*-Butyllithium (1.9 M Lösung in Pentan) zugegen und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Suspension wurden 2.7 mL (36.3 mmol) frisch über Calciumhydrid getrocknetes und unter Argon destilliertes Bromethan bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben. Das Gemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 13 mL Natronlauge (2 M Lösung) wurde die wässrige Phase mit 5 x 20 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Reinigung mittels Kugelrohrdestillation ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $3.7 \cdot 10^{-1}$ mbar) wurde das Produkt (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) mit 1.35 g (6.81 mmol, 39 %) als klares Öl erhalten.^[125]

$^1\text{H-NMR}$ $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{HH} = 7.50$ Hz, 3H; $\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3$), 1.05-1.19 (500.1 MHz, CDCl_3) (m, 4H; CH_2), 1.42-1.51 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.69-1.82 (m, 4H; CH_2), 2.19 (s, 3H; NCH_3), 2.29 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.38-2.48 (m, 4H; $\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3 + \text{CHN}$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 12.2$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3$), 21.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.0, 24.7, 25.9 (125.8 MHz, CDCl_3) (CH_2), 36.2 (NCH_3), 40.5 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 57.0 ($\text{NCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$), 62.7, 63.8 (CHN).

GC-MS $t_R = 4.93$ min [50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) - 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)]; m/z (%): 198 (100) [M^+], 127 (57) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$], 112 (90) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHCH}_2^+$], 84 (76) [$\text{CH}_2\text{CHCHN}(\text{CH}_3)_2^+$], 72 (48) [$\text{CH}_3\text{CHN}(\text{CH}_3)_2^+$], 58 (48) [$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$].

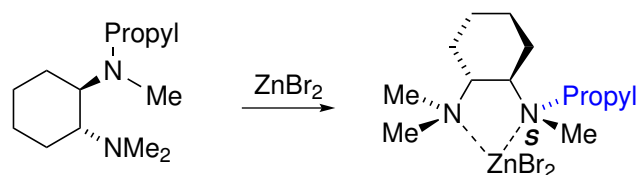
Elementaranalyse Berechnet: C 72.66 H 13.21 N 14.12

Gemessen: C 72.7 H 13.0 N 13.9

Spezifischer Drehwert $[\alpha]_D^{22} = -42.3 \frac{^{\circ} \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$ (Chloroform, 21.9 mg/mL)

6.4 Darstellung der Koordinationsverbindungen von (R,R)-TMCDA-Derivaten mit Zinkhalogeniden und Et₂Zn

6.4.1 Darstellung von (S)-[ZnBr₂{(R,R)-PrTMCDA}] (182)



181

C₁₂H₂₆N₂

198.35 g/mol

182

C₁₂H₂₆Br₂N₂Zn

423.54 g/mol

Zu einer Lösung aus 170 mg (0.75 mmol) Zinkbromid in 2 mL Aceton wurden 150 mg (0.76 mmol) (R,R)-PrTMCDA (**181**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur offen stehen gelassen und die resultierenden farblosen Kristalle mit kaltem Aceton und Diethylether gewaschen. Die Verbindung **182** wurde mit 291 mg (0.69 mmol, 91 %) Ausbeute rein erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃) δ = 0.93 (t, ³J_{HH} = 12.0 Hz 6H; NC₂H₄CH₃), 1.12-1.23, 1.28-1.39 (m, 2H; CH₂), 1.57-1.69 (m, 1H; CH₂), 1.82-2.00 (m, 3H; CH₂), 2.03-2.11 (m, 2H; CH₂), 2.40, 2.46 (s, 3H; NCH₃), 2.60-2.73 (m, 3H; CH₂), 2.65 (s, 3H; NCH₃), 2.77-2.84 (m, 1H; CH₂).

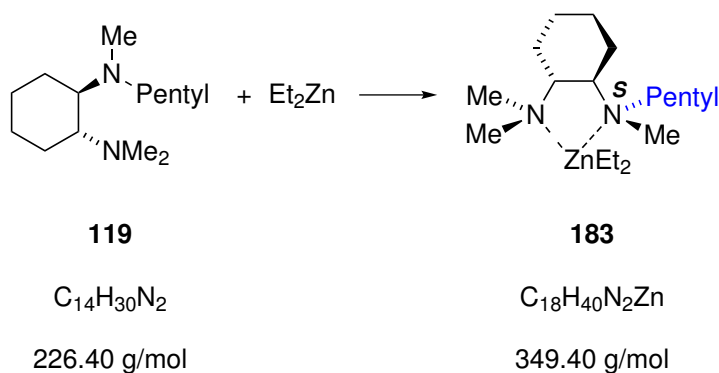
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 11.6$ (NCH_2CH_3), 21.5, 23.0, 23.1, 24.5, 24.6 (NCH_2),
 (125.8 MHz, CDCl_3) 37.3, 42.3, 47.8 (NCH_3), 59.7 (CH_2), 64.5, 65.1 (CHN).

Elementaranalyse Berechnet: C 34.03 H 6.19 N 6.61

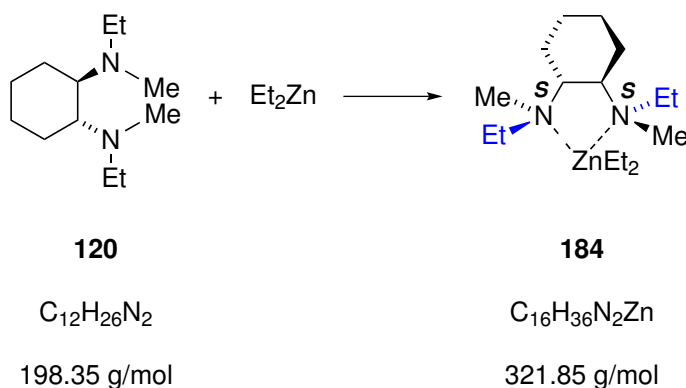
Gemessen: C 33.8 H 6.2 N 6.5

Schmelzpunkt 188 °C.

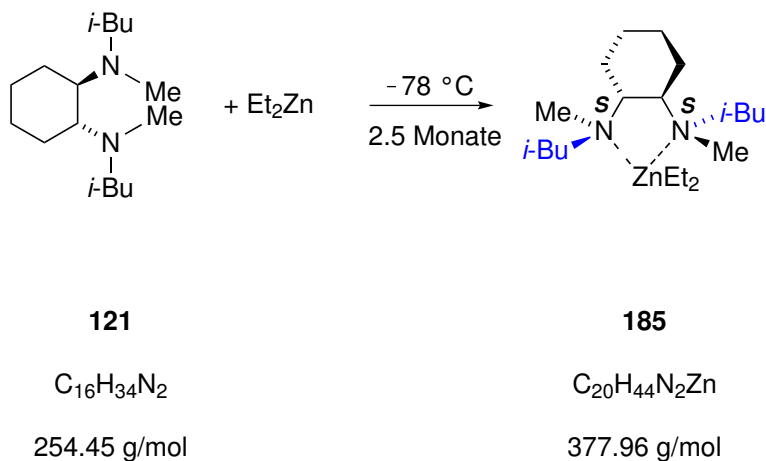
6.4.2 Darstellung von (*S*)-[$\text{ZnEt}_2\{(\text{R,R})\text{-PTMCDA}\}$] (**183**)



Unter Argon wurden 120 mg (0.53 mmol) (*R,R*)-PTMCDA (**119**) in 2 mL Pentan gelöst. Durch Zugabe von 0.53 mL (0.53 mmol) Et_2Zn (1 M Lösung in Hexan) bei -50 °C und Lagerung bei -80 °C konnten nach 3 d Kristalle der Verbindung (*S*)-[$\text{ZnEt}_2\{(\text{R,R})\text{-PTMCDA}\}$] (**183**) erhalten werden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **183** ist in Kapitel 4.1.2 zu finden.

6.4.3 Darstellung von (S,S) -[Zn{(R,R)-DEDMCDA}Et₂] (**184**)

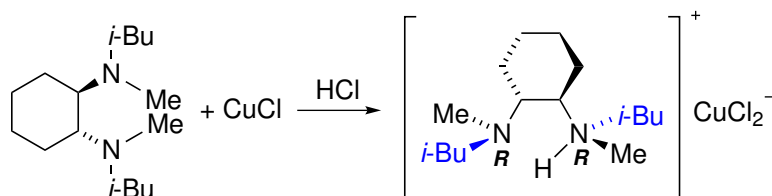
Unter Argon wurden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.47 mL (0.47 mmol) Et_2Zn (1 M Lösung in Hexan) zu einer Lösung aus 90 mg (0.45 mmol) (R,R) -DEDMCDA (**120**) in 2 mL Pentan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert woraufhin sich schnell Kristalle der Verbindung (S,S) -[Zn{(R,R)-DEDMCDA}Et₂] (**184**) bildeten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **184** ist in Kapitel 4.1.2 zu finden.

6.4.4 Darstellung von (S,S) -[Zn{(R,R)-DiBDMCDA}Et₂] (**185**)

Unter Argon wurden 70 mg (0.28 mmol) (R,R) -DiBDMCDA (**121**) in 1 mL Pentan gelöst und anschließend bei $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.28 mL (0.28 mmol) Diethylzink (1 M Lösung in Hexan) zugegeben. Nach 2.5 Monaten Lagerung bei $-87\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden Kristalle der Verbindung (S,S) -[Zn{(R,R)-DiBDMCDA}Et₂] (**185**) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **185** ist in Kapitel 4.1.2 zu finden.

6.5 Darstellung der Koordinationsverbindungen von (R,R) -TMCDA-Derivaten mit CuCl_2

6.5.1 Darstellung von (R,R) -[H{(R,R)-DiBDMCDA}][CuCl₂] (186)

**121** $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2$

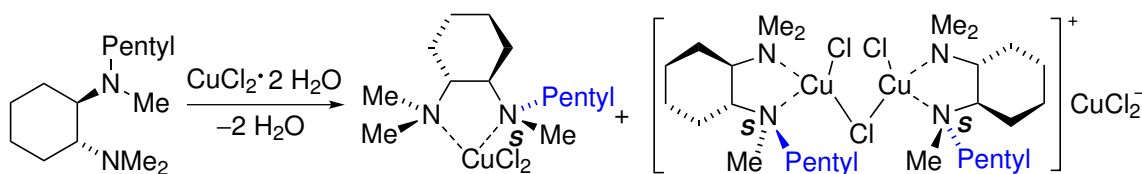
254.45 g/mol

186 $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{CuN}_2$

389.91 g/mol

Unter Argon wurden 226 mg (1.33 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches vermutlich Spuren an CuCl enthielt, in 1.1 mL Dichlormethan suspendiert. Dann wurden 240 mg (0.94 mmol) (R,R) -DiBDMCDA (**121**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 mL Toluol überschichtet woraufhin die Verbindung (R,R) -[H{(R,R)-DiBDMCDA}][CuCl₂] (**186**) kristallin erhalten wurde. Die Synthese war leider nicht reproduzierbar. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **186** ist in Kapitel 4.1.2 zu finden.^[101]

6.5.2 Darstellung der Komplexe (S) -[CuCl₂{(R,R)-PTMCDA}] (187) und (S,S) -[({(R,R)-PTMCDA}CuCl)₂(μ-Cl)][CuCl₂] (188)

**119** $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2$

226.40 g/mol

187 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CuN}_2$

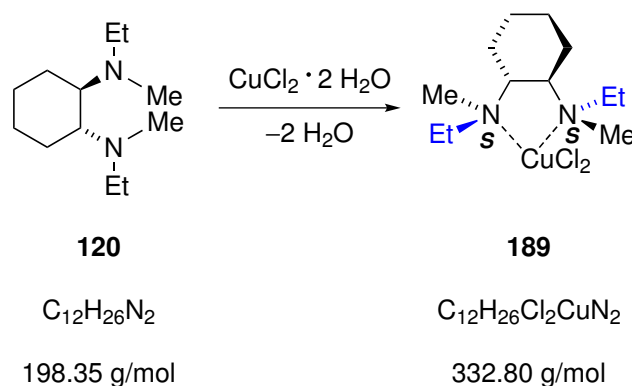
360.85 g/mol

188 $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{Cl}_5\text{Cu}_3\text{N}_4$

820.71 g/mol

Unter Argon wurden 223 mg (1.30 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 282 mg (1.25 mmol) (*R,R*)-PTMCDA (**119**) zugegeben. Die dunkelgrüne Lösung mit 2 mL Toluol überschichtet woraufhin Kristalle der Koordinationsverbindungen (*S*)- $[\text{CuCl}_2\{(\text{R,R})\text{-PTMCDA}\}]$ (**187**) und (*S,S*)- $[\{(\text{R,R})\text{-PTMCDA}\}\text{CuCl}_2(\mu\text{-Cl})\text{-CuCl}_2]$ (**188**) erhalten wurden. Die Beschreibungen der Einkristallröntgenstrukturanalysen von Verbindungen **187** und **188** sind in Kapitel 4.1.2 zu finden.^[101]

6.5.3 Darstellung von (*S,S*)- $[\text{CuCl}_2\{(\text{R,R})\text{-DEDMCDA}\}]$ (**189**)



Unter Argon wurden 46 mg (0.27 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 72 mg (0.36 mmol) (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) zugegeben. Nach einem Tag wurde das Reaktionsgemisch mit 0.5 mL Toluol überschichtet, woraufhin Kristalle von (*S,S*)- $[\text{CuCl}_2\{(\text{R,R})\text{-DEDMCDA}\}]$ (**189**) mit 16 mg (0.048 mmol, 18 %) Ausbeute erhalten wurden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Kapitel 4.1.2, das Pulverdiffraktogramm im Anhang zu finden.^[101]

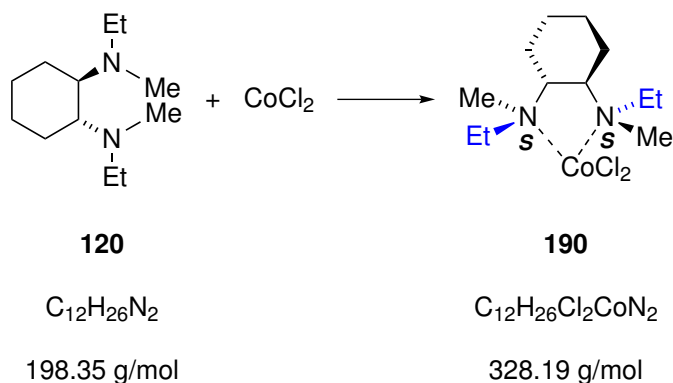
Elementaranalyse Berechnet: C 43.31 H 7.87 N 8.42

 Gemessen: C 44.1 H 7.9 N 8.4

Schmelzpunkt 107 °C.

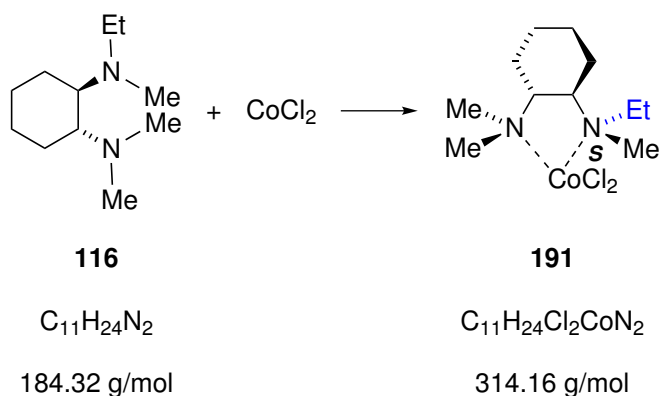
6.6 Darstellung der Koordinationsverbindungen von (*R,R*)-TMCDA-Derivaten mit CoCl_2

6.6.1 Darstellung von (*S,S*)-[$\text{CoCl}_2\{(\textit{R,R})\text{-DEDMCDA}\}$] (**190**)



Unter Argon wurden 102 mg (0.79 mmol) CoCl_2 in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend unter Rühren 156 mg (0.79 mmol) (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) zugegeben. Anschließend wurde die dunkelblaue Lösung mit 2 mL Toluol überschichtet. Nach mehrmaligem Einengen des Lösungsmittels wurde nach 8 Monaten die blaue Verbindung (*S,S*)-[$\text{CoCl}_2\{(\textit{R,R})\text{-DEDMCDA}\}$] (**190**) kristallin mit 21 % Ausbeute (54.2 mg, 0.17 mmol) rein erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Kapitel 4.1.2, zu finden.

6.6.2 Darstellung von (*S*)-[$\text{CoCl}_2\{(\textit{R,R})\text{-ETMCDA}\}$] (**191**)



Unter Argon wurden 77 mg (0.59 mmol) CoCl_2 (wasserfrei) in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert. Anschließend wurden 127 mg (0.69 mmol) (*R,R*)-ETMCDA (**116**) zugegeben. Am nächsten Tag wurde die Verbindung (*S*)-[$\text{CoCl}_2\{(\textit{R,R})\text{-ETMCDA}\}$] (**191**) mit 72 mg

(0.23 mmol, 39 %) Ausbeute als blaue Kristalle rein erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Kapitel 4.1.2, das Pulverdiffraktogramm im Anhang zu finden.

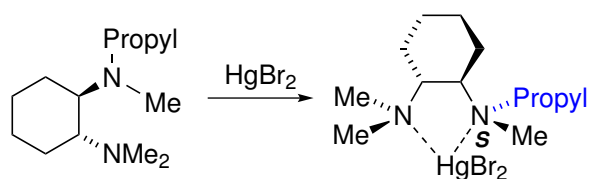
Elementaranalyse Berechnet: C 42.05 H 7.70 N 8.53

 Gemessen: C 41.3 H 7.6 N 8.6

Schmelzpunkt 176 °C.

6.7 Darstellung der Koordinationsverbindungen von (*R,R*)-TMCD-*A*-Derivaten mit HgBr₂

6.7.1 Darstellung von (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PrTMCD-*A*}] (**192**)

**181**C₁₂H₂₆N₂

198.35 g/mol

192C₁₂H₂₆Br₂HgN₂

558.75 g/mol

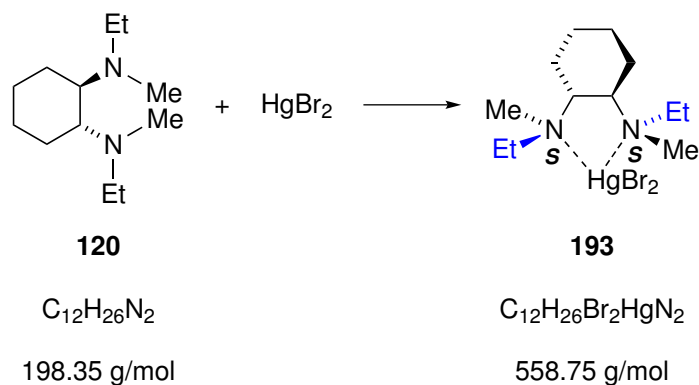
80 mg (0.22 mmol) HgBr₂ wurden in 2 mL Toluol suspendiert und 51 mg (0.26 mmol) (*R,R*)-PrTMCD-*A* (**181**) zugegeben. Die Suspension wurde kurz gerührt, dann die Lösung abdekantiert und an Luft eingengt. Daraufhin bildeten sich Kristalle der Verbindung (*S*)-[HgBr₂{(*R,R*)-PrTMCD-*A*}] (**192**) mit 80.4 mg (0.14 mmol, 64 %) Ausbeute. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **192** ist in Kapitel 4.1.2 zu finden.

¹H-NMR δ = 0.74-0.99 (b, 3H; C₂H₄CH₃), 1.02-1.55, 1.59-2.05 (m, 5H; CH₂), 2.12-2.81 (m, 4H; CH₂ + CHN), 2.31, 2.34, 2.53 (s, 3H; NCH₃).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 11.7$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3$), 22.9, 23.5, 24.8, 24.9 (CH_2), 27.3, (125.8 MHz, CDCl_3) 41.3, 47.2 (NCH_3), 59.6 (NCH_2), 63.4, 64.2 (CHN).

Schmelzpunkt 142 °C

6.7.2 Darstellung von (*S,S*)-[$\text{HgBr}_2\{(\text{R,R})\text{-DEDMCDA}\}$] (**193**)

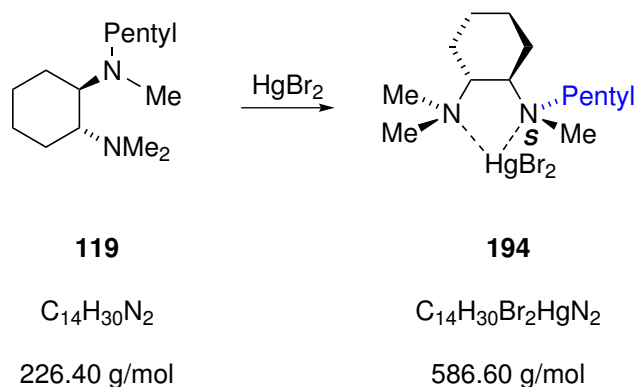


81 mg (0.22 mmol) HgBr_2 wurden in 2 mL Toluol suspendiert und anschließend 44 mg (0.22 mmol) (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) zugegeben. Die klare Lösung wurde abdekantiert und das Lösungsmittel an der Luft verdampft. Die Verbindung **193** wurde als farblose Kristalle mit 54 mg (0.10 mmol, 44 %) Ausbeute rein erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ $\delta = 1.09\text{-}1.27$ (m, 4H; CH_2), 1.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.00$ Hz, 6H; CH_2CH_3), 1.77-1.89, 1.94-2.09 (m, 2H; CH_2), 2.33 (s, 6H; NCH_3), 2.49-3.07 (m, 6H; $\text{CHN} + \text{CH}_2\text{CH}_3$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 14.2$ (CH_2CH_3), 23.8, 25.0 (CH_2), 37.3 (NCH_3), 52.3 (CH_2CH_3), 63.8 (CHN).

Schmelzpunkt 154 °C.

6.7.3 Darstellung von (S)-[HgBr₂{(R,R)-PTMCDA}] (194)

80 mg (0.22 mmol) HgBr₂ wurden in 4 mL Toluol suspendiert und anschließend 56 mg (0.25 mmol) (R,R)-PTMCDA (**119**) zugegeben. Die klare Lösung wurde vom verbleibenden Feststoff abdekantiert und an Luft eingengt. Es konnten 50 mg (0.09 mmol, 38 %) der Verbindung (S)-[HgBr₂{(R,R)-PTMCDA}] (**194**) als farblose Kristalle erhalten werden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalysen von Verbindung **194** ist in Kapitel 4.1.2 zu finden.

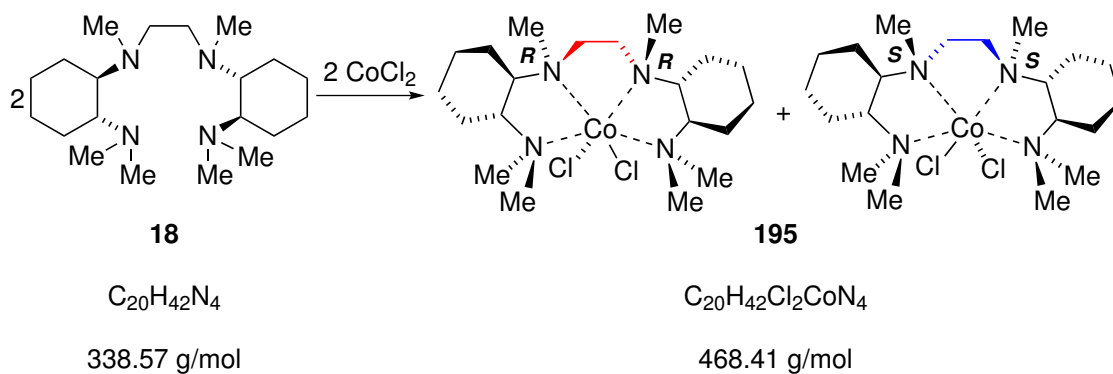
¹H-NMR δ = 0.88 (t, ³J_{HH} = 15.0 Hz, 3H; C₄H₈CH₃), 1.00-2.94 (m, (300.1 MHz, CDCl₃) 18H; CH₂ + CHN), 2.13, 2.34, 2.53 (s, 3H; NCH₃).

{¹H}¹³C-NMR δ = 14.2 (C₄H₈CH₃), 22.5 (C₄H₈CH₃), 22.9, 23.5, 24.9 (75.5 MHz, CDCl₃) (CH₂), 29.2, 29.6 (C₄H₈CH₃), 37.3, 41.2, 47.2 (NCH₃), 58.0 (C₄H₈CH₃), 63.4, 64.2 (CHN).

Schmelzpunkt 127 °C

6.8 Darstellung der Koordinationsverbindungen von Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) mit Übergangsmetallhalogeniden

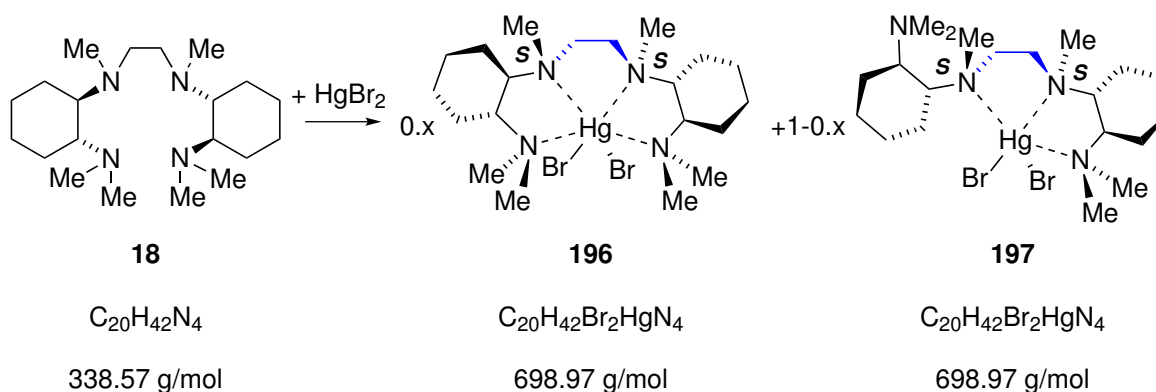
6.8.1 Darstellung von (*R,R/S,S*)-[Co{Bis-(*R,R*)-TMCDA}Cl₂] (**195**)



Unter Argon wurden 59 mg (0.454 mmol) $CoCl_2$ in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 172 mg (0.508 mmol) Bis-(*R,R*)-TMCDA (**18**) zugegeben. Die dunkelblaue Lösung wurde mit 1 mL Toluol überschichtet. Daraufhin wurden nach 24 h 108 mg (0.231 mmol, 51%) Kristalle der Verbindung (*R,R/S,S*)-[Co{Bis-(*R,R*)-TMCDA}Cl₂] (**195**) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **195** ist in Kapitel 4.1.3 zu finden, das Pulverdiffraktogramm ist im Anhang zu finden.^[101]

Elementaranalyse	Berechnet:	C 51.28	H 9.04	N 11.96
	Gemessen:	C 51.3	H 8.8	N 11.9
Schmelzpunkt		149 °C		

6.8.2 Darstellung von (S,S) -[Hg{Bis- (R,R) -TMCDA}Br₂] (**196**) und (S,S) -[Hg{Bis- (R,R) -TMCDA- $\kappa^3 N,N',N''$ }Br₂] (**197**)

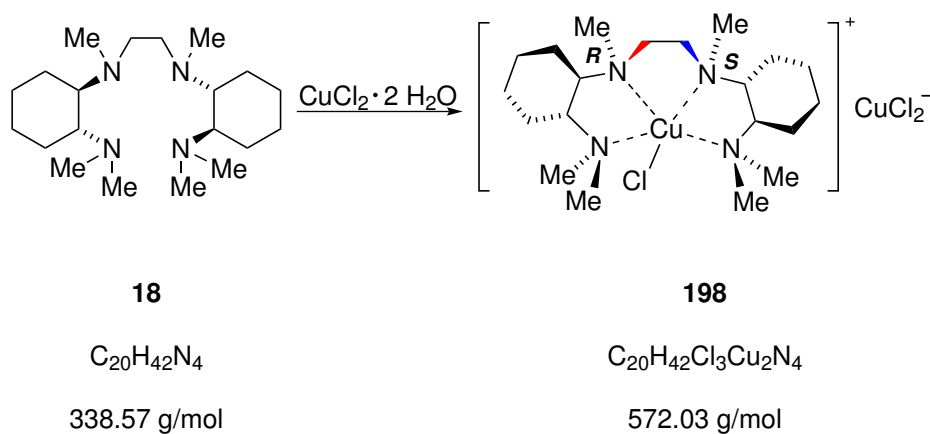


158 mg (0.44 mmol) HgBr₂ wurden in 4 mL Toluol suspendiert. Anschließend wurden 151 mg (0.45 mmol) Bis- (R,R) -TMCDA (**18**) zugegeben, kurz gerührt und dann sofort die Lösung vom nicht reagierten HgBr₂ abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde verdampft, woraufhin Kristalle der Verbindung (S,S) -[Hg{Bis- (R,R) -TMCDA}Br₂] (**196**) sowie Kristalle, die die Verbindungen **196** und (S,S) -[Hg{Bis- (R,R) -TMCDA- $\kappa^3 N,N',N''$ }Br₂] (**197**) enthielten, mit 189.3 mg (0.27 mmol, 62 %) Ausbeute erhalten wurden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen **196** und **197** sind in Kapitel 4.1.3 zu finden.

¹H-NMR δ = 1.02-1.14 (m, 6H; CH₂), 1.63-1.86 (m, 10H; CH₂), 2.23 (300.1 MHz, CDCl₃) [s, 6H; N(CH₃)C₂H₄], 2.27 [s, 12H; N(CH₃)₂], 2.43 (b, 4H; CHN), 2.61 (b, 4H; NC₂H₄N).

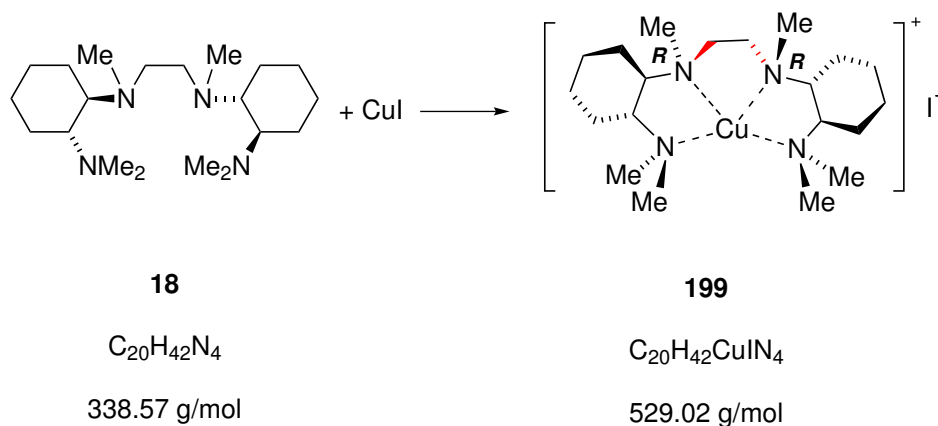
{¹H}¹³C-NMR δ = 24.1, 24.9, 25.8, 25.9 (CH₂), 36.7 [N(CH₃)C₂H₄], 40.5 (75.5 MHz, CDCl₃) [N(CH₃)₂], 53.3 (NC₂H₄N), 63.9, 63.9 (CHN).

6.8.3 Darstellung von (R,S) -[Cu{Bis- (R,R) -TMCDA}Cl][CuCl₂] (**198**)



Unter Argon wurden 177 mg (1.04 mmol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in 1.5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 362 mg (1.07 mmol) Bis- (R,R) -TMCDA (**18**) zugegeben. Nach Überschichten mit 3 mL Toluol wurden Kristalle der Verbindung (R,S) -[Cu{Bis- (R,R) -TMCDA}Cl][CuCl₂] (**198**) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **198** ist in Kapitel 4.1.3 zu finden.^[101]

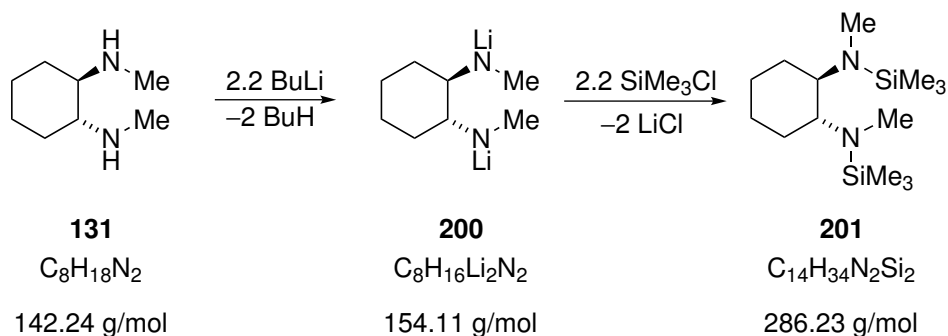
6.8.4 Darstellung von (R,R) -[Cu{Bis- (R,R) -TMCDA}I] (**199**)



Unter Argon wurden 152 mg (0.80 mmol) CuI in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 270 mg (0.80 mmol) Bis- (R,R) -TMCDA (**18**) zugegeben woraufhin das Reaktionsgemisch kurz aufkochte. Nach 20 d wurden farblose Kristalle der Verbindung (R,R) -[Cu{Bis- (R,R) -TMCDA}I] (**199**) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **199** ist in Kapitel 4.1.3 zu finden.

6.9 Darstellung des Liganden (*R,R*)-DISILAZAN (**201**) und Koordination an Übergangsmetallverbindungen

6.9.1 Synthese von (*R,R*)-DISILAZAN (**201**)



Unter Argon wurden zu einer Lösung von 1.00 g (7.03 mmol) (*R,R*)-DMCDA (**131**) in 20 mL Diethylether unter Eiskühlung 6.2 mL (15.5 mmol) *n*-BuLi (2.5 M Lösung in Hexan) gegeben. Nach 3 h bei Raumtemperatur wurden unter Eiskühlung 2.0 mL Trimethylsilylchlorid (1.68 g, 15.5 mmol) zugegeben, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Der weiße Feststoff und das Lösungsmittel wurden unter Argon entfernt. Mittels Kugelrohrdestillation (94 °C, 10⁻³ mbar) wurde das reine Produkt **201** mit 1.56 g Ausbeute (5.45 mmol, 78 %) erhalten.

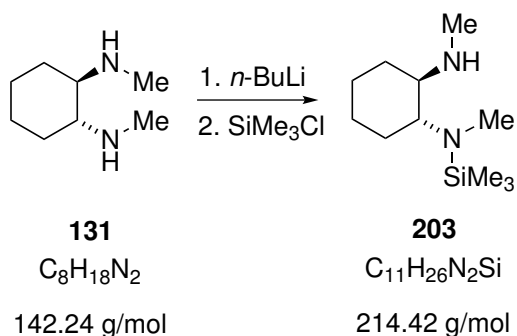
¹H-NMR δ = 0.15 [s, 18H; Si(CH₃)₃], 0.97-1.18, 1.40-1.66 (m, 4H; (300.1 MHz, CDCl₃) CH₂), 2.32 (s, 6H; NCH₃), 2.71-2.83 (m, 2H; CHN).

{¹H}¹³C-NMR δ = 0.5 [Si(CH₃)₃], 26.8, 28.3 (CH₂), 32.9 (NCH₃), 56.7 (75.5 MHz, CDCl₃) (CHN).

²⁹Si-NMR (59.6 MHz, δ = 4.58. CDCl₃)

Elementaranalyse Berechnet: C 58.67 H 11.96 N 9.77

Gefunden: C 57.9 H 12.0 N 9.7

6.9.2 Synthese von (*R,R*)-MONOSILAZAN (**203**)

Unter Argon wurden 1.00 g (7.03 mmol) (*R,R*)-DMCDA (**131**) in 40 mL Pentan gelöst und bei tiefer Temperatur 4.4 mL *n*-Butyllithium (7.04 mmol, 1.6 M in Hexan) zugegeben. Die weiße Suspension wurde langsam im Kältebad unter Rühren innerhalb von 45 min auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetaut, wobei eine klare, gelbe Lösung entstand. Diese wurde auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt und anschließend 1.1 mL (8.61 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben. Die Reaktion wurde im Kühlbad innerhalb von 1.5 h auf Raumtemperatur aufgetaut und inert über eine Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Mittels Kugelrohrdestillation bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10^{-3} mbar) wurde das gewünschte Produkt (*R,R*)-MONOSILAZAN (**203**) mit 73 % Ausbeute (1.10 g, 5.16 mmol) rein erhalten.

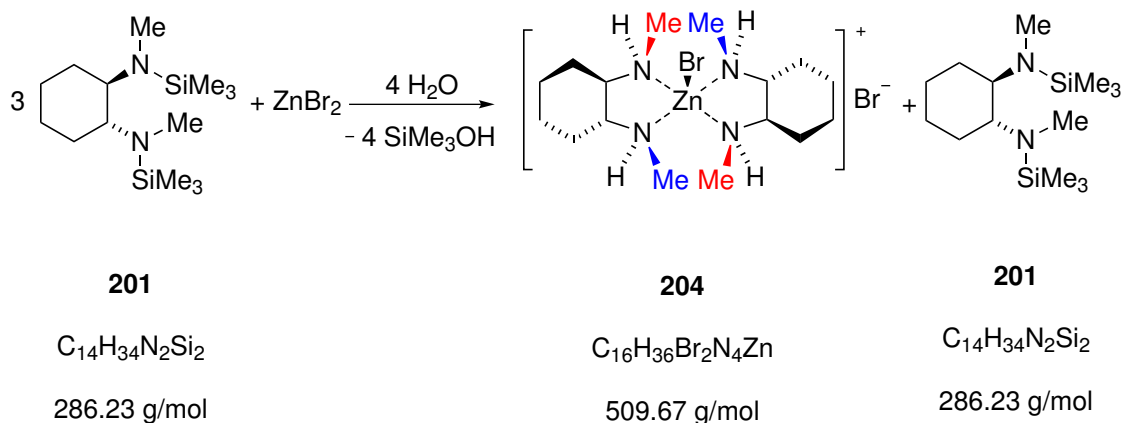
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3) δ = 0.12 (s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.98-1.32 (m, 4H; CH_2), 1.35-1.80 (m, 5H; $\text{CH}_2 + \text{NH}$), 2.20 (s, 3H; NCH_3), 2.20-2.32 (m, 1H; CHN), 2.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.68$ Hz, 3H; NHCH_3), 2.57-2.68 (m, 1H; CHN).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) δ = 0.3 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 25.6, 26.9 (CH_2), 27.4 [$\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 30.9, 32.1 (CH_2), 35.0 (NHCH_3), 59.8, 60.7 (CHN).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3) δ = 6.27 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

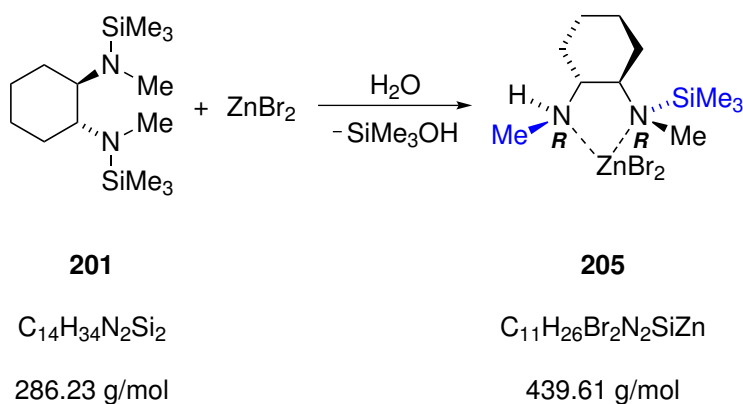
Elementaranalyse Berechnet: C 61.62 H 12.22 N 13.06
 Gemessen: C 60.7 H 12.2 N 12.9

6.9.3 Darstellung von Kristallen der Verbindungen (R,S,R',S') -[ZnBr $\{(R,R)$ -DMCDA $\}_2$]Br (**204**) und (R,R) -DISILAZAN (**201**)



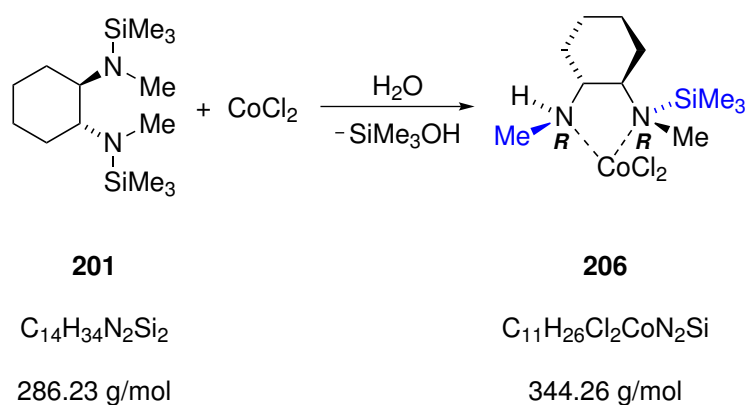
Unter Argon wurden 50 mg (0.22 mmol) ZnBr₂ in 0.5 mL Dichlormethan gelöst und anschließend 170 mg (0.59 mmol) (R,R) -DISILAZAN (**201**) zugegeben. Nach 12 d wurde das Reaktionsgemisch eingeeengt, nach 17 d erneut eingeeengt und bei -78°C gelagert. Nach 1 Monat wurden farblose Kristalle erhalten, welche die Verbindungen (R,S,R',S') -[ZnBr $\{(R,R)$ -DMCDA $\}_2$]Br (**204**) und (R,R) -DISILAZAN (**201**) enthielten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Kapitel 4.1.4 zu finden.

6.9.4 Darstellung von $(R_N,S_{N'})$ -[ZnBr $\{(R,R)$ -MONOSILAZAN}] (**205**)

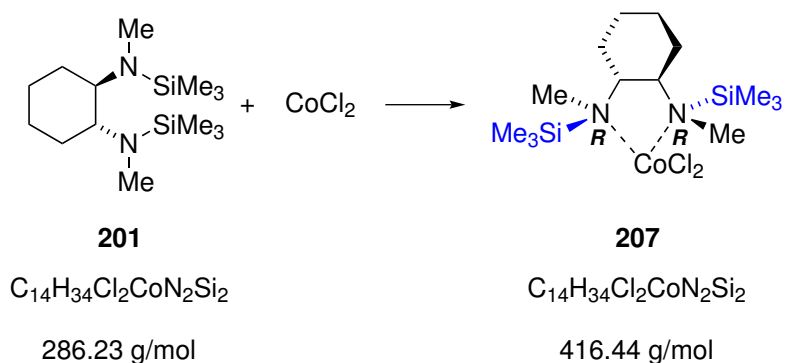


Unter Argon wurden 48 mg (0.21 mmol) ZnBr_2 in 2 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 61 mg (0.21 mmol) (*R,R*)-DISILAZAN (**201**) zugegeben. Die klare Lösung wurde mit 2 mL Toluol überschichtet. Nach 10 d wurde das Reaktionsgemisch auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt woraufhin nach 4 Monaten Kristalle der Verbindung **205** als farblose Plättchen erhalten wurden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **205** ist in Kapitel 4.1.4 zu finden.

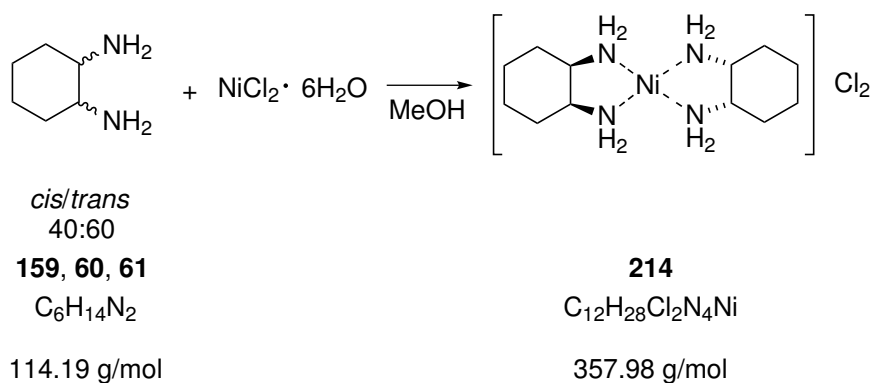
6.9.5 Darstellung von ($R_N, S_{N'}$)-[$\text{CoCl}_2\{(\text{R,R})\text{-MONOSILAZAN}\}$] (**206**)



Unter Argon wurden 139 mg (1.07 mmol) CoCl_2 in 5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 330 mg (1.15 mmol) (*R,R*)-DISILAZAN (**201**) zugegeben. Diese Suspension wurde 1 h gerührt und anschließend mit 5 mL Toluol überschichtet. Nach 6 d wurde die blaue Lösung vom entstandenen Feststoff abdekantiert und eingengt. Nach 9 d wurden mittelblaue, längliche Kristalle der Verbindung ($R_N, S_{N'}$)-[$\text{CoCl}_2\{(\text{R,R})\text{-MONOSILAZAN}\}$] (**206**) am oberen Rand des Reaktionsgemisches erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **206** ist in Kapitel 4.1.4 zu finden.

6.9.6 Darstellung von (R,R) -[Co{(R,R)-DISILAZAN}Cl₂] (**207**)

Unter Argon wurden 76 mg (0.59 mmol) CoCl₂ in 1 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 215 mg (0.75 mmol) (R,R) -DISILAZAN (**201**) zugegeben. Nach zwei Wochen wurde die resultierende, mittelblaue Lösung mit 2 mL Toluol überschichtet. Nach weiteren drei Wochen wurde die Lösung vom entstandenen Feststoff abdekantiert, im Vakuum eingengt und mit 2 mL Pentan überschichtet. Es wurden daraufhin Kristalle der Verbindung **207** als mittelblaue Plättchen erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **207** ist in Kapitel 4.1.4 zu finden.

6.10 Synthese von *cis*-TMCDA (**158**)6.10.1 Synthese der Verbindung Bis(*cis*-cyclohexan-1,2-diamin)nickel(II)chlorid (**214**)

Zu einer Lösung von 24.0 g (101 mmol) NiCl₂·6H₂O in 500 mL Methanol wurden 22.5 mL *cis/trans*-Cyclohexandiamin (**159, 60, 61**) [dies entspricht 6.59 g (57.7 mmol) *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**)] gegeben. Das dunkelgrüne Reaktionsgemisch wurde 1 h ge-

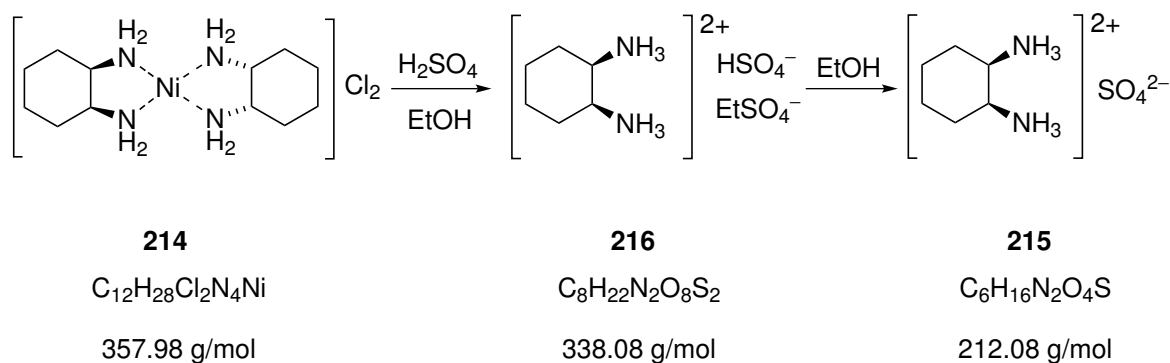
rührt, anschließend der gelbe Feststoff der Verbindung **214** über einen sehr großen Büchnertrichter abfiltriert und vorsichtig mit 150 mL Methanol in kleinen Portionen gewaschen, bis die Waschlösung gelb-grün wurde. Nach Trocknen im Vakuum konnten 9.35 g (26.1 mmol, 90 %) der Verbindung **214** rein erhalten werden.^[165]

Elementaranalyse Berechnet: C 40.26 H 7.88 N 15.65

 Gemessen: C 40.2 H 7.8 N 15.6

Schmelzpunkt 344 ° C

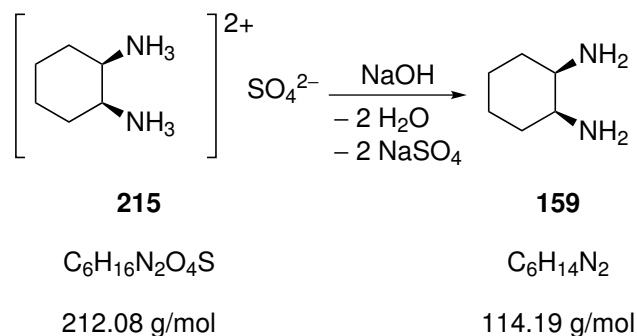
6.10.2 Synthese von *cis*-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**)



10.0 g (27.9 mmol) Bis(*cis*-cyclohexan-1,2-diamin)nickel(II)chlorid (**214**) wurden zuerst in 100 mL Schwefelsäure gelöst. Anschließend wurden zügig 250 mL Ethanol zugegeben, worauf eine kochende, hellgrüne Lösung entstand. Nach 23 h hatten sich farblose Nadeln von [*cis*-Cyclohexan-1,2-diammonium][HSO_4^-][EtOSO_3^-] (**216**) gebildet, welche abfiltriert wurden, wobei sie sofort begannen, sich zu zersetzen. Das Filtrat wurde mit 3 x 80 mL Ethanol gründlich gewaschen, wobei *cis*-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**) als farbloser Feststoff mit 10.1 g (47.7 mmol, 85 %) Ausbeute erhalten wurde. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalysen von Verbindungen **216** und **215** sind in Kapitel 4.2.1 zu finden.^[165]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, D_2O)	$\delta = 1.40\text{-}2.06$ (m, 8H; CH_2), 3.62-3.81 (b, 2H; CHN).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, D_2O)	$\delta = 20.1, 25.6$ (CH_2), 49.7 (CHN).
ESI-MS	m/z (%): 115 (98) [$(\text{C}_6\text{H}_{10})(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)^+$], 98 (100) [$(\text{C}_6\text{H}_8)\text{NH}_2^+$].
Elementaranalyse	Berechnet: C 33.95 H 7.60 N 13.2 Gemessen: C 33.6 H 7.7 N 12.7
Schmelzpunkt	268 °C (Zersetzung)

6.10.3 Synthese von *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**)



9.60 g (45.2 mmol) *cis*-Cyclohexan-1,2-diammoniumsulfat (**215**) wurden in 150 mL 2M Natronlauge gelöst und 70 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Extraktion mit Dichlormethan (6 x 150 mL), Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtrieren, Entfernen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation bei 80 °C und 20 mbar wurden 3.48 g (30.5 mmol, 67 %) *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**) rein erhalten. Das luftinstabile Produkt wurde sofort unter Argon bei -30 °C gelagert.^[165]

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3)	$\delta = 1.10$ (s, 4H; NH_2), 1.13-1.26, 1.31-1.46 (m, 8H; CH_2), 2.66-2.77 (m, 2H; CHN).
---	--

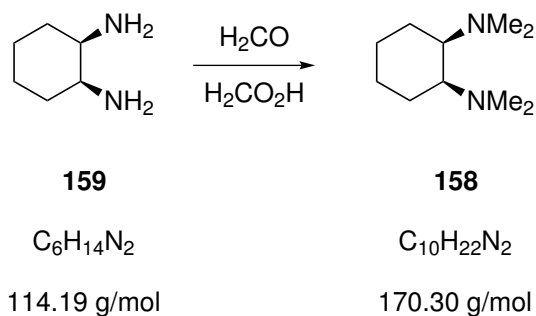
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 21.8, 31.0 (\text{CH}_2), 51.9 (\text{CHN})$.
(100.6 MHz, CDCl_3)

GC-MS $t_R = 3.43 \text{ min}$ [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 114 (24) [M^+], 97 (82) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}^+$] 82 (22) [$\text{C}_6\text{H}_{10}^+$], 69 (90) [$\text{C}_5\text{H}_{10}^+$], 56 (100) [C_4H_8^+].

Exakte Masse (ESI) Berechnet m/z [$M+\text{H}$] $^+$: 115.12298
Gemessen: 115.12244

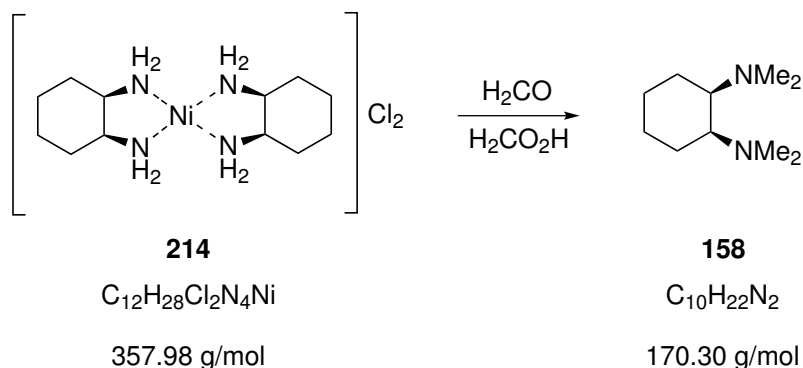
6.10.4 Synthese von *cis*-TMCDA (**158**)

Synthese ausgehend von *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**)



3.11 g (27.2 mmol) *cis*-Cyclohexan-1,2-diamin (**159**) wurden zuerst in 19.4 mL Formaldehyd (40 %ige wässrige Lösung) und 15.4 mL Ameisensäure gelöst und dann 29 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der pH-Wert des Reaktionsgemisches mittels Zugabe von Natriumhydroxid auf pH 11 eingestellt und dann die wässrige Phase mit 10 x 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und dieses anschließend mittels Filtration entfernt. Die Kugelrohrdestillation des Rohproduktes (50 °C, $9.5 \cdot 10^{-1}$ mbar) ergab 3.62 g (21.3 mmol, 78 %) des reinen Produktes *cis*-TMCDA (**158**) mit einem Diastereomerenüberschuss über 99 %.^[165]

Synthese ausgehend von **214**



20.00 g (55.9 mmol) Bis(*cis*-cyclohexan-1,2-diamin)nickel(II)chlorid (**214**) wurden erst in 55 mL Ameisensäure und 85 mL Formaldehydlösung (37 % wässrige Lösung) suspendiert und anschließend 30 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Rückstand wurde abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Die so erhaltene klare Lösung wurde mit 400 mL Natronlauge (2 M Lösung) sowie festem Natriumhydroxid auf pH 11 gebracht und mit 3 x 500 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Mittels anschließender Kugelrohrdestillation (50 °C, 9.5 · 10⁻² mbar) konnten 11.0 g (64.6 mmol, 58 %) *cis*-TMCDA (**158**) rein mit einem Diastereomerenüberschuss von über 99 % erhalten werden.^[165]

¹H-NMR δ = 1.23-1.35, 1.41-1.54, 1.58-1.71, 1.75-1.87 (m, 8H; CH₂),
(400.1 MHz, CDCl₃) 2.14-2.22 (m, 2H; CHN), 2.27 (s, 12H; NMe₂).

{¹H}¹³C-NMR δ = 23.3, 26.8 (CH₂), 44.5 (NMe₂), 65.5 (CHN).
(100.6 MHz, CDCl₃)

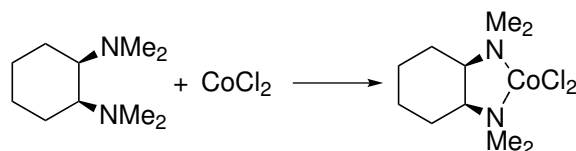
GC-MS t_R = 4.08 min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 170 (71) [*M*⁺], 124 (24) [C₆H₈NHNMe⁺], 110 (19) [(C₆H₈)NCH₂⁺], 97 (37) [C₆H₈NH⁺], 84 (100) [C₃H₄NMe₂⁺], 71 (78) [C₂H₃NMe₂⁺], 58 (66) [CH₂NMe₂⁺].

Elementaranalyse Berechnet: C 70.53 H 13.50 N 16.45

Gemessen: C 70.3 H 13.7 N 16.5

6.11 Darstellung von Koordinationsverbindungen mit *cis*-TMCDA (**158**) und Übergangsmetallen

6.11.1 Darstellung von $[\text{CoCl}_2(\textit{cis}\text{-TMCDA})]$ (**217**)

**158****217** $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2$ $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CoN}_2$

170.30 g/mol

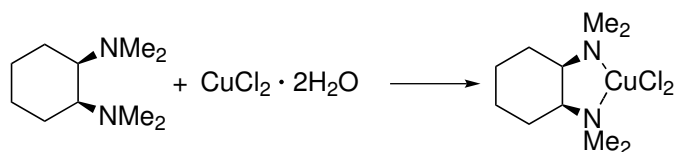
300.13 g/mol

Unter Argon wurden 90 mg (0.694 mmol) CoCl_2 (wasserfrei) in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 104 mg (0.610 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) zugegeben. Zu der klaren blauen Lösung wurde anschließend Toluol gegeben. Nach 6 Wochen konnte die Verbindung $[\text{CoCl}_2(\textit{cis}\text{-TMCDA})]$ (**217**) in Form eines großen blauen Kristalls mit 20 mg (66.6 μmol , 11% Ausbeute) erhalten werden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **217** ist in Kapitel 4.2.2 zu finden.

Elementaranalyse Berechnet: C 40.02 H 7.39 N 9.33

 Gemessen: C 39.5 H 7.4 N 9.1

Schmelzpunkt 152 °C

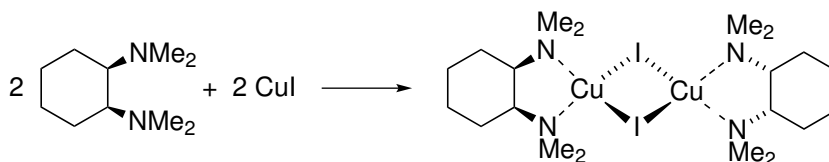
6.11.2 Darstellung von $[\text{CuCl}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**218**)**158** $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2$

170.30 g/mol

218 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CuN}_2$

304.75 g/mol

120 mg (0.70 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 120 mg (0.70 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) zugegeben. Die entstandene grüne Lösung wurde mit Toluol überschichtet, woraufhin nach 13 d grüne Kristalle der Verbindung **218** erhalten wurden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Kapitel 4.2.2 zu finden.

6.11.3 Darstellung von $[\text{CuI}(\text{cis-TMCDA})]_2$ (**219**)**158** $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2$

170.30 g/mol

219 $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{I}_2\text{N}_4$

508.68 g/mol

Unter Argon wurden 98 mg (0.51 mmol) CuI in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 141 mg (0.83 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) zugegeben, woraufhin eine klare, hellblaue Lösung entstand. Nach einem Tag konnte $[\text{CuI}(\text{cis-TMCDA})]_2$ (**219**) als farblose Kristalle erhalten werden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **219** ist in Kapitel 4.2.2 zu finden.

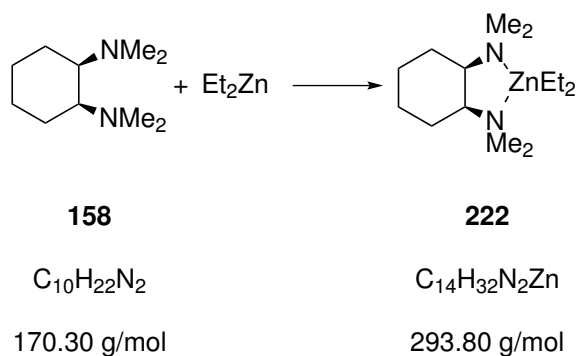
50 mg (0.13 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**178**) wurden in 5 mL Acetonitril suspendiert, 221 mg (1.30 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) dazugegeben und das Gemisch 5 h gerührt. Nachdem die Lösung 21 d bei Raumtemperatur offen stehen gelassen wurde, wurden orange Kristalle der Verbindung **221** mit 12.3 mg (0.035 mmol, 27 % Ausbeute) rein erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist in Kapitel 4.2.2 zu finden.

Elementaranalyse Berechnet: C 34.55 H 6.38 N 8.07

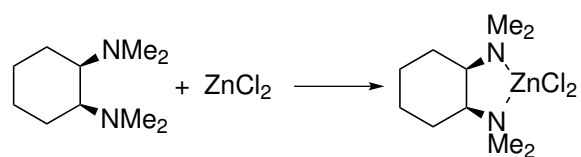
 Gemessen: C 34.7 H 6.0 N 7.8

Schmelzpunkt 211 °C

6.11.6 Darstellung von [ZnEt₂(*cis*-TMCDA)] (**222**)



Unter Argon wurden 0.52 mL (0.52 mmol) Diethylzink (1M Lösung in Hexan) in 2 mL Pentan gelöst und anschließend bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 89 mg (0.52 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert woraufhin Kristalle der Verbindung [ZnEt₂(*cis*-TMCDA)] (**222**) erhalten wurden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von **222** ist in Kapitel 4.2.2 zu finden.^[167]

6.11.7 Darstellung von $[\text{ZnCl}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**223**)**158** $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2$

170.30 g/mol

223 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Zn}$

306.58 g/mol

54 mg (0.40 mmol) ZnCl_2 wurden in 2 mL Aceton gelöst und daraufhin 68 mg (0.40 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) zugegeben. Nach Verdampfen des Lösungsmittels an der Luft wurde die Verbindung $[\text{ZnCl}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**223**) als farblose Kristalle mit 97 mg (0.32 mmol, 80 %) Ausbeute rein erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **223** ist in Kapitel 4.2.2 zu finden.

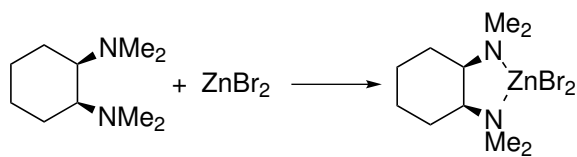
$^1\text{H-NMR}$ $\delta = 1.41\text{-}1.54$ (m, 2H; CH_2), $1.71\text{-}1.87$ (m, 4H; CH_2),
(400.1 MHz, CDCl_3) $2.01\text{-}2.13$ (m, 2H; CH_2), $2.65 + 2.67$ (s, 6H; NMe_2),
 $2.75\text{-}2.81$ (m, 2H; CHN).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 22.7, 23.0$ (CH_2), $45.6, 50.0$ (NMe_2), 65.1 (CHN).
(100.6 MHz, CDCl_3)

Elementaranalyse Berechnet: C 39.17 H 7.23 N 9.14

Gemessen: C 39.2 H 7.3 N 9.1

Schmelzpunkt 100 °C

6.11.8 Darstellung von $[\text{ZnBr}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**224**)**158****224** $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2$ $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Zn}$

170.30 g/mol

395.48 g/mol

51.9 mg (0.23 mmol) ZnBr_2 wurden in 2 mL Aceton gelöst und anschließend 41.6 mg (0.24 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde an Luft offen stehen gelassen, bis das Lösungsmittel verdampfte und 88.3 mg (0.22 mmol, 97 %) $[\text{ZnBr}_2(\text{cis-TMCDA})]$ (**224**) kristallin erhalten wurden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von **224** ist in Kapitel 4.2.2 zu finden.

$^1\text{H-NMR}$ $\delta = 1.41\text{-}1.56$ (m, 2H; CH_2), $1.71\text{-}1.87$ (m, 4H; CH_2),
(400.1 MHz, CDCl_3) $2.04\text{-}2.15$ (m, 2H; CH_2), $2.68, 2.68$ (s, 6H; NMe_2), $2.78\text{-}2.87$
(m, 2H; CHN).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 22.5, 22.8$ (CH_2), $46.0, 50.5$ (NMe_2), 65.0 (CHN).
(100.6 MHz, CDCl_3)

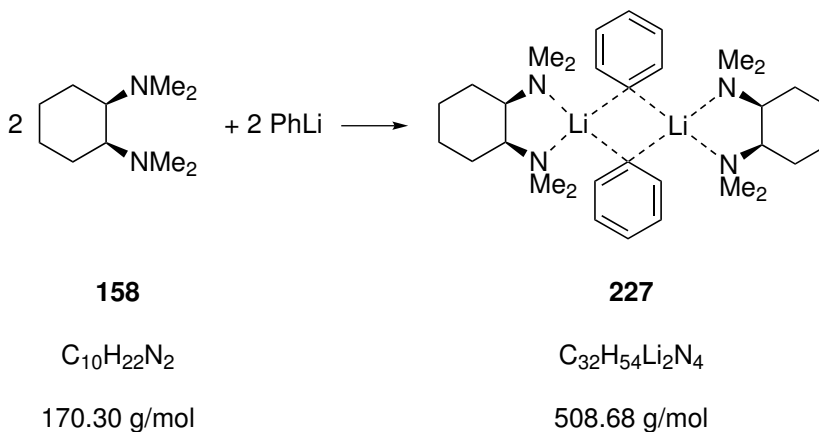
Elementaranalyse Berechnet: C 30.37 H 5.61 N 7.08

Gemessen: C 30.4 H 5.5 N 7.0

Schmelzpunkt 175°C

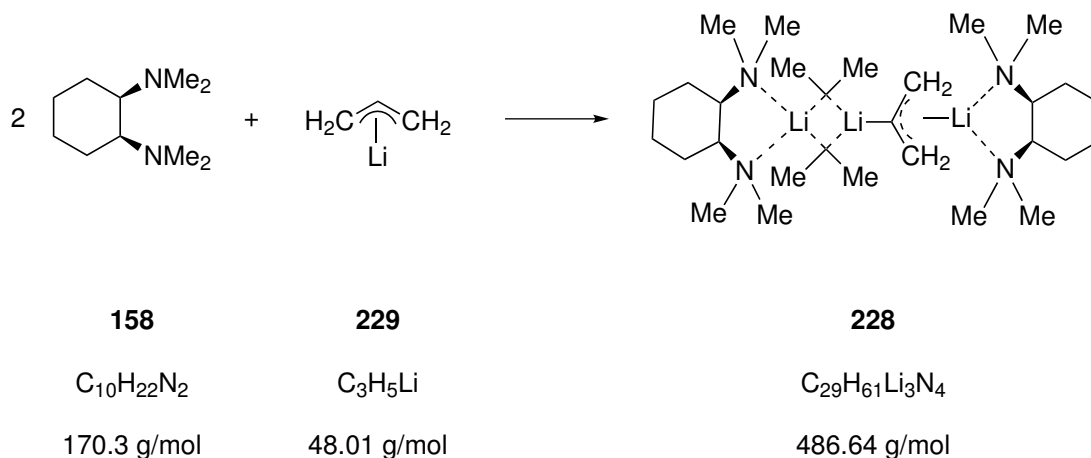
6.12 Darstellung von Koordinationsverbindungen mit zwei einfachen Lithiumalkylen sowie deren Vorstufen

6.12.1 Darstellung von $[\{(cis\text{-TMCDA})\text{Li}\}_2(\mu\text{-Ph})_2]$ (**227**)



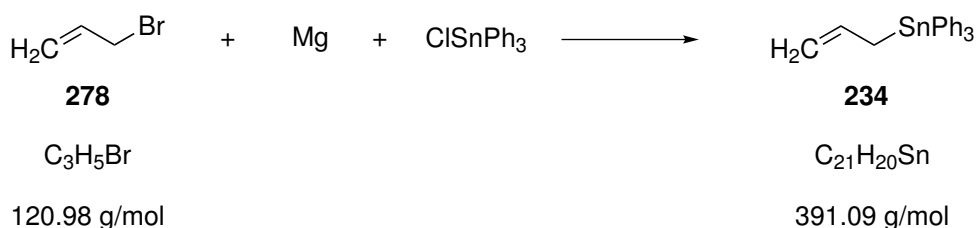
Unter Argon wurden 63 mg (0.370 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) in Pentan gelöst und bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 0.21 mL (0.378 mmol) Phenyllithium (1.8 M Lösung in Dibutylether) zugegeben. Die klare Lösung wurde bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, woraufhin nach 2 Monaten Kristalle von $[\{(cis\text{-TMCDA})\text{Li}\}_2(\mu\text{-Ph})_2]$ (**227**) erhalten wurden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **227** ist in Kapitel 4.2.3 zu finden.

6.12.2 Darstellung der Verbindung $[(cis\text{-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(cis\text{-TMCDA})]$ (**228**)



Unter Argon wurden 75 mg (0.44 mmol) *cis*-TMCDa (**158**) in 2 mL Pentan gelöst und auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden 0.63 mL einer Suspension aus *iso*-Propyllithium und Allyllithium (**229**) in Pentan (eine ursprünglich 0.7 M *i*-PrLi-Lösung in Pentan, die zum Teil weiter zu Allyllithium reagiert hatte) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, woraufhin sich Kristalle der Verbindung $[(\textit{cis}\text{-TMCDa})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})_2\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Li}(\textit{cis}\text{-TMCDa})]$ (**228**) bildeten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **228** ist in Kapitel 4.2.3 zu finden.

6.12.3 Synthese von Allyltriphenylstannan (**234**)



Unter Argon wurden zu einer Lösung aus 6.10 g (251 mmol) Magnesiumspänen (251 mmol) in 80 mL Tetrahydrofuran 2.0 mL (23.1 mmol) Allylbromid (**278**) (23.1 mmol) gegeben. Unter Rückfluss wurde anschließend innerhalb von 2 h eine Lösung aus 24.0 g Triphenylzinnchlorid (63 mmol) und 8.4 mL (98 mmol) Allylbromid zugegeben. Es wurde 14 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend eine Lösung aus 13.0 g Ammoniumchlorid in 50 mL Wasser zugegeben und dann filtriert. Aus der daraus resultierenden Lösung verdampfte das Lösungsmittel bei Raumtemperatur und ergab das gewünschte Produkt **234** als blassgelbe Kristalle mit guter Ausbeute (21.3 g, 54.7 mmol, 87 %).^[209] Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung ist in Kapitel 4.4.2 zu finden.

$^1\text{H-NMR}$ $\delta = 2.53$ [d, $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H}^{117/119}\text{Sn}} = 72 \text{ Hz}$, 2H; SnCH₂CHCH₂], 4.81-4.92 [m, 1H; SnCH₂CHCH₂*cis*], 4.98-5.12 [m, 1H; SnCH₂CHCH₂*trans*], 6.15 [ddt, $^3J_{\text{HH} \textit{trans}} = 20 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH} \textit{cis}} = 8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$, 1H; SnCH₂CHCH₂], 7.34-7.70 (m, 15H; CH arom.)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 17.9$ (SnCH₂CHCH₂), 112.5 (SnCH₂CHCH₂), 128.6 ($^3J_{\text{C}^{117/119}\text{Sn}} = 48.3 \text{ Hz}$; C_m), 129.2 ($^4J_{\text{C}^{117/119}\text{Sn}} = 11.3 \text{ Hz}$; C_p), 136.0 (SnCH₂CHCH₂), 137.2 ($^2J_{\text{C}^{117/119}\text{Sn}} = 34.7 \text{ Hz}$; C_o), 138.5 (C_q).

$^{119}\text{Sn-NMR}$	$\delta = -122.0.$
	(111.9 MHz, CDCl_3)
Elementaranalyse	Gemessen: C 64.49 H 5.15
	Berechnet: C 64.4 H 5.3
Schmelzpunkt	76 °C

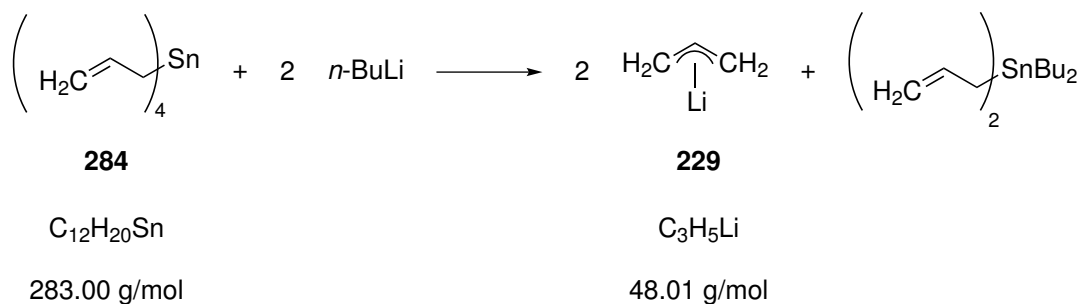
6.12.4 Synthese von Allyllithium (229)

Synthese ausgehend von Allyltriphenylstannan (234)



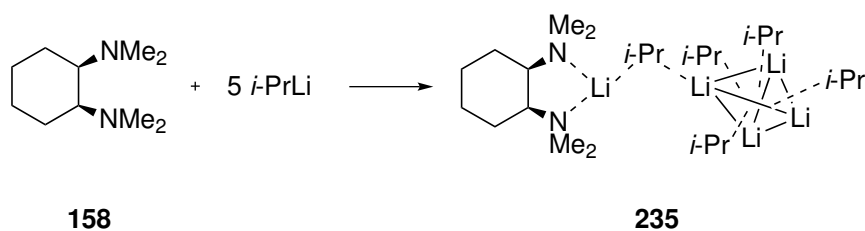
Unter Argon wurden zu einer Lösung aus 5.36 g (13.8 mmol) Allyltriphenylstannan (**234**) (13.8 mmol) in 20 mL Diethylether 6.9 mL (25.7 mmol) Phenyllithium (1.8 M Lösung in Dibutylether) gegeben. Das entstandene Tetraphenylstannan wurde abfiltriert und eine farblose Lösung mit Allyllithium (**229**) erhalten. Durch Titration mit Diphenylessigsäure wurde eine Konzentration von 0.384 mol/L bestimmt.^[209]

Synthese ausgehend von Tetraallylstannan (284)



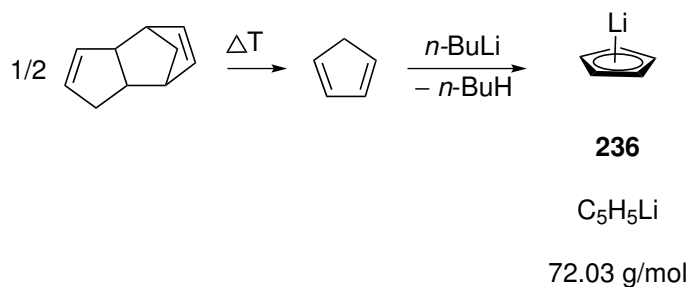
Unter Argon wurden 1.7 mL (7.08 mmol) Tetraallylstannan (**284**) in 22 mL Pentan gelöst und anschließend bei Raumtemperatur 9 mL (14.4 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene weiße Feststoff Allyllithium (**229**) anschließend über eine Fritte filtriert und mit 5 mL Pentan gewaschen.^[209]

6.12.5 Darstellung von $[(\text{cis-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})(i\text{-PrLi})_4]$ (**235**)



Unter Argon wurde zu 340 mg (2.52 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) bei -75°C 3 mL (2.10 mmol) *iso*-Propyllithium (0.7 M Lösung in Pentan) gegeben und das Reaktionsgemisch bei -78°C gelagert, woraufhin nach 5 d Kristalle der Verbindung $[(\text{cis-TMCDA})\text{Li}(\mu\text{-}i\text{-Pr})(i\text{-PrLi})_4]$ (**235**) erhalten wurden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung **235** ist in Kapitel 4.2.3 zu finden.

6.12.6 Synthese von Cyclopentadienyllithium (**236**)



Unter Argon wurden zunächst 3 mL (3.04 g, 23.0 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien in 50 mL Diethylether gelöst und dann bei Raumtemperatur 15 mL (37.5 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M Lösung in Hexan) zugegeben. Die Lösung kochte auf, woraufhin ein weißer Feststoff gebildet und weitere 1.5 h gerührt wurde. Das Lösungsmittel wurde entfernt und die reine Verbindung Cyclopentadienyllithium (**236**) als weißer Feststoff erhalten.^[181]

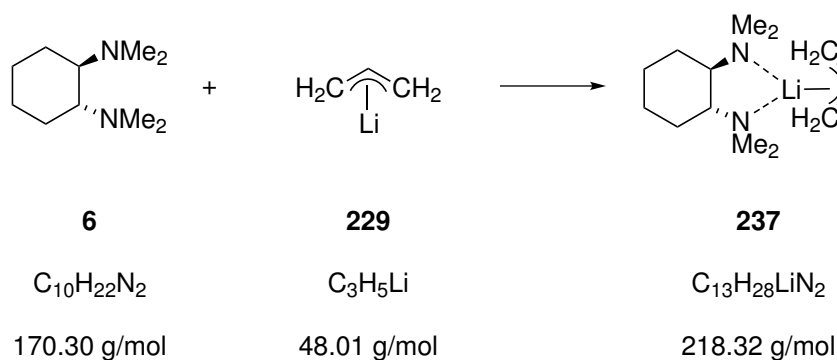
$^1\text{H-NMR}$ $\delta = 5.67$ (s, 5H; C_5H_5).

(300.1 MHz, d-THF)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 103.6$ (C_5H_5).

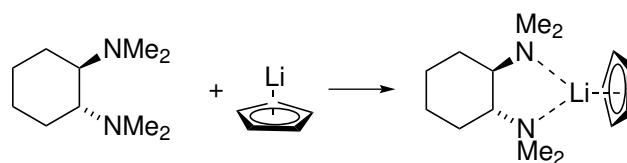
(75.5 MHz, d-THF)

6.12.7 Darstellung von $[\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)\{(R,R)\text{-TMCD}\}]$ (**237**)



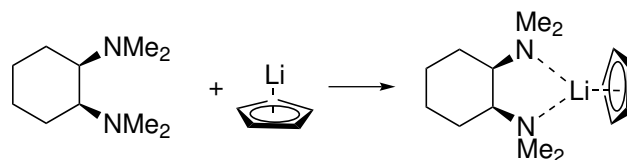
Unter Argon wurden 2.29 mL (0.88 mmol) Allyllithium (**229**) (0.384 M Lösung in Diethylether) zu 1 mL Pentan gegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand erneut in 2 mL Pentan suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 150 mg (0.88 mmol) (*R,R*)-TMCD (**6**) unter Rühren zugegeben. Die klare Lösung wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt woraufhin Kristalle der Verbindung **237** erhalten wurden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **237** ist in Kapitel 4.2.3 zu finden.

6.12.8 Darstellung von [LiCp{(R,R)-TMCDA}] (238)



6	236	238
$C_{10}H_{22}N_2$	C_5H_5Li	$C_{15}H_{27}LiN_2$
170.30 g/mol	72.03 g/mol	242.33 g/mol

Unter Argon wurden 22 mg (0.31 mmol) Cyclopentadienyllithium (**236**) in 0.7 mL Pentan gelöst und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 48 mg (28 mmol) (*R,R*)-TMCDA (**6**) zugegeben. Nach Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Verbindung [LiCp{(R,R)-TMCDA}] (**238**) als farblose Kristalle erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **238** ist in Kapitel 4.2.3 zu finden.^[180]

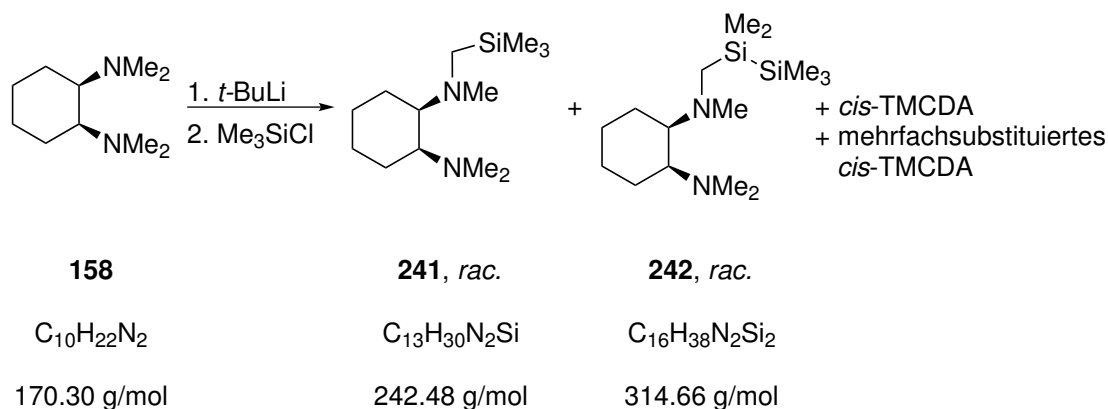
6.12.9 Darstellung von [LiCp(*cis*-TMCDA)] (239)

158	236	239
$C_{10}H_{22}N_2$	C_5H_5Li	$C_{15}H_{27}LiN_2$
170.30 g/mol	72.03 g/mol	242.33 g/mol

Unter Argon wurden 12 mg (0.17 mmol) Cyclopentadienyllithium (**236**) in 0.5 mL Pentan gelöst, 65 mg (0.38 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) zugegeben und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Verbindung [LiCp(*cis*-TMCDA)] (**239**) als farblose Kristalle erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **239** ist in Kapitel 4.2.3 zu finden.

6.13 Synthese von *cis*-TMCDA-Derivaten

6.13.1 Darstellung von TMS-*cis*-TMCDA (*rac.*) (241)



Unter Argon wurde zu einer Lösung aus 500 mg (2.94 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) in 10 mL Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.55 mL (2.9 mmol) *tert*-Butyllithium (1.9 M Lösung in Pentan) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend gerührt, bis eine klare, gelbe Lösung entstanden war. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden anschließend 0.75 mL (5.8 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben und erneut das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Mit Natronlauge (2 M Lösung) wurde der ein pH-Wert von 11 eingestellt, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit 2 x 20 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Mittels Kugelrohrdestillation ($65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.2 mbar) konnte das monosilylierte Produkt TMS-*cis*-TMCDA (*rac.*) (**241**) mit 197 mg (0.81 mmol, 28 %) Ausbeute rein erhalten werden. Bei höheren Temperaturen (über $140\text{ }^{\circ}\text{C}$) konnten das disilylierte Produkt sowie mehrfachsilylierte Produkte erhalten werden (Die Zuordnung erfolgte mittels GC-MS Analytik, Verbindung **242** konnte auch mittels NMR-Spektrum nachgewiesen werden).^[167]

TMS-*cis*-TMCDA (*rac.*) (241)

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆) δ = 0.03 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.21-1.96 (m, 9H; CH₂), 2.07-2.38 (m, 3H; CH₂ + CHN), 2.25 (s, 3H; NCH₃), 2.34 [s, 6H;(NCH₃)₂].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = -0.82$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 22.4, 24.7, 25.8, 28.3 (CH_2),
(100.6 MHz, C_6D_6) 43.4 (NCH_3), 44.5 [NCH_3]₂, 47.3 (NCH_2Si), 64.0, 69.0
(CHN).

$^{29}\text{Si-NMR}$ $\delta = 1.02$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$].
(57.48 MHz, CDCl_3)

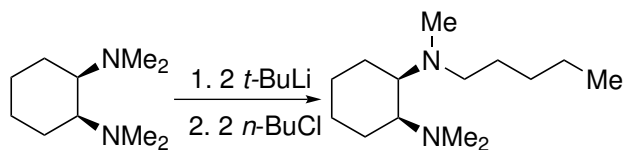
GC-MS $t_R = 5.35$ min [50 °C (1 min) - 40 °C/min -
300 °C (5 min)]; m/z (%): 242 (5) [M^+], 227 (9)
[$M^+ - \text{Me}$], 196 (9) [$\text{C}_6\text{H}_8\text{NHNCH}_2\text{SiMe}_3^+$], 182
(25) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$], 169 (50) [$M^+ - \text{SiMe}_3$],
156 (66) [$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$], 124 (100)
[$\text{C}_6\text{H}_8\text{NHNMe}^+$], 84 (45) [$\text{C}_3\text{H}_4\text{NMe}_2^+$], 73 (54)
[SiMe_3^+], 58 (64) [$\text{CH}_2\text{NMe}_2^+$].

Elementaranalyse Berechnet: C 64.39 H 12.47 N 11.55

Gemessen: C 64.3 H 12.7 N 11.6

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum der Verbindung 242}$

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 0.0, 0.2$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 1.4 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.6 (SiCH_2Si),
(100.6 MHz, C_6D_6) 22.2, 24.4, 25.7, 28.1 (CH_2), 43.2 (NCH_3), 44.5 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$],
48.1 (NCH_2Si), 64.0, 68.7 (CHN).

6.13.2 Synthese von *cis*-PTMCDA (*rac.*) (245)**158**C₁₀H₂₂N₂

170.30 g/mol

245, *rac.*C₁₄H₃₀N₂

226.40 g/mol

Unter Argon wurden 3.00 g (17.6 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) in 20 mL Pentan gelöst und anschließend bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 18.5 mL *t*-BuLi (35.2 mmol, 1.9 M Lösung in Pentan) zugegeben. Die gelbe Suspension wurde unter Rühren aufgetaut und insgesamt 7 h gerührt. Anschließend wurden bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3.7 mL (35 mmol) *n*-BuCl zugegeben und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Mit 20 mL 2 M Natronlauge wurde der pH-Wert auf 11 gebracht, die organische Phase abgetrennt und die wässrige mit 3 x 20 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über Natriumsulfat, Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt *cis*-PTMCDA (*rac.*) (**245**) mittels Kulgelrohrdestillation ($135\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10^{-3} bar) mit 1.93 g (8.5 mmol, 47 %) Ausbeute rein erhalten werden.

¹H-NMR $\delta = 0.86$ (t, 3H; NC₄H₈CH₃), 1.13-1.91 (m, 14H; CH₂), (300.1 MHz, CDCl₃) 2.23-2.33 (m, 1H; CHN), 2.26 (s, 3H; NMe), 2.31 (s, 6H; NMe₂), 2.33-2.48 (m 2H; NCH₂C₄H₉ + CHN), 2.52-2.63 (m, 1H; NCH₂C₄H₉). ¹³C-NMR(CDCl₃)

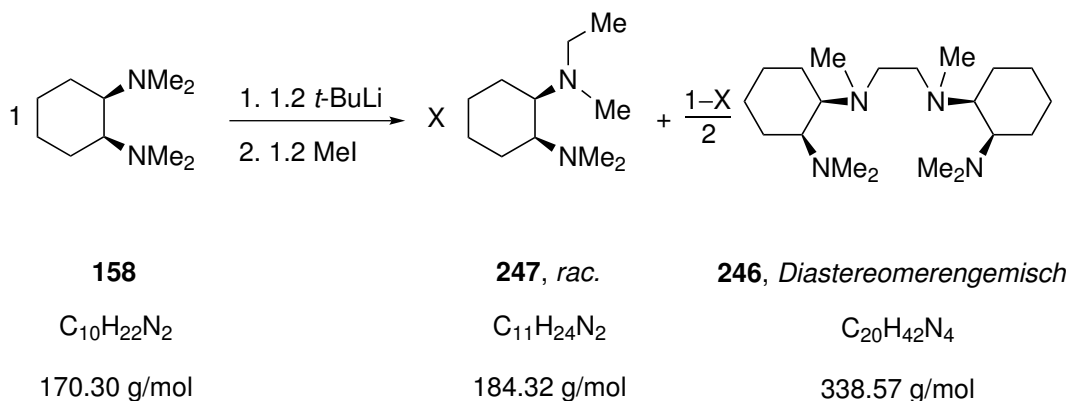
{¹H}¹³C-NMR $\delta = 14.3$ (NC₄H₈CH₃), 22.9 (CH₂), 23.0 (CH₂), 24.4 (CH₂), 26.1 (CH₂), 26.3 (CH₂), 27.5 (CH₂), 29.9 (CH₂), 39.7 (NCH₃), 44.6 [N(CH₃)₂], 55.3 (NCH₂C₄H₉), 64.1 (CHN), 64.7 (CHN).

GC-MS $t_R = 5.61 \text{ min}$ [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 226 (55) [M^+], 140 (90) [$M^+ - \text{Me} - \text{Penty}$], 124 (72) [$\text{C}_6\text{H}_8\text{NHNMe}^+$], 112 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NHMe}^+$], 98 (41) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}_2^+$], 84 (81) [$\text{C}_3\text{H}_4\text{NMe}_2^+$], 71 (78) [$\text{C}_2\text{H}_3\text{NMe}_2^+$], 58 (82) [$(\text{CH}_2)\text{NMe}_2^+$].

Elementaranalyse Berechnet: C 74.27 H 13.36 N 12.37

Gemessen: C 74.3 H 13.4 N 12.4

6.13.3 Synthese von *cis*-ETMCDA (*rac.*) (247) und Bis-*cis*-TMCDA (*Diastereomere*ngemisch) (246)



Unter Argon wurden zu einer Lösung aus 2.07 g (12.2 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) in 10 mL Pentan bei -49°C 8 mL (15.2 mmol) *tert*-Butyllithium (1.9 M Lösung in Pentan) gegeben und dann das Reaktionsgemisch langsam mit dem Kühlbad auf Raumtemperatur aufgetaut, bis der Feststoff nach 2.5 h gelöst war. Bei -51°C wurden 0.90 mL (2.05 g, 14.4 mmol) Methyljodid zugegeben, woraufhin sich ein weißer Feststoff bildete. Es wurde 1 h 40 min bei Raumtemperatur gerührt, dann der pH-Wert mit Ammoniak (circa 15 mL) auf 12 eingestellt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 15 mL) extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat, Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wurde zunächst bei 105°C *cis*-ETMCDA (*rac.*) (**247**) und *cis*-TMCDA (**158**) mittels Kugelrohrdestillation (10^{-1} mbar) abgetrennt und anschließend reines Bis-*cis*-TMCDA

(*Diastereomeren*gemisch) (**246**) bei 194 °C mit 15 % Ausbeute (310 mg, 0.92 mmol) erhalten.

Bis-*cis*-TMCDA (*Diastereomeren*gemisch) (**246**)

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) δ = 1.26-1.38, 1.41-1.57, 1.60-1.77, 1.80-1.93 (m, 4H; CH₂), 2.31 (s, 6H; NCH₃), 2.32 [s, 12H; N(CH₃)₂], 2.47-2.60 (m, 4H; CHN), 2.77-2.93 (m, 4H; NCH₂).

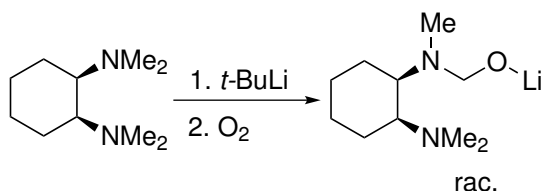
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ = 23.2, 24.1, 26.4, 27.2 (CH₂), 40.6 (NCH₃), 44.6 [N(CH₃)₂], 52.8 (NCH₂), 64.1 (CHN).

GC-MS t_R = 7.73 min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 58 (89) [CH₂NMe₂⁺], 72 (50) [C₂H₄NMe₂⁺], 84 (63) [C₃H₄NMe₂⁺], 98 (28) [C₆H₁₀NH₂⁺], 110 (44) [C₆H₁₀NCH₂⁺], 126 (100) [C₆H₁₀NMe₂⁺], 157 (27) [C₆H₁₀NMe₂NMeH₂⁺], 169 (100) [1/2M⁺], 182 (85) [C₆H₁₀NMe₂NMeCH₂⁺], 336 (2) [M⁺ - 2H].

Elementaranalyse Berechnet: C 70.95 H 12.50 N 16.55

Gemessen: C 71.8 H 12.3 N 15.8

6.14 Darstellung von *N*-Lithiummethoxy-*N,N,N'*-trimethylcyclohexan-(*1R,2S*)-diamin (*rac.*) (248)

**158****248**C₁₀H₂₂N₂C₁₀H₂₁LiN₂O

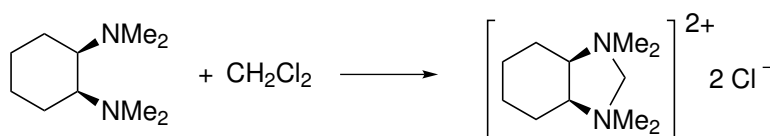
170.30 g/mol

192.23 g/mol

Unter Argon wurden 100 mg (0.59 mmol) (*R,R*)-TMCDA (**6**) in 1 mL Pentan gelöst. Bei $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 0.31 mL (0.59 mmol) *tert*-Butyllithium (1.9 M Lösung in Pentan) zugegeben und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut. Durch das Reaktionsgemisch wurde unter Kühlung ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) für wenige Sekunden Druckluft geleitet woraufhin sich bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ Kristalle der Verbindung *N*-Lithiummethoxy-*N,N,N'*-trimethylcyclohexan-(*1R,2S*)-diamin (*rac.*) (**248**) bildeten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **248** ist in Kapitel 4.2.5 zu finden.

6.15 Synthese von Ringschlussprodukten von TMCDA und seinen Derivaten

6.15.1 Darstellung von [*cis*-CTMI]Cl₂ (**251**)

**158****251**C₁₀H₂₂N₂C₁₁H₂₄Cl₂N₂

170.30 g/mol

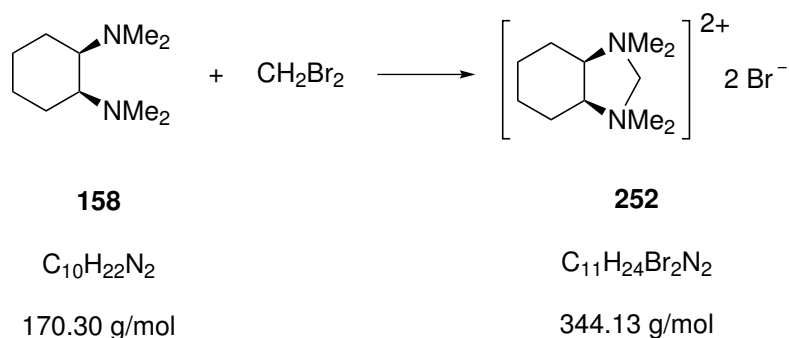
255.23 g/mol

313 mg (1.84 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) wurden in 3 mL Dichlormethan gelöst und das verschlossene Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Nach 7 d wurde das ent-

standene weiße Pulver filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt $[cis\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**251**) wurde mit 130 mg (0.50 mmol, 28 %) Ausbeute erhalten. Durch Überschichten des Reaktionsgemisches mit 6 mL Acetonitril wurden Kristalle der Verbindung $[cis\text{-CTMI}]\text{Cl}_2$ (**251**)· CH_2Cl_2 erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **251** ist in Kapitel 4.3.1 zu finden.^[125]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, D_2O)	$\delta = 1.54\text{-}1.61, 1.77\text{-}1.83$ (m, 2H; CH_2), 2.16-2.29 (m, 4H; CH_2), 3.48, 3.61 (s, 6H; NCH_3), 4.66-4.73 (m, 2H; CHN), 5.45, 5.58 (AB-System, $^2J_{AB} = 12$ Hz, 1H; NCH_2N).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, D_2O)	$\delta = 20.1, 22.1$ (CH_2), 51.8, 57.3 (NCH_3), 72.6 (CHN), 88.0 (NCH_2N).
ESI-MS	m/z (%): 183 (6) [$\text{CTMI}^{2+} - \text{H}^+$], 169 (10) [$\text{CTMI}^{2+} - \text{CH}_3$], 126 (20) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NMe}_2^+$], 112 (66) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHCH}_3^+$], 92 (100) [M^{2+}].
Schmelzpunkt	148 °C (Zersetzung)

6.15.2 Darstellung von $[cis\text{-CTMI}]\text{Br}_2$ (**252**)

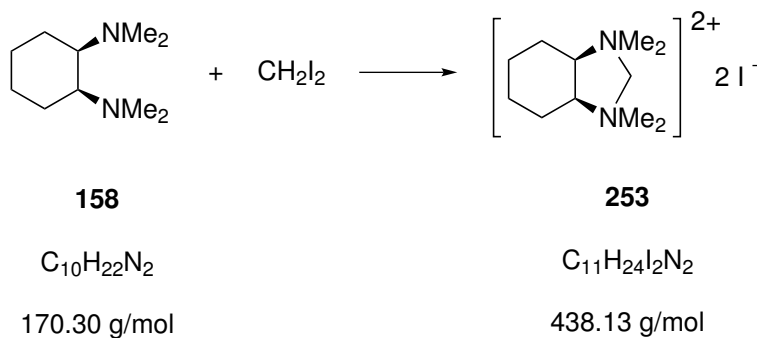


98.8 mg (0.58 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) wurden in 1 mL Dibrommethan gelöst und das Reaktionsgemisch anschließend mit 2 mL Acetonitril überschichtet. Das geschlossene Gefäß wurde 5 d bei Raumtemperatur gelagert. Die erhaltenen Kristalle der Verbindung $[cis\text{-CTMI}]\text{Br}_2$ (**252**), welche ein Äquivalent Wasser enthielten wurden filtriert, mit Diethylether gewaschen und mit 175 mg (0.48 mmol, 83 %) Ausbeute rein erhalten. Die

Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **252** ist in Kapitel 4.3.1 zu finden.

¹H-NMR (400.1 MHz, D ₂ O)	Identisch mit dem Spektrum der Verbindung [cis-CTMI]Cl ₂ (251).
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, D ₂ O)	Identisch mit dem Spektrum der Verbindung [cis-CTMI]Cl ₂ (251).
ESI-MS	m/z (%): 263 (6) {[cis-CTMI]Br} ⁺ , 112 (100) [C ₆ H ₁₁ NHCH ₃] ⁺ , 92 (43) [cis-CTMI] ²⁺ .
Elementaranalyse von 252 · H₂O	Berechnet: C 36.46 H 7.24 N 7.74 Gemessen: C 36.4 H 7.1 N 7.7
Schmelzpunkt	165 °C (Zersetzung)

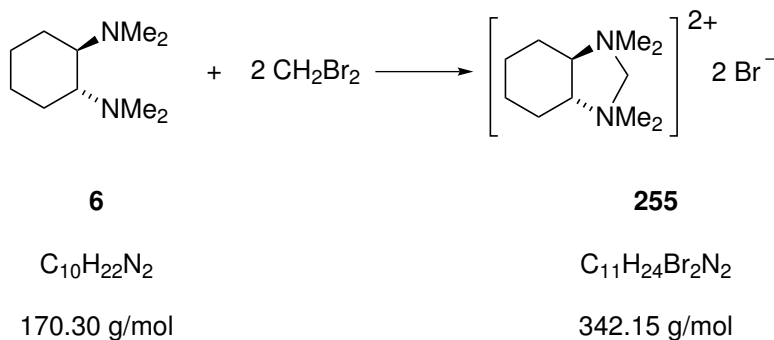
6.15.3 Darstellung von [cis-CTMI]I₂ (**253**)



100 mg (0.59 mmol) *cis*-TMCDA (**158**) wurden in 1 mL Diiodmethan gelöst, das Reaktionsgemisch mit 2 mL Acetonitril überschichtet und erst eine Woche im Kühlschrank und anschließend eine Woche bei –18° gelagert. Die Verbindung [cis-CTMI]I₂ (**253**) mit 1.75 Äquivalenten Diiodmethan wurde durch Filtrieren, Waschen mit Diethylether und Trocknen mit 329 mg (0.36 mmol, 62 %) Ausbeute rein erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **253** ist in Kapitel 4.3.1 zu finden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, D_2O)	$\delta = 1.17\text{-}1.40, 1.61\text{-}1.83, 1.88\text{-}2.10, 2.27\text{-}2.49$ (m, 2H; CH_2), 3.31, 3.43 (s, 6H; NCH_3), 4.05-4.27 (m, 2H; CHN), 5.27-5.5 (b, 2H; NCH_2N).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, D_2O)	$\delta = 22.0, 23.6$ (CH_2), 49.5, 53.7 (NCH_3), 73.5 (CHN), 90.4 (NCH_2N).
ESI-MS	m/z (%): 183 (10) [$\text{CTMI}^{2+} - \text{H}^+$], 153 (10) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3^+$], 126 (20) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NMe}_2^+$], 92 (100) [CTMI^{2+}].
Elementaranalyse von $254 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Berechnet: C 45.36 H 9.69 N 9.62 Gemessen: C 45.5 H 9.6 N 9.5
Schmelzpunkt	178 °C
Spezifischer Drehwert	$[\alpha]_D^{22} = -20.92 \frac{\text{°}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$ (H_2O , 19.1 mg/ml)

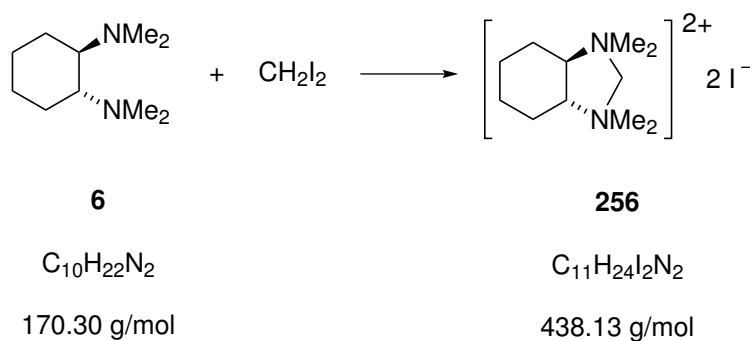
6.15.5 Darstellung von $[(R,R)\text{-CTMI}]\text{Br}_2$ (**255**)



1.00 g (5.87 mmol) (R,R) -TMCD (**6**) wurden in 10 mL Dibrommethan gelöst, mit 20 mL Acetonitril überschichtet und abgedeckt stehen gelassen. Nach 6 d wurde Verbindung **255**· CH_2Br_2 als farblose Kristalle mit 2.725 mg (5.30 mmol, 90 %) Ausbeute rein erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, D_2O)	δ = Identisch mit dem Spektrum der Verbindung [(<i>R,R</i>)-CTMI] Cl_2 (254).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, D_2O)	δ = Identisch mit dem Spektrum der Verbindung [(<i>R,R</i>)-CTMI] Cl_2 (254).
ESI-MS	m/z (%): 183 (48) [$\text{CTMI}^{2+} - \text{H}^+$], 153 (10) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NCH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3^+$], 126 (20) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NMe}_2^+$], 92 (100) [CTMI^{2+}].
Elementaranalyse von $256 \cdot \text{CH}_2\text{Br}_2$	Berechnet: C 27.83 H 5.06 N 5.41 Gemessen: C 28.2 H 5.0 N 5.4
Schmelzpunkt	201 °C (Zersetzung)
Spezifischer Drehwert	$[\alpha]_D^{22} = -12.4 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$ (H_2O , 10.6 mg/mL)

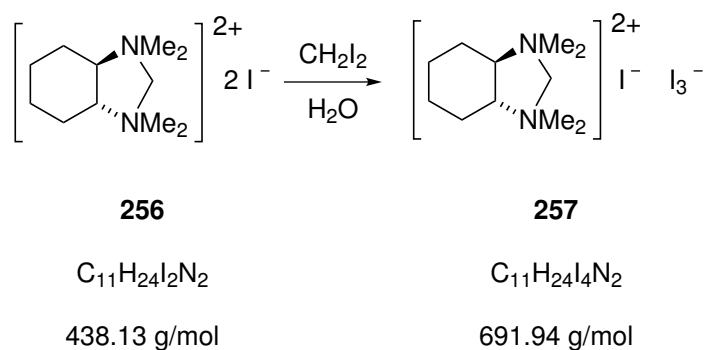
6.15.6 Darstellung von [(*R,R*)-CTMI] I_2 (**256**)



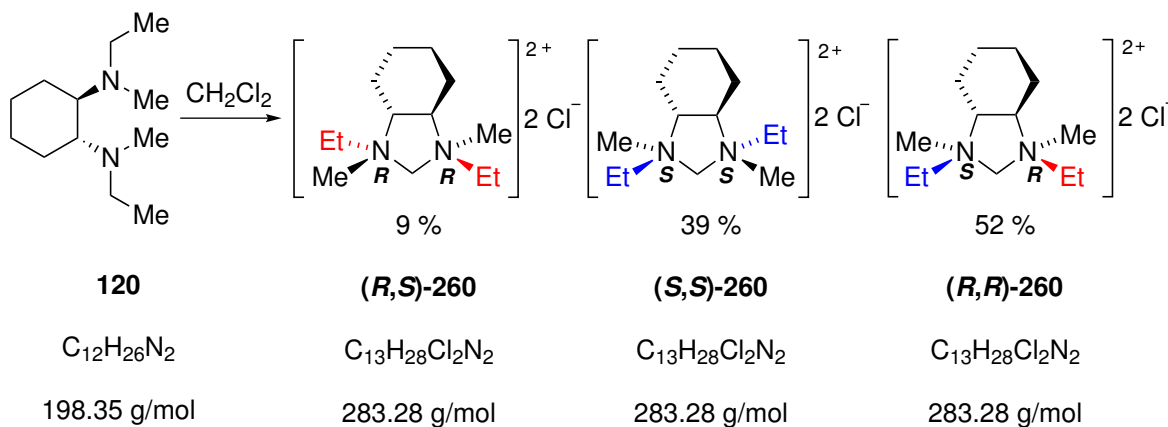
119 mg (0.70 mmol) (*R,R*)-TMCD (**6**) wurden in 1 mL Diiodmethan gelöst und das verschlossene Reaktionsgemisch zwei Tage gerührt. Durch Filtrieren und Waschen mit Diethylether sowie Trocknen im Hochvakuum konnte das Produkt [(*R,R*)-CTMI] I_2 (**256**)· CH_2I_2 als cremefarbenes Pulver mit 314 mg (0.44 mmol, 64 %) Ausbeute erhalten werden. Kristalle der Verbindung **256** mit einem Äquivalent Diiodmethan wurden durch Überschichten des Reaktionsgemisches mit 2 mL Acetonitril erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **256** ist in Kapitel 4.3.1 zu finden.^[125]

¹ H-NMR (300.1 MHz, D ₂ O)	δ = Identisch mit dem Spektrum der Verbindung [(R,R)-CTMI]Cl ₂ (254).
{ ¹ H} ¹³ C-NMR (75.5 MHz, D ₂ O)	δ = Identisch mit dem Spektrum der Verbindung [(R,R)-CTMI]Cl ₂ (254).
ESI-MS	m/z (%): 183 (12) [CTMI ²⁺ - H ⁺], 153 (10) [C ₆ H ₁₁ NMe ₂ ⁺], 127 (100) [C ₆ H ₁₁ NCH ₂ CH ₃ ⁺].
Elementaranalyse von 255 · CH ₂ I ₂	Berechnet: C 20.42 H 3.71 N 3.97 Gemessen: C 20.8 H 3.7 N 3.8
Schmelzpunkt	148 °C
Spezifischer Drehwert	[α] _D ²² = -8.6 $\frac{^{\circ}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$ (H ₂ O, 32.3 mg/mL)

6.15.7 Darstellung von [(R,R)-CTMI][I₃]I (**257**)



160 mg (0.23 mmol) [(R,R)-CTMI]I₂ (**256**) · CH₂I₂ wurden in 5 mL Wasser gelöst und verschlossen bei Raumtemperatur gelagert. Nach 50 d wurden lange purpurne Nadeln der Verbindung [(R,R)-CTMI][I₃]I (**257**) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **257** ist in Kapitel 4.3.1 zu finden.^[125]

6.15.10 Darstellung von [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**)

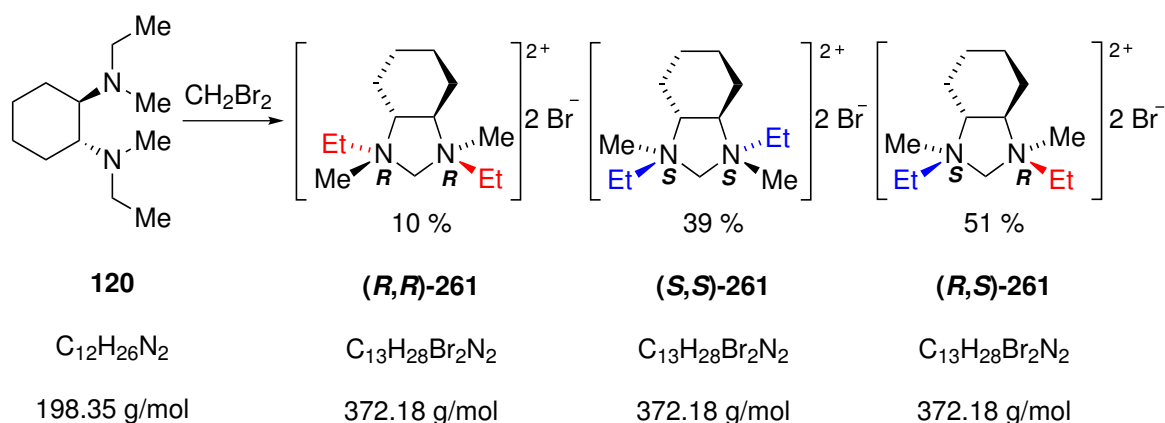
476 mg (2.40 mmol) (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) wurden in 5 mL Dichlormethan gelöst und mit 5 mL Acetonitril überschichtet. Dabei wurden sowohl lange Nadeln der Verbindung (*S,S*)-[(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**) als auch kubische Kristalle der Verbindung [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**), die alle drei Isomere enthielten, mit 51 mg (0.18 mmol, 8%) Ausbeute erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalysen beider Kristalle sind in Kapitel 4.3.2 zu finden.

Das genaue Isomerenverhältnis wurde über die Integrale der Methylgruppen im ¹H-NMR bestimmt, welche mit den Erkenntnissen aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse den Isomeren zugeordnet werden konnten (Kapitel 4.3.2). In Feststoff- und Kristallansatz war das Isomerenverhältnis identisch.^[125] Durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 5°C wurde das Isomerenverhältnis nicht signifikant verändert.

¹H-NMR (400.1 MHz, D ₂ O)	1.26-1.33 (m, 2H; CH ₂), 1.38-1.43 (m, 6H; CH ₂ CH ₃), 1.73-1.81, 1.96-1.98, 2.33-2.43 (m, 2H; CH ₂), 3.25 (s, 2.3H; (<i>S,S</i>)- 260 NCH ₃), 3.30, 3.36 (s, 1.6H; (<i>R,S</i>)- 260 NCH ₃), 3.35 (s, 0.5H; (<i>R,R</i>)- 260 NCH ₃), 3.55-3.85 (m, 4H; NCH ₂ CH ₃), 4.10-4.32 (m, 2H; NCH), 5.21-5.36 (AB-System, nicht auf- gelöst, 2H; NCH ₂ N).
---	---

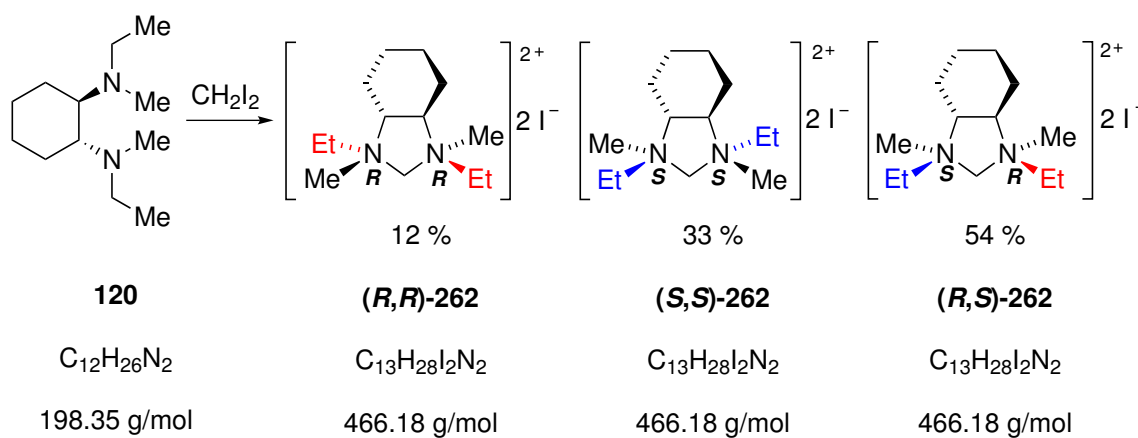
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, D ₂ O)	8.1, 9.2 (CH ₂ CH ₃), 22.6, 22.7, 22.9, 24.8, 25.0 (CH ₂), 45.4, 46.0, 50.2, 50.8 (NCH ₃), 57.2, 58.0, 63.6, 63.9 (NCH ₂ CH ₃), 73.3, 73.5, 75.9, 76.0 (CHN), 85.7, 87.5 (NCH ₂ N).
ESI-MS	m/z (%): 247 (100) [CDEDMI]Cl ⁺ , 127 (42) [(C ₆ H ₁₁)NMe ₂] ⁺ , 106 (85) [CDEDMI] ²⁺ .

6.15.11 Darstellung von [(*R,R*)-CDEDMI]Br₂ (**261**)



197 mg (0.99 mmol) (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) wurden in 1.5 mL Dibrommethan gelöst und mit 2 mL Acetonitril überschichtet. Es wurden lange Nadeln und kubische Kristalle der Verbindung [(*R,R*)-CDEDMI]Br₂ (**261**) als Isomerengemisch, welches laut Elementaranalyse 1.5 Äquivalente Wasser enthielt mit 228 mg (0.56 mmol, 56 %) Ausbeute erhalten. Das genaue Isomenverhältnis wurde über die Integrale der Methylgruppen im ¹H-NMR bestimmt. Da das NMR-Spektrum mit dem von [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**) identisch war, konnten die Signale auch ohne zusätzliche Informationen aus den Kristallstrukturen zugeordnet werden. In Feststoff- und Kristallansatz war das Isomenverhältnis identisch.^[125]

¹ H-NMR (400.1 MHz, D ₂ O)	Die Verschiebungen sind identisch mit dem Spektrum der Verbindung 260 . Das Isomerenverhältnis beträgt 51 % (<i>R,S</i>)- 261 , 39 % (<i>S,S</i>)- 261 und 10 % (<i>R,R</i>)- 261 .
{ ¹ H} ¹³ C-NMR (100.6 MHz, D ₂ O)	Identisch mit dem Spektrum der Verbindung [(<i>R,R</i>)-CDEDMI]Cl ₂ (260).
ESI-MS	m/z (%): 211 (8) [DEDMI ²⁺ – H ⁺], 183 (100) [DED-MCDA – CH ₃ ⁺], 127 (100) [(C ₆ H ₁₁)NMe ₂ ⁺], 106 (85) [CDEDMI ²⁺].
Elementaranalyse von 261 · 1.5 H ₂ O	Berechnet: C 39.09 H 7.83 N 7.02 Gemessen: C 39.0 H 7.6 N 6.9

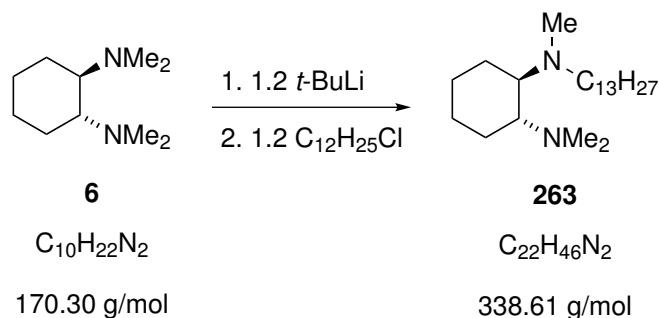
6.15.12 Darstellung von [(*R,R*)-CDEDMI]I₂ (**262**)

287 mg (1.45 mmol) (*R,R*)-DEDMCDA (**120**) wurden 12 d bei Raumtemperatur in 3 mL Dibrommethan gerührt. Der entstandene cremefarbene Feststoff wurde filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 408 mg (0.67 mmol, 88 %) [(*R,R*)-CDEDMI]I₂ (**262**) als Isomerengemisch erhalten. Durch Überschichten des Reaktionsgemisches mit Acetonitril konnten keine Kristalle erhalten werden.

Das genaue Isomerenverhältnis wurde über die Integrale der Methylgruppen im ^1H -NMR bestimmt. Da das NMR-Spektrum mit dem von [(*R,R*)-CDEDMI]Cl₂ (**260**) identisch war, konnten die Signale auch ohne zusätzliche Informationen aus den Kristallstrukturen zugeordnet werden.^[125]

^1H -NMR (400.1 MHz, D ₂ O)	Die Verschiebungen sind identisch mit dem Spektrum der Verbindung 260 . Das Isomerenverhältnis beträgt 55 % (<i>R,S</i>)- 262 , 33 % (<i>S,S</i>)- 262 und 10 % (<i>R,R</i>)- 262 .
{ ^1H } ^{13}C -NMR (100.6 MHz, D ₂ O)	Identisch mit dem Spektrum der Verbindung [(<i>R,R</i>)-CDEDMI]Cl ₂ (260).
ESI-MS	<i>m/z</i> (%): 399 (100) [(CDEDMI)] ⁺ , 183 (45) [DEDMCDA – CH ₃ ⁺], 106 (57) [CDEDMI ²⁺].

6.15.13 Synthese von (*R,R*)-TrisTMCDA (**263**)



Unter Argon wurden 2.07 g (12.2 mmol) (*R,R*)-TMCDA (**6**) in 50 mL Pentan gelöst und bei –70 °C 8 mL (15.2 mmol) *tert*-Butyllithium (1.9 M Lösung in Pentan) zugegeben. Die gelbe Suspension wurde unter Rühren im Kältebad aufgetaut und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der entstandenen klaren gelben Lösung wurden bei –55 °C 2.6 mL (15.2 mmol) 1-Dodecylchlorid gegeben und das Reaktionsgemisch im Kältebad langsam aufgetaut. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der pH-Wert der Lösung mit 20 mL Natronlauge (2 M Lösung) auf pH 11 eingestellt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige mit 3 x 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und durch Ku-

gelrohrdestillation zunächst überschüssiges 1-Doedcylchlorid abgetrennt bevor die reine Verbindung (*R,R*)-TrisTMEDA (**263**) bei 154 °C ($1.8 \cdot 10^{-1}$ mbar) mit 2.04 g (6.02 mmol, 50 %) Ausbeute rein erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{\text{HH}}=6.0$ Hz, 3H; $\text{NC}_{12}\text{H}_{24}\text{CH}_3$), 1.01-1.18 (400.1 MHz, CDCl_3) (m, 4H; CH_2), 1.20-1.33 (m, 20H; CH_2), 1.37-1.50 (m, 2H; CH_2), 1.65-1.84 (m, 4H; CH_2), 2.18 (s, 3H; NCH_3), 2.29 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.36-2.50 (m, 4H; $\text{CHN} + \text{NCH}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$).

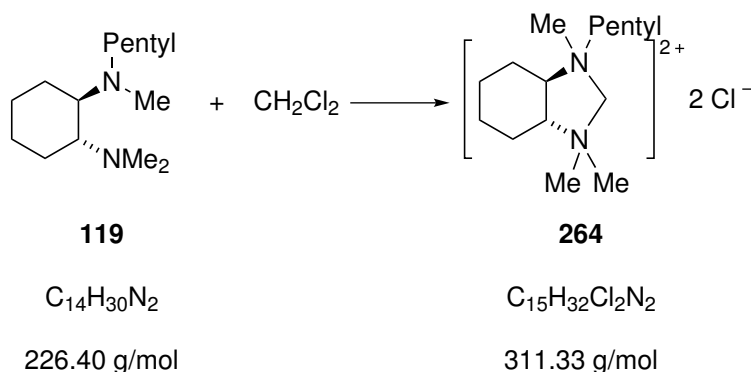
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ $\delta = 14.3$ ($\text{NC}_{12}\text{H}_{24}\text{CH}_3$), 22.8, 24.0, 24.7, 25.9, 27.9, (125.8 MHz, CDCl_3) 28.6, 29.5, 29.8, 29.8, 29.9, 32.1 (CH_2), 36.3 (NCH_3), 40.5 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 55.0 ($\text{NCH}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 62.6, 63.8 (CHN).

GC-MS $t_R = 7.74$ min [50 °C (1 min) - 40 °C/min - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 339 (67) [$M^+ + \text{H}$], 252 (80) [$(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)(\text{C}_7\text{H}_{14})^+$], 224 (100) [$(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)(\text{C}_5\text{H}_{10})^+$], 169 (36) [$\text{CTMI}^{2+} - \text{CH}_3$], 124 (44) [$\text{C}_6\text{H}_8\text{NHNCH}_3^+$], 84 (36) [$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$], 58 (27) [$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$].

Elementaranalyse Berechnet: C 78.03 H 13.69 N 8.27

Gemessen: C 78.3 H 13.8 N 8.0

Spezifischer Drehwert $[\alpha]_D^{20} = -26.8 \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$ (Chloroform, 217 mg/5 mL)

6.15.14 Darstellung von [(*R,R*)-CPTMI]Cl₂ (**264**)

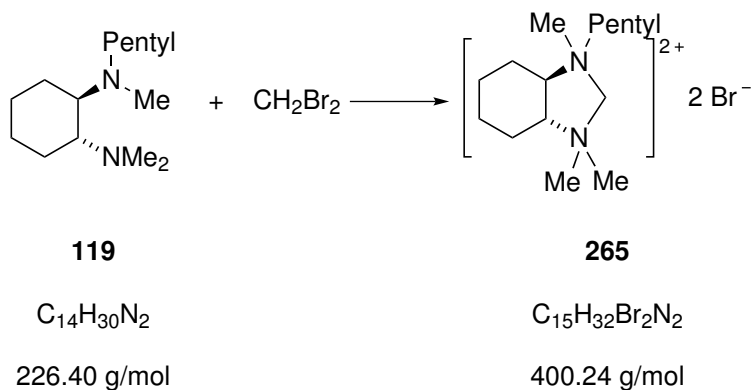
90 mg (0.40 mmol) (*R,R*)-PTMCDA (**119**) wurden in 1 mL Dichlormethan gelöst und mit 2 mL Acetonitril überschichtet. Dabei wurden Kristalle der Verbindung **264** mit 73 mg (0.23 mmol, 59 %) Ausbeute erhalten.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung [(*R,R*)-CPTMI]Cl₂ (**264**) wurde ein Satz an Signalen gefunden, im ¹H-NMR wurden jedoch zusätzlich Spuren eines zweiten Isomers entdeckt. Ohne Kristallstruktur konnten die beiden Signalsätze keinen Isomeren zugeordnet werden. Das Isomerenverhältnis konnte nicht aus den Intensitäten der Methylgruppen bestimmt werden, da die Singulettensignale mit einem Multiplett überlagert waren. Die NMR-Spektren des Feststoff- und des Kristallansatzes waren identisch.^[125]

¹H-NMR (400.1 MHz, D₂O) δ = 0.85 (t, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 3H; C₄H₈CH₃), 1.30-1.39 (m, 6H; CH₂), 1.74-1.91 (m, 4H; CH₂), 2.01-2.04, 2.39-2.45 (m, 2H; CH₂), 3.33, 3.36, 3.49 (s, 3H; NCH₃), 3.50-3.56, 3.78-3.81 (m, 1H; CHN), 5.33-5.46 (AB-System, nicht aufgelöst, 2H; NCH₂N).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, D₂O) δ = 13.4 (C₄H₈CH₃), 21.8, 22.6, 23.4, 24.3, 25.0, 27.8 (CH₂), 46.6, 50.8 [N(CH₃)₂], 54.4 (NCH₃), 68.1 (NCH₂C₄H₉) 73.7, 73.8 (CHN), 89.7 (NCH₂N).

ESI-MS m/z (%): 239 (46) [CPTMI²⁺ - H⁺], 169 (38) [CTMI²⁺ - CH₃], 141 (48) [(CTMI - 3CH₃ + 2H)⁺] 120 (100) [CPTMI²⁺].

6.15.15 Darstellung von [(*R,R*)-CPTMI]Br₂ (**265**)

110 mg (0.48 mmol) (*R,R*)-PTMCDA (**119**) wurden in 1 mL Dibrommethan gelöst und mit 2 mL Acetonitril überschichtet. Es wurden Kristalle der Verbindung **265** · 1/2 H₂O mit 167 mg (0.41 mmol, 85 %) Ausbeute erhalten.

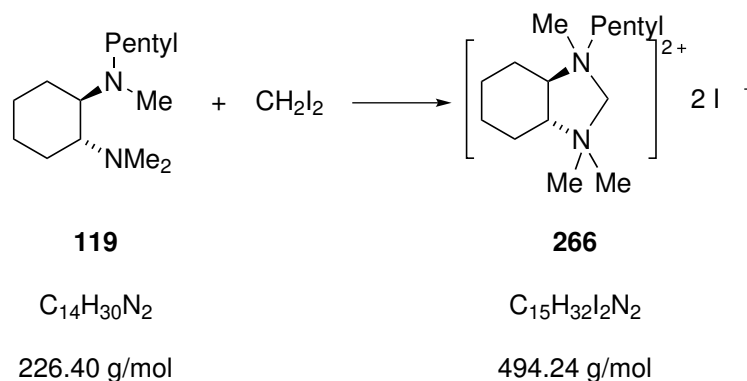
Im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung [(*R,R*)-CPTMI]Br₂ (**265**) wurde ein Satz an Signalen gefunden, im ¹H-NMR-Spektrum wurden jedoch zusätzlich Spuren eines zweiten Isomers entdeckt. Ohne Kristallstruktur konnten die beiden Signalsätze keinen Isomeren zugeordnet werden. Das Isomerenverhältnis konnte nicht aus den Intensitäten der Methylgruppen bestimmt werden, da die Singulettensignale mit einem Multipllett überlagert waren. Die NMR-Spektren des Feststoff- und des Kristallansatzes waren identisch.^[125]

¹H-NMR δ = Identisch mit dem Spektrum von [(*R,R*)-CPTMI]Cl₂ (**264**).
(400.1 MHz, D₂O)

{¹H}¹³C-NMR δ = Identisch mit dem Spektrum von [(*R,R*)-CPTMI]Cl₂ (**264**).
(100.6 MHz, D₂O)

ESI-MS m/z (%): 321 (18) [(CPTMI)Br⁺], 169 (60) [CTMI²⁺ - CH₃],
141 (100) [(CTMI - 3CH₃ + 2H)⁺] 120 (17) [CPTMI²⁺].

Elementaranalyse Berechnet: C 44.00 H 8.13 N 6.85
von **265** · 1/2 H₂O Gemessen: C 43.8 H 8.1 N 6.7

6.15.16 Darstellung von $[(R,R)\text{-CPTMI}]_2\text{I}_2$ (**266**)

275 mg (1.21 mmol) (R,R) -PTMCDA (**119**) wurden in 3 mL Diiodmethan 14 d bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 328 mg (0.66 mmol, 55 %) der Verbindung $[(R,R)\text{-CPTMI}]_2\text{I}_2$ (**266**) rein erhalten. Durch Überschichten des Reaktionsgemisches mit Acetonitril konnten weder Kristalle noch Feststoff erhalten werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde ein Satz an Signalen gefunden, im ^1H -NMR wurden jedoch zusätzlich Spuren eines zweiten Isomers entdeckt. Ohne Kristallstruktur konnten die beiden Signalsätze keinen Isomeren zugeordnet werden. Das genaue Isomerenverhältnis konnte nicht aus den Intensitäten der Methylgruppen bestimmt werden, da die Singulettensignale mit einem Multiplett überlagert waren.^[125]

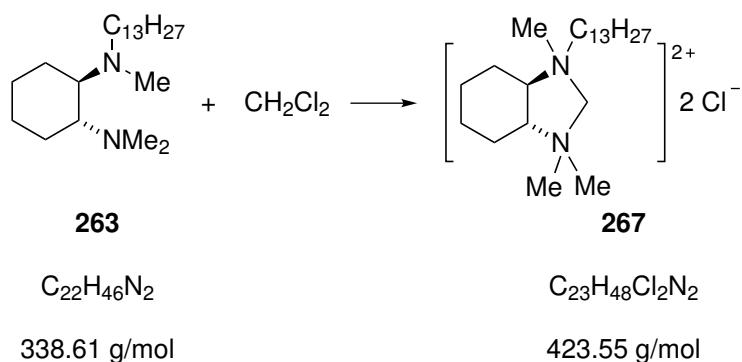
^1H -NMR δ = Identisch mit dem Spektrum von $[(R,R)\text{-CPTMI}]\text{Cl}_2$ (**264**).
(400.1 MHz, D_2O)

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR δ = Identisch mit dem Spektrum von $[(R,R)\text{-CPTMI}]\text{Cl}_2$ (**264**).
(100.6 MHz, D_2O)

ESI-MS m/z (%): 367 (12) $[[\text{CPTMI}]\text{I}^+]$, 239 (5) $[\text{CPTMI}^{2+}-\text{H}^+]$, 169 (100) $[\text{CTMI}^{2+}-\text{CH}_3]$, 141 (80) $[(\text{CTMI}-3\text{CH}_3+2\text{H})^+]$, 120 (9) $[\text{CPTMI}^{2+}]$.

Elementaranalyse Berechnet: C 36.45 H 6.53 N 5.67

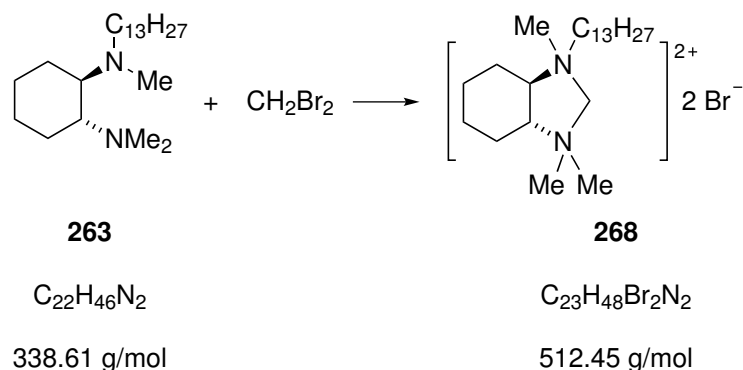
Gemessen: C 36.0 H 6.4 N 5.5

6.15.17 Synthese von [(*R,R*)-CTrisTMI]Cl₂ (**267**)

96.5 mg (0.28 mmol) (*R,R*)-TrisTMCDA (**263**) wurden in 1 mL Dichlormethan gelöst, das Reaktionsgemisch mit 2 mL Acetonitril überschichtet und anschließend abgedeckt bei Raumtemperatur stehen gelassen. Innerhalb weniger Stunden bildeten sich feine Nadeln, von denen jedoch keine Einkristallröntgenstrukturanalyse messbar war. Nach 9 Wochen wurde das Produkt filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung [(*R,R*)-CTrisTMI]Cl₂ (**267**) wurde mit 33.8 mg (0.08 mmol, 28 %) Ausbeute als weißes Wachs erhalten.

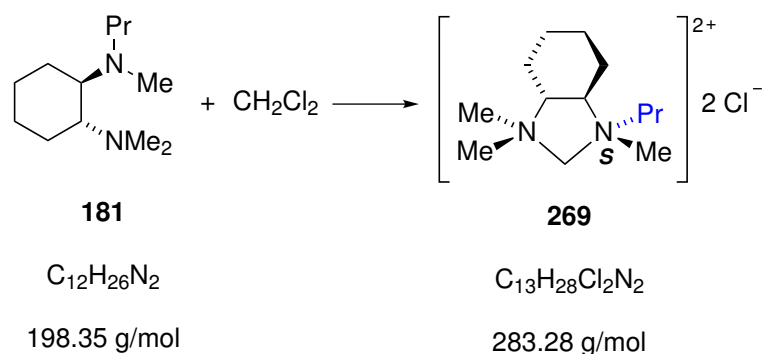
ESI-MS

m/z (%): 339 (30) [HTrisTMCDA⁺], 196 (26) [C₆H₁₀(NMe₂)NMe(C₃H₅)⁺], 176 (55) [C₁₀H₂₁Cl⁺], 169 (100) [CTMI²⁺ - CH₃].

6.15.18 Synthese von [(*R,R*)-CTrisTMI]Br₂ (**268**)

107 mg (0.32 mmol) (*R,R*)-TrisTMCDA (**263**) wurden in 1 mL Dibrommethan gelöst, das Reaktionsgemisch mit 2 mL Acetonitril überschichtet und anschließend abgedeckt bei Raumtemperatur stehen gelassen. Innerhalb weniger Stunden bildeten sich feine Nadeln, von denen jedoch keine Einkristallröntgenstrukturanalyse messbar war. Nach 9 Wochen wurde das Produkt filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung [(*R,R*)-CTrisTMI]Br₂ (**268**) wurde mit 96.2 mg (0.19 mmol, 60 %) Ausbeute als weißes Wachs erhalten.

ESI-MS m/z (%): 431 (17) [[CTrisTMI]Br⁺], 196 (72)
 [C₆H₁₀(NMe₂)NMe(C₃H₅)⁺], 169 (100) [CTMI²⁺ - CH₃].

6.15.19 Darstellung von (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**)

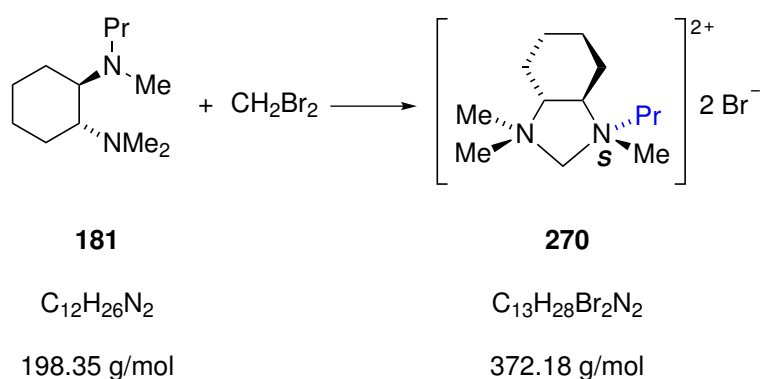
109 mg (0.55 mmol) (*R,R*)-PrTMCDa (**181**) wurden in 1 mL Dichlormethan gelöst und mit 2 mL Acetonitril überschichtet. Kristalle der Verbindung (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) wurden nach Filtrieren und Waschen mit Diethylether mit 133 mg (0.47 mmol, 85 %) Ausbeute erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalysen von Verbindung **269** sind in Kapitel 4.3.3 zu finden.^[125]

Im ¹³C-NMR wurde ein Satz an Signalen gefunden, im ¹H-NMR wurden jedoch zusätzlich Spuren des zweiten Isomers (*R*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) entdeckt. Das Isomerenverhältnis wurde durch Integration der Methylengruppen der beiden Isomere zu (*S*)-Isomer: (*R*)-Isomer = 81:19 bestimmt. (Beim Wiederholen des Ansatzes bei 5 °C wurde nach 3 d die Verbindung **269** mit 3 % Ausbeute und einem Isomerenverhältnis von (*S*)-Isomer: (*R*)-Isomer = 89:11 erhalten.) Um die Verbindung (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) diastereomerenrein zu erhalten, wurden 210 mg (0,74 mmol) des Salzes aus 1.5 mL heißem Ethanol umkristallisiert und mit 100 mg (0.35 mmol, 48 %) Ausbeute diastereomerenrein erhalten.

¹ H-NMR (400.1 MHz, D ₂ O)	δ = 0.93-0.98 (t, ³ J _{HH} = 8 Hz, 3H; C ₂ H ₄ CH ₃), 1.33-1.41 (m, 2H; CH ₂), 1.71-2.02 (m, 6H; CH ₂), 2.38-2.44 (m, 2H; CH ₂), 3.32, 3.35 [s, 3H; N(CH ₃) ₂], 3.48 (s, 3H; NCH ₃), 3.26-3.53, 3.70-3.78 (m, 1H; NCH ₂ C ₂ H ₅), 4.17-2.29 (m, 2H; NCH), 5.39, 5.44 (AB-System des (<i>S</i>)-Isomers, ² J _{AB} = 12 Hz, 2H; NCH ₂ N).
{ ¹ H} ¹³ C-NMR (100.6 MHz, D ₂ O)	δ = 10.0 (C ₂ H ₄ CH ₃), 17.5, 22.6, 24.2, 25.0 (CH ₂), 46.5, 50.0, 54.3 (NCH ₃), 69.1 (NCH ₂ C ₂ H ₅), 73.6, 73.9 (NCH), 89.6 (NCH ₂ N).
ESI-MS	m/z (%): 169 (38) [CTMI ²⁺ -CH ₃], 126 (20) [C ₆ H ₁₀ NMe ₂ ⁺].
Elementaranalyse von 271·H ₂ O	Berechnet: C 51.80 H 10.04 N 9.30 Gemessen: C 52.2 H 10.2 N 9.4
Schmelzpunkt	219 °C (Zersetzung)

Spezifischer Drehwert $[\alpha]_D^{22} = -26.1 \frac{^{\circ}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$ (H₂O, 15.4 mg/ml)

6.15.20 Darstellung von *S*-[(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**)



100 mg (0.50 mmol) (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) wurden in 1 mL Dibrommethan gelöst und mit 2 mL Acetonitril überschichtet. In dem verschlossenen Ansatz bildeten sich bei Raumtemperatur farblose Kristalle der Verbindung (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**), die nach 7 d filtriert, mit Diethylether gewaschen, getrocknet und mit 111 mg (0.30 mmol, 60 %) Ausbeute rein erhalten wurden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **270** ist in Kapitel 4.3.3 zu finden.

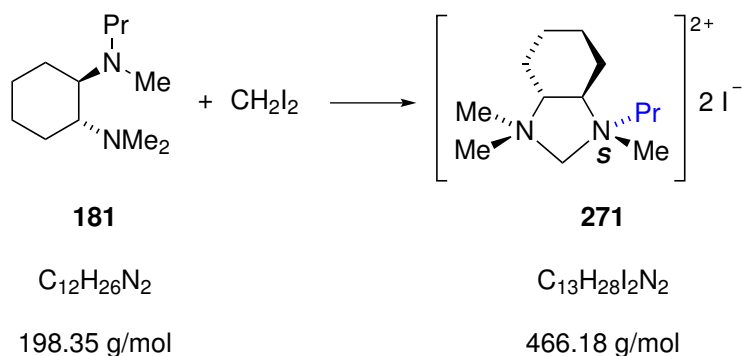
Im ¹³C-NMR wurde ein Satz an Signalen gefunden, im ¹H-NMR wurden jedoch zusätzlich Spuren des zweiten Isomers (*R*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Cl₂ (**269**) entdeckt. Das Isomerenverhältnis wurde durch Integration der Methylengruppen der beiden Isomere zu (*S*)-Isomer: (*R*)-Isomer = circa 70:30 bestimmt. 125 mg (0.34 mmol) der Verbindung **270** wurden aus circa 20 mL heißem Ethanol umkristallisiert. Nach 16 h wurde die Verbindung (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]Br₂ (**270**) mit 63 mg (0.16 mmol, 50 %) Ausbeute isomerenrein erhalten.

¹H-NMR δ = Identisch mit dem Spektrum der Verbindung **269**.
(400.1 MHz, D₂O)

{¹H}¹³C-NMR δ = Identisch mit dem Spektrum der Verbindung **269**.
(100.6 MHz, D₂O)

ESI-MS	m/z (%): 211 (5) [CPrTMI ²⁺ –H ⁺], 169 (100) [CTMI ²⁺ –CH ₃], 127 (33) [(C ₆ H ₁₁)NMe ₂ ⁺], 106 (10) [CPrTMI ²⁺].
Elementaranalyse	Berechnet: C 41.95 H 7.58 N 7.53 Gemessen: C 41.5 H 7.9 N 7.4
Schmelzpunkt	220 °C (Zersetzung)
Spezifischer Drehwert	$[\alpha]_D^{20} = -18.4 \frac{^{\circ}\cdot\text{mL}}{\text{g}\cdot\text{dm}}$ (51.6 mg/mL H ₂ O)

6.15.21 Darstellung von *S*-[(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**)



271 mg (1.40 mmol) (*R,R*)-PrTMCDA (**181**) wurden in 3 mL Diiodmethan 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wurde filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 718 mg (1.10 mmol, 79 %) der Verbindung (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**) erhalten. Durch Überschichten des Reaktionsgemisches mit Acetonitril konnte ebenfalls nur Feststoff, jedoch keine Kristalle erhalten werden.^[125]

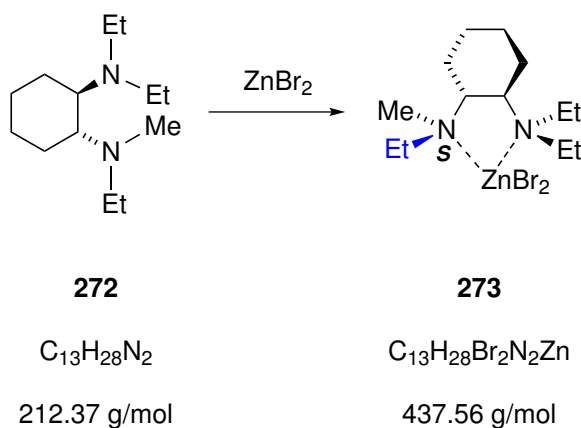
Im ¹³C-NMR wurde ein Satz an Signalen gefunden, im ¹H-NMR wurden jedoch zusätzlich Spuren des zweiten Isomers (*R*)-[(*R,R*)-CPrTMI]I₂ (**271**) entdeckt. Das Isomerenverhältnis wurde durch Integration der Methylengruppen der beiden Isomere zu (*S*)-Isomer: (*R*)-Isomer = circa 93:7 bestimmt. 157 mg (0.24 mmol) der Verbindung **271**

wurden aus circa 25 mL heißem Ethanol umkristallisiert. Nach 34 h wurde die Verbindung (*S*)-[(*R,R*)-CPrTMI]₂ (**271**) mit 29 mg (0.044 mmol, 18 %) Ausbeute isomerenrein und kristallin erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung [(*R,R*)-CPrTMI]₂ (**271**) ist in Kapitel 4.3.3 zu finden.

¹H-NMR (400.1 MHz, D ₂ O)	δ = Identisch mit dem Spektrum der Verbindung 269 .
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, D ₂ O)	δ = Identisch mit dem Spektrum der Verbindung 269 .
ESI-MS	m/z (%): 339 (48) [{CPrTMI}I ⁺], 127 (100) [(C ₆ H ₁₁)NMe ₂ ⁺], 106 (29) [CPrTMI ²⁺].
Elementaranalyse von 271	Berechnet: C 33.47 H 6.06 N 6.01 Gemessen: C 33.5 H 6.0 N 5.9
Schmelzpunkt	186 °C (Zersetzung)

6.16 Darstellung weiterer Verbindungen

6.16.1 Darstellung von (*S*)-[ZnBr₂{(*R,R*)-MTECDA}] (**273**)



303 mg (1.34 mmol) ZnBr₂ wurden in 15 mL Aceton gelöst und anschließend 284 mg (1.34 mmol) (*R,R*)-MTECDA (**272**) zugegeben. Das Lösungsmittel verdampfte im offenen

Gefäß wobei sich 181 mg (0.41 mmol, 31 %) Kristalle der Verbindung (*S*)-[ZnBr₂{(*R,R*)-MTECDA}] (**273**) bildeten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse des Komplexes ist in Kapitel 4.4.1 zu finden.

¹H-NMR $\delta = 1.11-1.43$ (m, 2H; CH₂CH₃), 1.16, 1.27, 1.36 (t, ³J_{HH} = 8 Hz, 3H; CH₂CH₃), 1.45-1.57, 1.77-1.91 (m, 2H; CH₂CH₃), 2.00-2.17 (m, 2H; CH₂), 2.38 (s, 3H; NCH₃), 2.59-2.97 (m, 6H; CHN + CH₂), 3.00-3.12, 3.24-3.38 (m, 1H; CH₂).

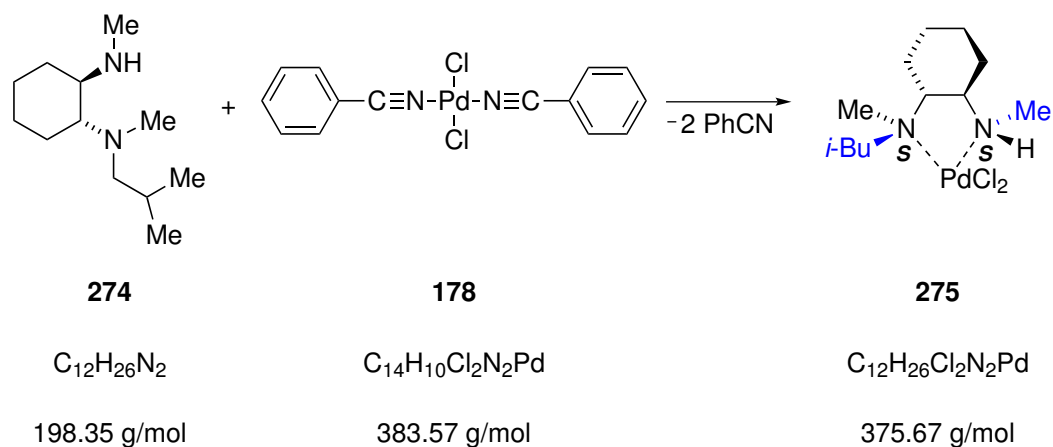
{¹H}¹³C-NMR $\delta = 9.0, 13.1, 13.4$ (CH₂CH₃), 23.2, 24.4, 25.5, 29.4 (CH₂), 35.0 (NCH₃), 41.7, 50.9, 51.9 (CH₂CH₃), 65.0, 66.0 (CHN).

Elementaranalyse Berechnet: C 35.68 H 6.45 N 6.40

Gemessen: C 35.6 H 6.3 N 6.2

Schmelzpunkt 173 °C

6.16.2 Darstellung von (*S,S*)-[PdCl₂{(*R,R*)-iBDMCDA}] (**275**)



66 mg (0.17 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (**178**) wurden in 8 mL Acetonitril gelöst und anschließend 439 mg eines Gemisches aus (*R,R*)-DiBDMCDA (**121**) und (*R,R*)-iBDMCDA (**274**) zugegeben. Nach 12 d wurden 16.3 mg (0.04 mmol) der Verbindung (*S,S*)-[PdCl₂{(*R,R*)-iBDMCDA}] (**275**) als orange Kristalle rein erhalten. Die Be-

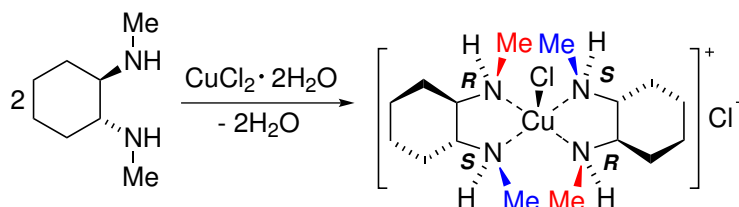
beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse des Komplexes ist in Kapitel 4.4.1 zu finden.

Elementaranalyse Berechnet: C 38.37 H 6.98 N 7.46

 Gemessen: C 38.6 H 7.1 N 7.5

Schmelzpunkt 183 °C (Zersetzung)

6.16.3 Darstellung von (R,S,R',S') -[CuCl{(R,R)-DMCDA}₂]Cl (**276**)



131

C₈H₁₈N₂

142.24 g/mol

276

C₁₆H₃₆Cl₂CuN₄

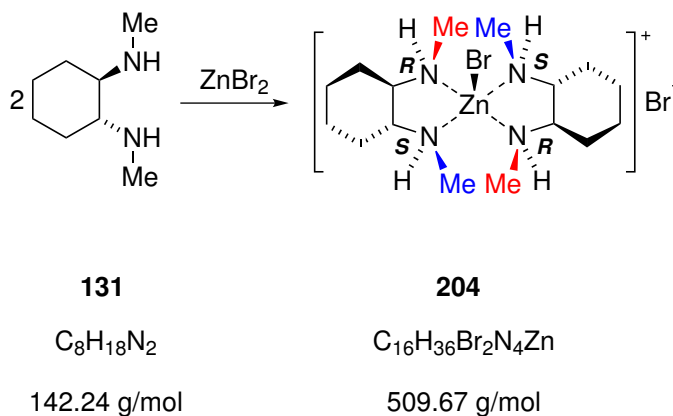
418.94 g/mol

30 mg (0.18 mmol) CuCl₂·2H₂O wurden in 2 mL Dichlormethan suspendiert und unter Rühren 40 mg (0.28 mmol) (R,R)-DMCDA (**131**) zugegeben. Die dunkelblaue Lösung wurde vom Rückstand abdekantiert und das Lösungsmittel an der Luft verdampft. Die Verbindung (R,S,R',S') -[CuCl{(R,R)-DMCDA}₂]Cl (**276**) wurde als dunkelblaue Kristalle mit 53 mg (0.13 mmol, 70 %) Ausbeute erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **276** ist in Kapitel 4.4.1 zu finden.

Elementaranalyse Berechnet: C 45.87 H 8.66 N 13.37

 Gemessen: C 45.8 H 8.7 N 13.3

Schmelzpunkt 202 °C

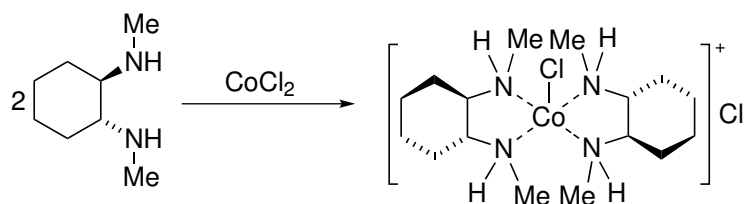
6.16.4 Darstellung von (R,S,R',S') -[ZnBr{(R,R)-DMCDA}₂]Br (**204**)

49 mg (0.22 mmol) $ZnBr_2$ wurden in 1.5 mL Aceton gelöst und anschließend 68 mg (0.48 mmol) (R,R) -DMCDA (**131**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde an Luft offen stehen gelassen, woraufhin (R,S,R',S') -[ZnBr{(R,R)-DMCDA}₂]Br (**204**) als farblose Kristalle mit 59 mg (0.12 mmol, 54 %) Ausbeute erhalten wurde. Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden aus Dichlormethan erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Verbindung **204** ist in Kapitel 4.4.1 zu finden.

¹H-NMR $\delta = 1.10-1.33$ (m, 4H; CH_2), 1.71-1.87, 2.13-2.35 (m, 2H; CH_2), 2.52 (s, 6H; NCH_3), 2.60-2.87 (m, 2H; CHN).
(400.1 MHz, $CDCl_3$)

Elementaranalyse Berechnet: C 37.70 H 7.12 N 10.99
Gemessen: C 37.6 H 7.4 N 11.0

Schmelzpunkt 215 °C

6.16.5 Darstellung von (R,S,R',S') -[CoCl{(R,R)-DMCDA}₂]Cl (**277**)**131**C₈H₁₈N₂

142.24 g/mol

277C₁₆H₃₆Cl₂CoN₄

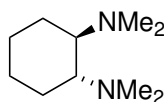
414.32 g/mol

Unter Argon wurden 84 mg (0.65 mmol) CoCl₂ in 0.5 mL Dichlormethan suspendiert und anschließend 225 mg (1.97 mmol) (R,R) -DMCDA (**131**) zugegeben. Die Lösung wurde sehr heiß und verfärbte sich weinrot. Nach einigen Tagen konnten luftstabile Kristalle der Verbindung (R,S,R',S') -[CoCl{(R,R)-DMCDA}₂]Cl (**277**) mit 53 mg (13.0 mmol, 20 %) Ausbeute rein erhalten werden.

Elementaranalyse Berechnet: C 46.38 H 8.76 N 13.52

 Gemessen: C 46.1 H 8.5 N 13.4

Schmelzpunkt 198 °C (Zersetzung)

6.16.6 Darstellung von Kristallen von (R,R) -TMCDA (**6**)**6**C₁₀H₂₂N₂

170.30 g/mol

Unter Argon wurden 124 mg (0.73 mmol) (R,R) -TMCDA (**6**) zu 1.3 mL Tetrahydrofuran und 1 mL Pentan gegeben. Durch Lagerung bei -78 °C wurden Kristalle des Liganden

7 Literaturverzeichnis

- [1] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organic Chemistry : structure and function*, W. H. Freeman und Company, **2002**.
- [2] G. B. Kauffman, *J. Chem. Ed.* **1988**, *65*, 803–808.
- [3] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **1995**.
- [4] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 275–311.
- [5] C. C. Levin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5649–5655.
- [6] W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029–3069.
- [7] J.-C. Kizirian, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 140–205.
- [8] T. A. Whitney, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4214–4216.
- [9] J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939–1942.
- [10] J.-C. Kizirian, N. Cabello, L. Pinchard, J.-C. Caille, A. Alexakis, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8939–8946.
- [11] Y. Hashimoto, U. Mizuno, H. Matsuoka, T. Miyahara, M. Takakura, M. Yoshimoto, K. Oshima, K. Utimoto, S. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1503–1504.
- [12] H. Ohmiya, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1886–1889.
- [13] N. Cabello, J.-C. Kizirian, S. Gille, A. Alexakis, G. Bernardinelli, L. Pinchard, J.-C. Caille, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4835–4842.
- [14] C. Strohmman, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952–8953.
- [15] C. Strohmman, V. H. Gessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *46*, 8281–8283.
- [16] C. Strohmman, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719–11725.
- [17] V. H. Gessner, B. Fröhlich, C. Strohmman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5640–5649.
- [18] V. H. Gessner, *Dissertation*, TU Dortmund, **2009**.

- [19] C. Strohmann, B. C. Abele, K. Lehmen, F. Villafañe, L. Sierra, S. Martín-Barrios, D. Schildbach, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 149–158.
- [20] C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeltdt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4531–4533.
- [21] C. Strohmann, K. Strohfeltdt, D. Schildbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13672–13673.
- [22] C. Strohmann, K. Strohfeltdt, D. Schildbach, M. J. McGrath, P. O'Brien, *Organometallics* **2004**, *23*, 5389–5391.
- [23] M. Vestergren, J. Eriksson, G. Hilmersson, M. Håkansson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 172–179.
- [24] C. Strohmann, S. Dilsky, K. Strohfeltdt, *Organometallics* **2006**, *25*, 41–44.
- [25] V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [26] F. Marr, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 2587–2592.
- [27] S. A. Solomon, R. A. Layfield, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2469–2483.
- [28] J. F. Couch, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1296–1299.
- [29] D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1457–1459.
- [30] M. C. Whisler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206–2225.
- [31] P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231–3239.
- [32] J. O. Bauer, J. Stiller, E. Marqués-López, K. Strohfeltdt, M. Christmann, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12553–12558.
- [33] M. Tsukazaki, M. Tinkl, A. Roglans, B. J. Chapell, N. J. Taylor, V. Snieckus, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 685–686.
- [34] S. Norsikian, I. Marek, S. Klein, J. F. Poisson, J. F. Normant, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2055–2068.
- [35] V. H. Gessner, S. G. Koller, C. Strohmann, A.-M. Hogan, D. F. O'Shea, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2996–3004.
- [36] R. M. Trend, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15957–15966.
- [37] Y. Okamoto, K. Suzuki, T. Kitayama, H. Yuki, H. Kageyama, K. Miki, N. Tanaka, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4618–4624.

- [38] P. R. Blakemore, C. Kilner, N. R. Norcross, P. C. Astles, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4721–4724.
- [39] B. T. Smith, J. A. Wendt, J. Aubé, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2577–2579.
- [40] T. Ebner, M. Eichelbaum, P. Fischer, und Claus O. Meese, *Arch. Pharm.* **1989**, *322*, 399–403.
- [41] P. O'Brien, *Chem. Commun.* **2008**, 655–667.
- [42] M. J. Dearden, C. R. Firkin, J.-P. R. Hermet, P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11870–11871.
- [43] M. Breuning, D. Hein, M. Steiner, V. H. Gessner, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12764–12769.
- [44] J. J. Gammon, V. H. Gessner, G. R. Barker, J. Granander, A. C. Whitwood, C. Strohmann, P. O'Brien, B. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13922–13927.
- [45] H.-J. Schanz, M. A. Linseis, D. G. Gilheany, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2763–2769.
- [46] H. Mimoun, J. Y. de Saint Laumer, L. Giannini, R. Scopelliti, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6158–6166.
- [47] S. G. Roh, J. U. Yoon, J. H. Jeong, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2063–2067.
- [48] R. Kowalczyk, Ł. Sidorowicz, J. Skarzewski, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 2310–2315.
- [49] A. Nakamura, S. Lectard, R. Shimizu, Y. Hamashima, M. Sodeoka, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1682–1687.
- [50] D. A. Evans, D. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9958–9959.
- [51] D. A. Evans, S. Mito, D. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11583–11592.
- [52] Q. T. Nguyen, J. H. Jeong, *Polyhedron* **2008**, *27*, 3227–3230.
- [53] A. R. Geisheimer, M. J. Katz, R. J. Batchelor, D. B. Leznoff, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 1078–1083.
- [54] E. R. Strieter, B. Bhayana, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 78–88.
- [55] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2262–2267.

- [56] N. N. Chamazi, M. M. Heravi, T. Breyhan, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 1243–1245.
- [57] M. Sato, Y. Yokoo, M. Yashiro, S. Yano, S. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 1392–1400.
- [58] E. Rafii, B. Dassonneville, A. Heumann, *Chem. Commun.* **2007**, 583–585.
- [59] T. Kymälä, N. Kuuloja, Y. Xu, K. Rissanen, R. Franzén, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4019–4024.
- [60] A. P. Cole, V. Mahadevan, L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7345–7364.
- [61] C. Strohmam, S. Herres-Pawlis, V. Gessner, J. Boerner, P. Eckert, *DE 102009023656 A1 20101202*, **2010**.
- [62] C. Strohmam, S. Herres-Pawlis, V. Gessner, J. Boerner, P. Eckert, K. Jurkschat, G. Bradtmoeller, M. Schuermann, M. Gock, *WO 2010136544 A1 20101202*, **2010**.
- [63] J.-C. Kizirian, J.-C. Caille, A. Alexakis, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 8893–8895.
- [64] S. Gille, N. Cabello, J.-C. Kizirian, A. Alexakis, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 1045–1047.
- [65] L. Cointeaux, A. Alexakis, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 925–929.
- [66] D. Stead, P. O'Brien, A. Sanderson, *Org. Lett.* **2008**, 10, 1409–1412.
- [67] J. L. Bilke, P. O'Brien, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6452–6454.
- [68] C. Metallinos, J. Zaifman, T. Dudding, L. V. Belle, K. Taban, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1967–1982.
- [69] C. Metallinos, L. V. Belle, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 141–149.
- [70] V. Mahadevan, Z. Hou, A. P. Cole, D. E. Root, T. K. Lal, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11996–11997.
- [71] P. K. Eckert, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2008**.
- [72] V. H. Gessner, C. Strohmam, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 3452–3460.
- [73] A. Alexakis, A.-S. Chauvin, R. Stouvenel, E. Vrancken, S. Mutti, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 1171–1178.

- [74] A. D. la Cruz, K. J. Koeller, N. P. Rath, C. D. Spilling, I. C. Vasconcelos, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10513–10524.
- [75] R. W. Hoffmann, W. Klute, R. K. Dress, A. Wenzel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1721–1726.
- [76] W. Eschweiler, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 880–882.
- [77] H. T. Clarke, B. Gillespie, S. Z. Weisshaus, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4571–4587.
- [78] P. K. Eckert, V. H. Gessner, C. Strohmam, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *E65*, o956.
- [79] F. H. Köhler, N. Hertkorn, J. Blümel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2081–2082.
- [80] C. Strohmam, V. H. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8429–8432.
- [81] A. E. Koziol, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1992**, *22*, 449–459.
- [82] H. Noguchi, A. Rembaum, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.* **1969**, *7*, 383–394.
- [83] A. Rembaum, H. Noguchi, *Macromolecules* **1972**, *5*, 261–269.
- [84] H. Noguchi, A. Rembaum, *Macromolecules* **1972**, *5*, 253–260.
- [85] J. A. Creighton, M. J. Taylor, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2526–2528.
- [86] W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 287–290.
- [87] M. A. Khan, C. Peppe, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1662–1665.
- [88] B. P. Regler, T. J. Emge, J. J. Elliott, R. R. Sauers, J. A. Potenza, L. S. Romsted, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13668–13674.
- [89] A. I. Ishbaev, A. N. Nizamkhodzhaeva, K. T. Il'yasova, *Chem. Nat. Compd.* **1980**, 462–465.
- [90] G. R. Clark, C. E. F. Rickard, M. J. Taylor, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 1697–1701.
- [91] H.-X. Guo, S.-Z. Wu, M.-S. Cai, S.-S. Yao, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *E63*, m2747.
- [92] B. D. James, J. Liesegang, M. Bakalova, W. M. Reiff, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2054–2057.
- [93] A. Linden, K. W. Nugent, A. Petridis, B. D. James, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 122–128.

- [94] M. Wiebcke, J. Emmer, J. Felsche, D. Hoebbel, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 757–765.
- [95] J. Lacour, C. Ginglinger, F. Favarger, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4825–2828.
- [96] D. A. Lenev, D. G. Golovanov, K. A. Lyssenko, R. G. Kostyanovsky, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2191–2194.
- [97] H. Yao, T. Fukui, K. Kimura, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16281–16285.
- [98] M. McCann, S. Townsend, M. Devereux, V. McKee, B. Walker, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2799–2806.
- [99] A. Johansson, E. Wingstrand, M. Håkansson, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3293–3302.
- [100] A. R. Pray, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 321–323.
- [101] G. Dropalla, *Bachelorarbeit*, TU Dortmund, **2009**.
- [102] S. V. Pavlova, Y.-S. Wen, S. I. Chan, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, *E59*, m792–m793.
- [103] E. Keller, *Schakal99*, Universität Freiburg (Germany), Freiburg, **1999**.
- [104] J. T. York, I. Bar-Nahum, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8105–8107.
- [105] Y. Cui, J. Chen, G. Chen, J. Ren, W. Yua, Y. Qian, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *C57*, 349–351.
- [106] Y. Moreno, E. Spodine, A. Vega, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 651–655.
- [107] H.-Y. Liu, Z.-T. Yu, Y.-J. Yuan, T. Yu, Z.-G. Zou, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9141–9144.
- [108] J.-M. Poblet, M. Bénard, *Chem. Commun.* **1998**, 1179–1180.
- [109] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.
- [110] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3625–3647.
- [111] P. Lian, Q.-S. Hu, Y.-R. Xiea, H.-X. Guo, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *E65*, m32–m33.
- [112] E. N. Duesler, R. E. Tapscott, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *C41*, 678–681.
- [113] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.

- [114] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von Ragué Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [115] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [116] G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193–2218.
- [117] G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081–6090.
- [118] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Schweiz), **2000**.
- [119] P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1998**, *17*, 779–782.
- [120] M. H. Abraham, F. W. Parrett, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 181–184.
- [121] D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1965**, 250–253.
- [122] M. R. Biscoe, B. P. Fors, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6686–6687.
- [123] G. K. Anderson, M. Lin, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 60–63.
- [124] R. C. Boyle, J. T. Mague, M. J. Fink, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, *E60*, m40–m41.
- [125] C. Golz, *Bachelorarbeit*, TU Dortmund, **2011**.
- [126] E. A. Amin, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 75–85.
- [127] S. F. Sousa, E. S. Carvalho, D. M. Ferreira, I. S. Tavares, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, J. A. N. F. Gomes, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2752–2763.
- [128] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,

- J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc. Wallingford CT, **2004**.
- [129] *TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007 available from <http://www.turbomole.com>.*
- [130] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [131] *Turbomole Program Package for ab initio Electronic Structure Calculations, USER'S MANUAL*, Turbomole Version 6.0, **2009**.
- [132] P. Echenique, J. L. Alonso, *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 3057–3098.
- [133] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [134] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [135] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [136] I. Y. Zhang, J. Wu, X. Xu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3057–3070.
- [137] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [138] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [139] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [140] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664–75.
- [141] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040–1046.
- [142] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry, Second Edition*, John Wiley & Sons Ltd, **2007**.
- [143] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161103.
- [144] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439–10452.
- [145] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [146] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.

- [147] S. Grimme, *Comp. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [148] S. Grimme, *Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [149] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- [150] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.
- [151] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [152] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129.
- [153] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- [154] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2187–2193.
- [155] B. Tsuie, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1997**, *16*, 1392–1400.
- [156] J.-F. Li, L.-H. Weng, X.-H. Wei, D.-S. Liu, *Dalton Trans.* **2002**, 1401–1405.
- [157] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680–699.
- [158] D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 41–47.
- [159] C. J. Carmalt, S. J. King, J. D. Mileham, E. Sabir, D. A. Tocher, *Organometallics* **2004**, *23*, 2939–2943.
- [160] C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2003**, *22*, 1554–1557.
- [161] M. Jansen, T. Jäschke, *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.* **2000**, *55*, 763–767.
- [162] C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 4255–4260.
- [163] R. Saito, Y. Kidani, *Chem. Lett.* **1976**, 123–126.
- [164] K. J. Gerard, J. Morgan, P. J. Steel, D. A. House, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *260*, 27–34.
- [165] P. K. Eckert, V. Schill, C. Strohmam, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *376*, 634–637.
- [166] S. Garcia-Granda, M. R. Diaz, F. Gomez-Beltran, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 181.
- [167] V. Schill, *Forschungspraktikum*, TU Dortmund, **2009**.

- [168] K. Sakata, T. Odamura, Y. Kanbara, T. Nibu, M. Hashimoto, A. Tsuge, Y. Moriguchi, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1463–1470.
- [169] N. Y. Lee, J. U. Yoon, J. H. Jeong, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *E63*, m2471.
- [170] P. Wijkens, J. T. B. H. Jastrzebski, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1997**, 2143–2144.
- [171] A.-C. Pöppler, M. M. Meinholz, H. Fasshuber, A. Lange, M. John, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *31*, 42–45.
- [172] H. J. Reich, W. S. Goldenberg, B. O. Gudmundsson, A. W. Sanders, K. J. Kulicke, K. Simon, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8067–8079.
- [173] C. Strohmann, V. H. Gessner, A. Damme, *Chem. Commun.* **2008**, 3381–3383.
- [174] E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197–205.
- [175] E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 265–268.
- [176] H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 681–689.
- [177] H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 291–299.
- [178] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621.
- [179] U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5507–5508.
- [180] B. Schnura, *Forschungspraktikum*, TU Dortmund, **2010**.
- [181] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855–3858.
- [182] T. Tokii, S. Nakahara, N. Hashimoto, M. Koikawa, M. Nakashima, H. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2533–2542.
- [183] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82–85.
- [184] A. R. Oki, J. Sanchez, R. J. Morgan, T. J. Emge, *J. Coord. Chem.* **1995**, *36*, 167–174.
- [185] M. Barquín, M. J. G. Garmendia, S. Pacheco, E. Pinilla, J. M. Seco, M. R. Torres, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1695–1700.

- [186] B. Barszcz, T. Głowiak, J. Jezierska, A. Tomkiewicz, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1309–1316.
- [187] J. M. Seco, U. Amador, M. J. G. Garmendia, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 256–264.
- [188] S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1089–1095.
- [189] M. Veith, A. Rammo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 861–872.
- [190] A. Mar, S. J. . Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 101–108.
- [191] F. Paap, E. Bouwman, W. L. Driessen, R. A. G. de Graaff, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 737–741.
- [192] N. P. Kushwa, M. K. Pal, A. P. Wadawale, V. K. Jain, *Indian J. Chem.* **2011**, *50A*, 674–679.
- [193] X. Tian, M. Woski, C. Lustig, T. Pape, R. Fröhlich, D. L. Van, K. Bergander, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2005**, *23*, 82–88.
- [194] C. Brink, C. H. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 158–163.
- [195] W. Clegg, J. R. Nicholson, D. Collison, C. D. Garner, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *C44*, 453–461.
- [196] J. D. Silversides, C. C. Allan, S. J. Archibald, *Dalton Trans.* **2007**, 971–978.
- [197] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chemica Scandinavica* **1988**, *A42*, 691–697.
- [198] R. D. Köhn, G. Seifert, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 793–796.
- [199] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49–56.
- [200] P. Ganis, D. Furlani, D. Marton, G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 207–212.
- [201] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [202] D. Leusser, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2002**.
- [203] S. G. M. Sheldrick, *A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1990**.

-
- [204] S. G. M. Sheldrick, *A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [205] N. Keller, H. D. Wycoff, *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 1–4.
- [206] C. Däschlein, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [207] S. C. Benson, P. Cai, M. Colon, M. A. Haiza, M. Tokles, J. K. Snyder, *J. of Org. Chem.* **1988**, *53*, 5335–5341.
- [208] C. Strohmann, V. H. Gessner, A. Damme, S. Koller, C. Däschlein, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *e64*, o687.
- [209] D. Seyferth, M. A. Weiner, *Organolithium Compounds* **1961**, 4797–4800.

Publikationen, Auszeichnungen, Beiträge auf wissenschaftlichen Tagungen

Wissenschaftliche Publikationen

- 4 *Synthesis of cis-TMCDA: Optimization and characterization of a key intermediate*, P. K. Eckert, V. Schill, C. Strohmann *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 376, 634-637.
- 3 *2-(2,2-Dibromoethenyl)thiophene*, S. Clement, L. Guyard, M. Knorr, P. K. Eckert, C. Strohmann *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, E67(2), o481.
- 2 *(1R,2R)-N,N'-Diisobutyl-N,N'-dimethylcyclohexane-1,2-diamine*, P. K. Eckert, V. H. Gessner, C. Strohmann *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, E65, o956.
- 1 *The preparation and characterisation of ruthenium vinylidene complexes*, N. J. Brown, P. K. Eckert, M. A. Fox, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, P. J. Low, *Dalton Trans.* **2008**, 4, 443-436.

Patente

- 2 *Catalytic ring-opening polymerization of cyclic monomers*, C. Strohmann, S. Herres-Pawlis, V. Gessner, J. Boerner, P. Eckert, K. Jurkschat, G. Bradtmoller, M. Schuermann, M. Gock *PCT Int. Appl.*, **2010**.
- 1 *Catalytic ring-opening polymerization of cyclic monomers*, C. Strohmann, S. Herres-Pawlis, V. Gessner, J. Boerner, P. Eckert *Ger. Offen.*, **2010**.

Auszeichnungen

- | | |
|---------------------|--|
| Vortragspreis | Preis für den besten Sci-Mix Doktorandenvortrag am Wissenschaftsforum Bremen 2011 |
| JCF-Reisestipendium | Stipendium für eine Studienreise zum ACS National Meeting in Boston 2010 |
| Posterpreis | Posterpreis für den Bereich Anorganische Chemie/Materialwissenschaften an der ChemSyStM 2008 |

Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen

- 4 *Synthesis, Coordination Behavior and α -Lithiation of (R,S)-Tetramethylcyclohexane-1,2-diamine*, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Bremen **2011**, Preis für den besten Sci-Mix Doktorandenvortrag.
- 3 *Stereogenic Nitrogen Centers with Specific Configurations: Studies on the Coordination of Chiral Diamines to Lithium and Transition Metals*, Koordinationschemie-Treffen, Stuttgart **2011**.
- 2 *Coordination of (R,R)-TMEDA Derivatives to Lithium and Transition Metals*, 12. JCF-Frühjahrssymposium, Göttingen **2010**.
- 1 *Chirale Diamine mit stereogenen Stickstoffzentren koordiniert an Lithium und Zink*, Kurzvortrag, ChemSyStM 2008, Würzburg **2008**.

Posterpräsentationen auf wissenschaftlichen Tagungen

- 18 P. K. Eckert, G. Dropalla, C. Strohmann, 8. Koordinationschemie-Treffen, Dortmund **2012**, P11.
- 17 P. K. Eckert, V. Schill, C. Strohmann, 2. junges Chemiesymposium Ruhr, Essen **2011**, P9.
- 16 C. Golz, P. K. Eckert, C. Strohmann, 2. junges Chemiesymposium Ruhr, Essen **2011**, P14.
- 15 C. Golz, P. K. Eckert, C. Strohmann, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Bremen **2011**, WÖH54.
- 14 P. K. Eckert, V. Schill, C. Strohmann, 13. JCF-Frühjahrssymposium, Erlangen **2011**, AdC66.
- 13 P. K. Eckert, G. Dropalla, V. H. Gessner, C. Strohmann, Koordinationschemie-Treffen, Stuttgart **2011**, Poster 74.
- 12 P. K. Eckert, G. Dropalla, V. H. Gessner, C. Strohmann, Wöhlertagung, Freiburg **2010**, P 033.
- 11 P. K. Eckert, G. Dropalla, V. H. Gessner, C. Strohmann, 3rd EuCheMS Chemistry Congress, Nürnberg **2010**, VIIb.038.
- 10 P. K. Eckert, G. Dropalla, V. H. Gessner, C. Strohmann, 240th ACS National Meeting Boston, Boston **2010**, INOR199.

- 9 V. Schill, P.K. Eckert, C. Strohmann, 12. JCF-Frühjahrssymposium, Göttingen **2010**, P-63.
- 8 V. Schill, P. K. Eckert, C. Strohmann, 3. Tag der Chemie, Dortmund **2010**, Poster P-48.
- 7 P. K. Eckert, G. Dropalla, V. H. Gessner, C. Strohmann, 3. Tag der Chemie, Dortmund **2010**, Poster P-13.
- 6 P. K. Eckert, C. Strohmann, 5th. European Silicon Days, Wien **2009**, P 25.
- 5 P. K. Eckert, G. Dropalla, V. H. Gessner, C. Strohmann, Wissenschaftsforum Chemie **2009**, WÖH10.
- 4 P. K. Eckert, V. H. Gessner, C. Strohmann, Abschlusskonferenz des SFB 424, Münster **2009**, Poster 35.
- 3 P. K. Eckert, V. H. Gessner, C. Strohmann, 11. JCF-Frühjahrssymposium, Essen **2009**, Poster 42.
- 2 P. K. Eckert, V. H. Gessner, C. Strohmann, 2. Tag der Chemie, Dortmund **2009**, Poster 35.
- 1 P. K. Eckert, V. H. Gessner, C. Strohmann, ChemSyStM 2008, Würzburg **2008**, Poster 5. Posterpreis für den Bereich Anorganische Chemie/ Materialwissenschaften.

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation

Konfigurationseinstellung stereogener Stickstoffzentren: Koordination und Ringschluss chiraler tertiärer Diamine

selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Dortmund, den 16.05.2012

Prisca K. Eckert

