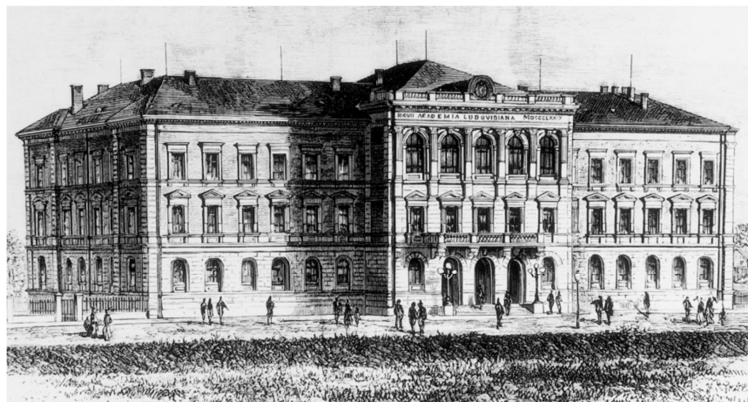


JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE



**Darstellung und Charakterisierung von
methylenverbrückten N-Heterocyclen und Derivaten –
Untersuchungen von Ligandeneigenschaften**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

‘Doktor der Naturwissenschaften’

des Fachbereichs Biologie und Chemie

der Justus-Liebig-Universität Gießen

Vorgelegt von

Dipl. Chem.

Manfred Steinbach

aus

Bad Hersfeld

2014

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von September 2009 bis März 2014 am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Richard Göttlich und Institut für Anorganische Chemie der Justus-Liebig-Universität unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Siegfried Schindler angefertigt.

Ich versichere, dass ich die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

.....
Dipl. Chem Manfred Steinbach

Erster Gutachter: Prof. Dr. R. Göttlich

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. S. Schindler

Tag der mündlichen Prüfung:

Für Conny

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung – N-Heterocyclen	1
1.1 Chirale Liganden	3
1.2 Kupfer-„O ₂ -Addukt“-Komplexe	9
2. Aufgabenstellung	14
2.1 Chirale N-Heterocyclen Liganden mit C ₂ -Symmetrie	14
2.2 Kupfer-„O ₂ -Addukt“-Komplexe	15
3. Ergebnisse und Auswertung	16
3.1 Chirale Liganden	16
3.1.1 Syntheseplanung BTHC	18
3.1.1.1 Vorüberlegungen	18
3.1.1.2 Asymmetrische Hydrierung von Chinolinen	20
3.1.2 Darstellung Bis-Chinolin	22
3.1.3 Darstellung BTHC	24
3.1.3.1 Asymmetrische Darstellungsversuche BTHC mit BNPA und HEH	24
3.1.3.2 Reaktionsverlauf der BC-Transfer-Hydrierung	28
3.1.3.3 BC Reduktion mit Hydroboraten	30
3.1.3.4 Analytik der Stereoisomere mittels HPLC	31
3.1.3.5 Separation der Stereoisomere	32
3.1.3.6 Separation der Diastereomere mittels fraktionierender Kristallisation	35
3.1.3.7 Asymmetrische Synthese mittels IR-Katalysator	36
3.1.4 N-Alkylierte BTHC-Derivate	39
3.1.4.1 Darstellung N-alkylierter BTHC-Derivate	39
3.1.4.2 Separation der Bis(N-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin) (BNMTHC) und Bis(N-ethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin) (BNETHC) Stereoisomere mittels HPLC	40
3.1.4.3 N-Alkylierung des asymmetrisch dargestellten BTHC	41
3.1.5 Vorüberlegungen und Syntheseplanung Bis(8-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin) – B8MTHC	42
3.1.6 Darstellung von B8MTHC	44
3.1.6.1 Darstellung 2,8-Bimethylchinolin	44
3.1.6.2 Darstellung 2-Chlor-8-methylchinolin	44
3.1.6.3 Darstellung B8MC	46
3.1.6.4 Darstellung B8MTHC durch Reduktion mit NaBH ₃ CN	48
3.1.6.5 Asymmetrische Darstellung B8MTHC	49

3.1.7	Katalyseexperimente – Cyclopropanierung	52
3.1.7.1	BTHC & B8MTHC	55
3.2	Kupfer-„O ₂ -Addukt“-Komplexe	56
3.2.1	Vorüberlegungen zu Bis-Chinolin als Ligand	57
3.2.2	Test mit Bis-Chinolin als Ligand	60
3.2.3	Darstellung Pyridyl(Bis-Chinolin) – PyBC	61
3.2.4	Test mit PyBC als Ligand	61
3.2.5	Darstellung Picolyl(Bis-Chinolin) – PicBC	62
3.2.6	Test mit PicBC als Ligand	63
3.2.7	Darstellung Benzyl(Bis-Chinolin) – BnBC	64
3.2.8	Test mit BnBC als Ligand	64
3.2.9	Darstellung Dimethyl(Bis-Chinolin) – DMBC	66
3.2.10	Test mit DMBC als Ligand	67
3.2.11	Darstellung Bis-Piperidin (BP)	68
3.2.12	Test mit BP als Ligand	68
3.2.13	Oxidationsversuche mit [Cu ₂ (BP) ₂ (μ-O) ₂]	80
3.2.13.1	Oxidationsergebnisse	81
3.2.14	Test mit BTHC	82
3.3	Lumineszenzeigenschaften von Derivaten der methylenverbrückten N-Heterocyclen	87
3.3.1	Das fluoreszierende Ligandensystem	91
3.3.2	Syntheseweg der Imidazo[1,5a]derivate PhPIP, DPIP, PhCIC und PCIC	94
3.3.3	Absorptionsspektren der Imidazolderivate Synthese der Koordinationsverbindungen von DPIP, PhCIC und PCIC mit Zinkchlorid	97
3.3.4	Fluoreszenzspektren der Imidazolderivate	98
3.3.5	Bestimmung der Fluoreszenzausbeute	100
3.3.6	Synthese der Koordinationsverbindungen von DPIP, PhCIC und PCIC mit Zinkchlorid	103
3.3.7	Absorptionsspektren der Zinkkomplexe	105
3.3.8	Fluoreszenzspektren der Komplexe	106
3.3.9	Spektrenvergleich der Liganden 55, 56 und 57 mit den Zinkkomplexen	107
3.3.9.1	Absorptionsspektren der Verbindungen 55, 56 und 57 in MeOH	108
3.3.9.2	Fluoreszenzspektren der Verbindungen 55, 56 und 57 in MeOH	109
4.	Zusammenfassung und Ausblick	111
4.1	Darstellung chiraler Liganden in Anlehnung an das Bisoxazolin	111
4.2	Anwendung des methylenverbrückten N-heterocyclischen Ligandensystems zur Darstellung von „O ₂ -Addukt“-Komplexen	114

4.3 Lumineszenzeigenschaften der Imidazolderivate	117
4.4 Ausblick	119
5. Experimenteller Teil	121
5.1 Allgemeines	121
5.1.1 Verwendete Lösungsmittel	121
5.1.2 Chromatographie	122
5.1.3 HPLC	122
5.1.4 Massenspektrometrie	123
5.1.5 GC-MS	123
5.1.6 Chirale Gaschromatographie	123
5.1.7 IR-Spektroskopie	124
5.1.8 UV-VIS-Spektroskopie	124
5.1.9 Optische Rotationsdispersion	125
5.1.10 Fluoreszenzspektroskopie	125
5.1.11 UV-VIS-Tieftemperatur-Stopped-Flow-Spektroskopie	125
5.1.12 NMR-Spektroskopie	126
5.1.13 Kristallstrukturanalyse	127
5.1.14 CHN-Analyse	127
5.2 Darstellung der Liganden	128
5.2.1 Darstellung von Bispiperidin	128
5.2.1.1 Darstellung von 4-Cyclopentenylmorpholin	128
5.2.1.2 Darstellung von Bis(cyclopentan-1-on-2-yl)methan	129
5.2.1.3 Darstellung von 6,6'-Methyldipiperidin-2-on	130
5.2.1.4 Darstellung von Bis(piperidin-2-yl)methan (BP)	131
5.2.1.5 Diastereomerentrennung von Bis (6-Methylpiperidin-2-yl)methan durch Hydrobromidfällung	132
5.2.1.6 Freisetzung von Bis (6-methylpiperidin-2-yl)methan aus dem Hydrochlorid bzw. Hydrobromid.	134
5.2.2 Darstellung von Bis(6-methylpiperidin-2-yl)methan	135
5.2.3 Darstellung Bis-Chinolin (BC)	136
5.2.3.1 Darstellung von 1,1,1-Trichlor-4-ethoxybut-3-en-2-on	136
5.2.3.2 Darstellung von Ethyl-(3,3-diethoxypropionat)	137
5.2.3.3 Darstellung von 3,3-Diethoxypropionsäure	138
5.2.3.4 Darstellung von 3,3-Diethoxy-N-phenylpropanamid	139
5.2.3.5 Darstellung von 2-Chinolinon (2-Hydroxychinolin)	140
5.2.3.6 Darstellung von 2-Chlorchinolin	142
5.2.3.7 Darstellung von Di(chinolin-2-yl)methan (Bis-Chinolin, BC)	143

5.2.4	Darstellung BTHC und Derivate	145
5.2.4.1	Darstellung von Bis(1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan (BTHC) – Diastereomere	146
5.2.4.2	Asymmetrische Darstellung von Bis(1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan (BTHC) – (R)-Enantiomer	147
5.2.4.3	Darstellung von Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan	149
5.2.4.4	Darstellung von Bis(1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan	151
5.2.5	Darstellung Brückensubstituierte Bis-Chinoline	152
5.2.5.1	Darstellung von Benzyl-Bis-Chinolin (BnBC) – 2,2'-(2-Phenylethan-1,1-diyl)dichinolin	152
5.2.5.2	Darstellung von Picolyl(Bis-Chinolin) (PicBC) – 2,2'-(2-(Pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dichinolin	154
5.2.5.3	Darstellung von Pyridyl(Bis-Chinolin) (PyBC) – 2,2'-(Pyridin-2-ylmethylen)dichinolin	156
5.2.5.4	Darstellung von Dimethyl(Bis-Chinolin) (DMBC) – 2,2'-(propan-2,2-diyl)dichinolin	158
5.2.6	Darstellung von Bis(8-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan	161
5.2.6.1	Darstellung von 3,3-Diethoxy- <i>N</i> -(<i>o</i> -tolyl)propanamid	161
5.2.6.2	Darstellung von 8-Methylchinolin-2-on	162
5.2.6.3	Darstellung von 2-Chlor-8-methylchinolin	163
5.2.6.4	Darstellung von 2-Iod-8-methylchinolin	165
5.2.6.5	Darstellung von 2-8-Dimethylchinolin	166
5.2.6.6	Darstellung von Bis(8-methylchinolin-2-yl)methan (Bis-8-methylchinolin, B8MC)	167
5.2.6.7	Darstellung von Bis(8-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan (B8MTHC) – Diastereomere	169
5.2.6.8	Asymmetrische Darstellung von Bis(8-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan (B8MTHC) – (R)-Enantiomer	171
5.2.7	Darstellung von Bis(8-<i>i</i>-Pr-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan	173
5.2.7.1	Darstellung von 3,3-Diethoxy- <i>N</i> -(2-isopropylphenyl)propanamid	173
5.2.7.2	Darstellung von 8-Isopropylchinolin-2-on	175
5.2.7.3	Darstellung von 2-Chlor-8-isopropylchinolin	176
5.2.7.4	Darstellung von 2-Iod-8-isopropylchinolin	177
5.2.7.5	Darstellung von 2-Methyl-8-isopropylchinolin	178
5.2.7.6	Darstellung von Bis(8-isopropylchinolin-2-yl)methan (Bis-8-isopropylchinolin, B8 <i>i</i> -PrC)	179
5.2.8	Darstellung der Imidazolderivate	180
5.2.8.1	Darstellung von Di(chinolin-2-yl)methanon (ox-BC)	180

5.2.8.2	a) Darstellung von 1-(Pyridin-2-yl)-3-(chinolin-2-yl)imidzo [1,5- <i>a</i>]chinolin (PCIC)	182
	b) Darstellung [Zn(PCIC)Cl ₂]	183
5.2.8.3	a) Darstellung von 1-Phenyl-3-(chinolin-2-yl)imidzo[1,5- <i>a</i>]chinolin (PhCIC)	184
	b) Darstellung [Zn(PhCIC)Cl ₂]	185
5.2.8.4	a) Darstellung von 1,3-Di(pyridin-2-yl)imidzo[1,5- <i>a</i>]pyridin (DPIP)	186
	b) Darstellung [Zn(DPIP)Cl ₂]	188
5.2.8.5	Darstellung von 3-phenyl-1-(pyridin-2-yl)imidzo[1,5- <i>a</i>]pyridin (PhPIP)	189
5.3	Ligandenanwendungen	191
5.3.1	Durchführung der Cyclopropanierung	191
5.3.2	Oxidationen	192
5.3.3	Darstellung „O ₂ -Addukt“-Komplexe	192
5.3.3.1	Darstellung [Cu(BP)]OTf	192
5.3.3.2	Darstellung [Cu(BP)]ClO ₄	194
5.3.3.3	Darstellung [Cu ₂ (BP) ₂ (μ-O) ₂]OTf ₂	195
5.3.3.4	Darstellung [Cu ₂ (BP) ₂ (μ-η ² :η ² -O ₂)]OTf ₂	196
5.3.3.5	Darstellung [Cu(BP)]ClO ₄	197
5.3.3.6	Darstellung [Cu ₂ (BP) ₂ (μ-methoxy) ₂](ClO ₄) ₂	198
5.3.3.7	Darstellung Darstellung [Cu ₂ (BP ^{**}) ₂ (μ-*) ₂](ClO ₄) ₂	199
5.4	Darstellung verwendeter Katalysatoren und Reagenzien	200
5.4.1	Darstellung von Diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarboxylate (Hantzscher Ester)	200
5.4.2	Darstellung von S-(+)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphat (S-(+)-BNP Acid, BNPA)	201
5.5	Transfer-Hydrierung nach RUEPING	202
5.5.1	Beschreibung des Hydrierungsversuches zum BTHC-Derivat	202
5.5.2	Darstellung des teilhydrierten Bis-Chinolin-Derivates 12	203
6.	Literaturverzeichnis	204
7.	Datenanhang	211
7.1	Fluoreszenzquantenausbeute – Extinktionskalibriergeraden	211
7.2	Kristalldaten [Cu(BC-OH)Cl] ₂	213
7.3	Kristalldaten H ₂ BC[ZnCl ₄] x CH ₃ OH	213
7.4	Kristalldaten [Cu ₂ (BnBC-OH)(CH ₃ OH)] x 4 CH ₂ Cl ₂	215
7.5	Kristalldaten [Cu(BP _{RR})(CH ₃ OH)] ₂ ²⁻	215
7.6	Kristalldaten DMBC	218

7.7	Kristalldaten [Cu(DMBC)Cl ₂] x H ₂ O	218
7.8	Kristalldaten [Cu(BP _{RR})] ₂ ²⁻	220
7.9	Kristalldaten Chinol-2-on/Chinol-2-ol	220
7.10	Kristalldaten BP x 2 HCl x H ₂ O	222
7.11	Kristalldaten Struktur 46	222
7.12	Kristalldaten DPIP x 2 HCl x 2 H ₂ O	225
7.13	Kristalldaten [Zn(DPIP)Cl ₂]	225
7.14	Kristalldaten B-(R)-NMeTHC	228
7.15	Kristalldaten B8MC	230
7.16	Kristalldaten B-(R)-8MTHC	230
7.17	Kristalldaten [Cu(BnBC-OH)Cl] ₂	233
7.18	Kristalldaten Dichinoylketon	233
7.19	Kristalldaten [Cu(34)Cl] _x	237
7.20	Kristalldaten [Pd(BTHC _{meso})Cl ₂]	237

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Δ	Differenz
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
OAc	Acetoxy
Ar	Aren / Aromat
AU	arbitrary unit – willkürliche Einheit
B8MC	Bis(8-methylchinolin)
BC	Bis-Chinolin
BNPA	(1,1'-Binaphthalin)-2,2'-phosphorsäure
BuNH ₂	<i>n</i> -Butylamin
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
bpy	2,2'-Bipyridin
BTHC	Bis(1,2,3,4-tetrahydrochinolin)
B8MTHC	Bis(8-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methane
BNETHC	Bis(1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methane
BNMTHC	Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methane
ca.	circa
CMP	chirale mobile Phase
COD	1,5-Cyclooctadien
CT	Charge-Transfer
CSP	chirale stationäre Phase
d	dublett
DCM	Dichlormethan
<i>de</i>	diastereomeric excess
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer
DMBC	Dimethyl-bis-chinolin
DNS	Desoxyribonukleinsäure

DPIP	1,3-di(pyridin-2-yl)imidzo[1,5- <i>a</i>]pyridin
E	Extinktion
<i>ee</i>	enantiomeric excess
EI	Elektronenionisation
Em	Emission
EmB	Emissionsbereich, Hauptemissionsbereich
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
gr	griechisch
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	hours
HEH	Hantzscher Ester – 1,4-Dihydropyridin
HOMO	highest occupied molecule orbital
HP	Hauptprodukt
Hz	Hertz
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
L	Ligand
LED	light-emitting diode
LMCT	Ligand-Metal-Charge-Transfer
LUMO	lowest unoccupied molecule orbital
m	Multiplett
M	Metall / Metallzentrum
Me	Methyl
(<i>R</i>)-MeO-Biphep	(<i>R</i>)-(+)-(6,6'-Dimethoxybiphenyl-2,2'-diyl)bis(diphenylphosphine)
min	Minuten
mppy	2-(4-methylphenyl)pyridin
MS	Massenspektrometrie
N	Normalität
NMR	Kernmagnetresonanzspektroskopie

NP	Nebenprodukt
OLED	organic light-emitting diode
PCIC	1-(pyridin-2-yl)-3-(chinolin-2-yl)imidzo[1,5- <i>a</i>]chinolin
PhCIC	1-phenyl-3-(chinolin-2-yl)imidzo[1,5- <i>a</i>]chinolin
PhPIP	3-phenyl-1-(pyridin-2-yl)imidzo[1,5- <i>a</i>]pyridin
ppm	parts per million
q	quartett
r	Radius / Atomabstand
R _f	Retentionsfaktor
rt	Raumtemperatur
s	Singulett
smod	small molecule organic light-emitting diode
t	Triplett
T	Temperatur
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
(<i>S</i>)-TRIP	(<i>S</i>)-3,3'-bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-2,2'-binaphtholate
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbarer Spektralbereich (engl. visible)
$\lambda_{\text{max,Em}}$	Wellenlänge des Emissionsmaximums
$\lambda_{\text{max,Ex}}$	Wellenlänge des Extinktionsmaximums

1. Einleitung – N-Heterocyclen

Das Strukturmotiv der Heterocyclen ist das wohl wichtigste der organischen Chemie. Ihre Dominanz zeigt sich darin, dass über 55 % der Publikationen der modernen organischen Chemie heterocyclischen Verbindungen beschreiben.^[1] Das Motiv der N-Heterocyclen findet sich in vielen Naturstoffen wie Alkaloiden, Porphyrinderivaten oder auch den Nukleobasen wieder. Alkaloide sind häufig basische, stickstoffhaltige Substrate. Sie zeigen oftmals charakteristische biologische Aktivitäten und besitzen daher zu meist pharmazeutisches Potential. Bekannte Vertreter sind beispielsweise Morphin, LSD, Coffein oder auch Porphyrine.^[2]

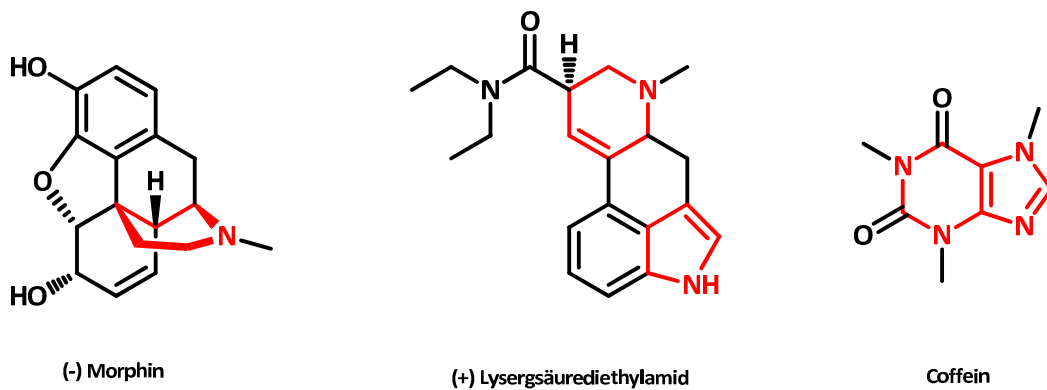


Abbildung 1-1: Ausgewählte Alkaloide

Porphyrine sind wichtige Strukturelemente in Biomolekülen wie Chlorophyll oder in der Häm-Untereinheit (Eisen-Porphyrin-Komplex) des roten Blutfarbstoffs Hämoglobin. Ein anderes Beispiel ist das strukturähnliche Corrin, welches sich als zentrale Komponente im Coenzym B₁₂ wiederfindet.

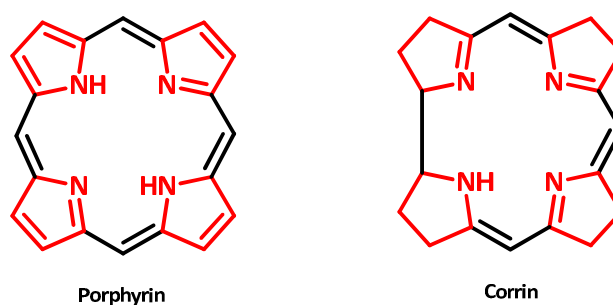


Abbildung 1-2: Porphyrin- und Corrinkern

Nukleobasen, als Teil der Nukleotide, sind Bestandteil jeglicher tierischer und pflanzlicher Zelle und dementsprechend omnipräsent im Alltag.

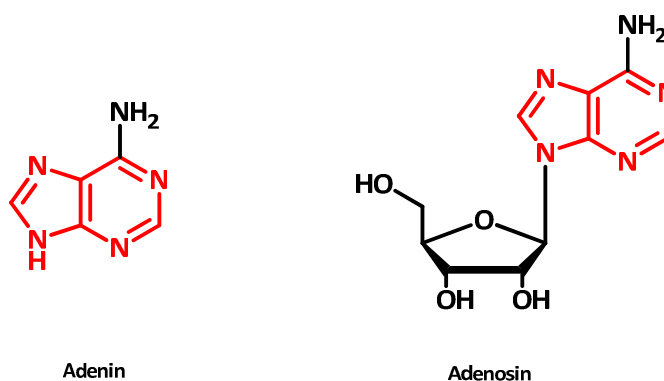


Abbildung 1-3: Nukleobase mit zugehörigen Nukleotid

Die Chemie von N-heterocyclischen Verbindungen besitzt eine zentrale Bedeutung sowohl für unseren Organismus als auch für die organische und anorganische Chemie. Besonders die Alkaloide sind häufig Gegenstand des synthetischen Interesses, als Leitstrukturen für pharmazeutische Produkte. Das Interesse an der Verbindungsklasse der N-Heterocyclen beschränkt sich jedoch nicht mehr nur auf die Naturstoffchemie bzw. die pharmazeutische Chemie, sondern ist auch im Bereich der Koordinationschemie sehr bedeutsam geworden. Als Liganden für die Organometallkatalyse wurden Übergangsmetallkomplexe mit großem Erfolg eingesetzt.^[3,4,5] N-Heterocyclen besitzen im Allgemeinen ausgezeichnete σ -Donoreigenschaften. Aufgrund seines freien Elektronenpaares ist das Stickstoffatom ein Lewis-basisches Zentrum und somit zur Ausbildung einer koordinativen Bindung an ein Lewis-saures Metallatom bzw. -ion geeignet.

In einigen biologischen Prozessen spielen solche Übergangsmetallkomplexe von N-Heterocyclen als Biokatalysatoren eine grundlegende Rolle. Dabei handelt es sich um katalytisch aktive Proteine (Enzyme), die biochemische Reaktionen selektiv beschleunigen. Die aktiven Zentren dieser Biokatalysatoren werden aus chelatisierenden Ligandenstrukturen mit komplexiertem Metallion gebildet (Metalloproteine). Bekanntes Beispiel ist die humane Katalase, welche aus vier Untereinheiten mit je einer Häm-Gruppe aufgebaut ist.^[6] Besitzen diese Liganden stereogene Zentren, lassen sich asymmetrische Substrate in den katalysierten Reaktionen erzeugen.

1.1 Chirale Liganden

In der Übergangsmetallkatalyse ist das Gebiet der asymmetrischen Katalyse von hohem Interesse. Häufig sind es chirale Verbindungen, die als Arzneimittel oder Aromastoffe zum Einsatz kommen. Werden entsprechende Synthesen in einer symmetrischen Umgebung durchgeführt, entstehen (bei Verbindungen mit einem stereogenen Zentrum) die Enantiomere im Verhältnis 1:1. Daher ist es nicht ungewöhnlich, dass Medikamente manchmal als racemische Gemische, bestehend aus 50 % des wirksamen Enantiomers (Eutomer) und 50 % des unwirksamen Enantiomers (Distomer), vorliegen. Problematisch wirkt sich bei solchen Mixturen aus, dass in einigen Fällen das Distomer negative bzw. differente Wirkung unter anderem auf Rezeptoren ausübt.^[7]

Bei der in der Regel immer unterschiedliche Wahrnehmung der verschiedenen Stereoisomere von Aromastoffen spiegelt sich dieser Sachverhalt wieder. Als Beispiel sei Carvon angeführt, von dem das (S)-(+)-Isomer Kümmelaroma und das (R)-(-)-Isomer Minzaroma aufweist.^[8]

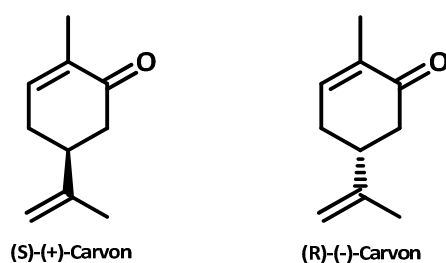


Abbildung 1-4: Carvon-Stereoisomere

Ein weiteres Beispiel für eine differente Wirkung ist Propranolol. Dieses gehört zu den Betablockern und wird in blutdrucksenkenden Arzneimitteln eingesetzt. Der Wirkstoff wird als racemisches Gemisch verabreicht, wobei das (S)-Isomer das Eutomer ist. Das Distomer ((R)-Form) hingegen weist kontraceptiven Charakter auf, wodurch unerwünschte Nebenwirkungen unvermeidlich sind.^[9]

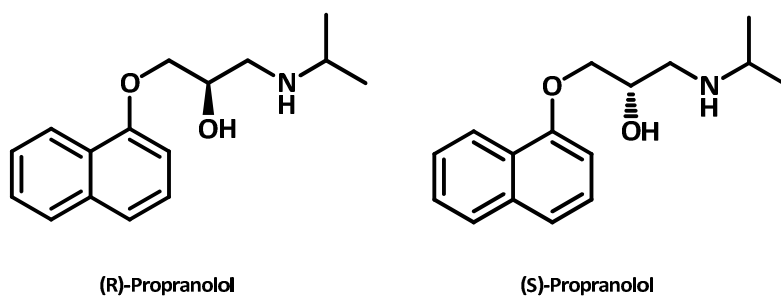
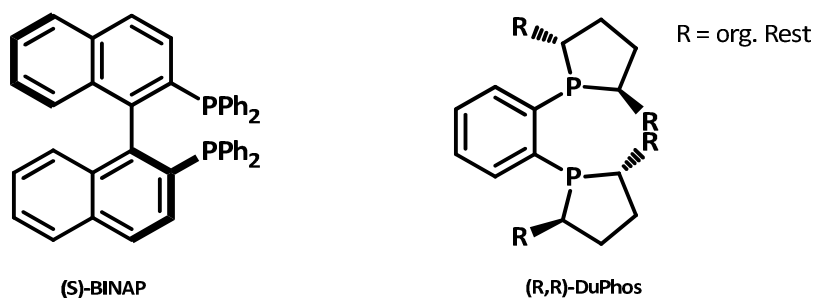


Abbildung 1-5: Propranolol-Stereoisomere

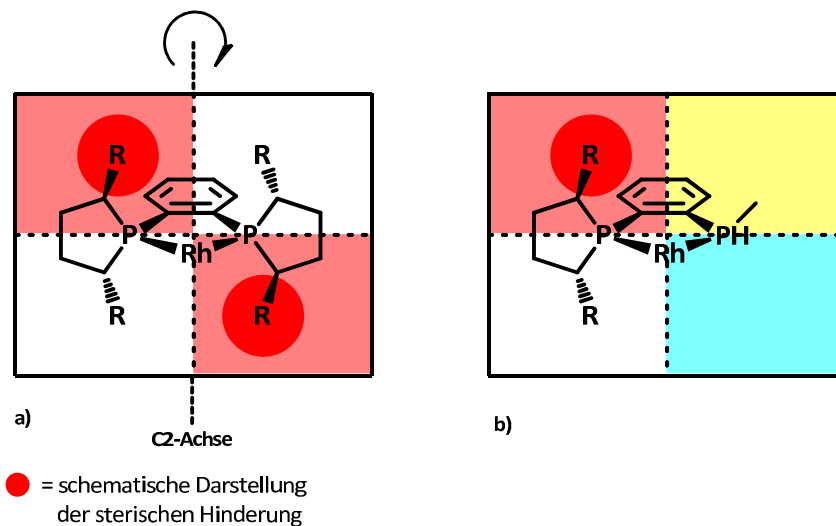
Dementsprechend ist es ein wichtiges synthetisches Ziel, die in den Substraten enthaltenen stereogenen Zentren bei der Darstellung selektiv aufzubauen. Nicht nur, dass dadurch die Auswirkungen des unerwünschten Distomers minimiert werden, die Ausbeute des Eutomers kann von max. 50 % auf theoretisch 100 % gesteigert werden.

Asymmetrische Katalysen, mit chiralen Übergangsmetallkomplexen, gehen von einem prochiralen Substrat aus, das während der Synthese gezielt zu einem Enantiomer umgesetzt wird. Für grundlegende Arbeiten zu solchen Katalysatoren wurde 2001 W. S. KNOWLES, R. NOYORI und K. B. SHARPLESS der Nobelpreis für Chemie verliehen.^[10,11,12]

Die Induktion von stereochemischen Informationen wird dabei durch den chiralen Liganden am katalytisch aktiven Metallzentrum bestimmt. Als besonders effektiv hat sich das Konzept der bidentaten C_2 -symmetrischen Liganden erwiesen. Bewährte Phosphanliganden für enantioselektive Reaktionen wie BINAP oder DuPhos, sind kommerziell erhältlich und typische Beispiele für diese Ligandenklasse.

Abbildung 1-6: C_2 -symmetrische chirale Liganden; BINAP^[11], DuPhos^[13,14]

Wie eine Reaktion durch solche C_2 -symmetrischen Liganden beeinflusst wird, lässt sich gut mit Hilfe des Quadrantenmodells^[10,13] veranschaulichen (Abbildung 1-7).



**Abbildung 1-7: a) Quadrantenmodell mit (R,R)-DuPhos; rot = blockierter Quadrant;
b) und für Liganden ohne C_2 -Symmetrie**

Mittels sterisch anspruchsvoller Gruppen an dem Liganden ist es möglich das Metallzentrum in diskreten Bereichen abzuschirmen und somit weitere Substrate in ihrer Orientierung bei der Koordination mit dem Metallzentrum zu dirigieren. Im Falle der C_2 -Symmetrie sind die gegenüberliegenden Quadranten um das Metallion gleichermaßen „blockiert“, sodass prochirale Substrate bei einer 180° Drehung wiederum die gleiche Umgebung am Metallzentrum vorfinden (Abbildung 1-7 a)), woraus sich weniger konkurrierende diastereomere Zwischenstufen ergeben.^[15] Fehlt die C_2 -Symmetrie, kann jeder der vier Quadranten um das Metallzentrum sterisch unterschiedlich sein (Abbildung 1-7 b)).

In Folge einer unterschiedlichen sterischen Abschirmung wird die *si*-Seite eines prochiralen Substrates durch eine Koordination mit dem chiralen Komplex von der *re*-Seite unterscheidbar, womit sich unterschiedliche Reaktivitäten für eine *si*- bzw. *re*-Seitenangriff eines weiteren Substrates ergeben.

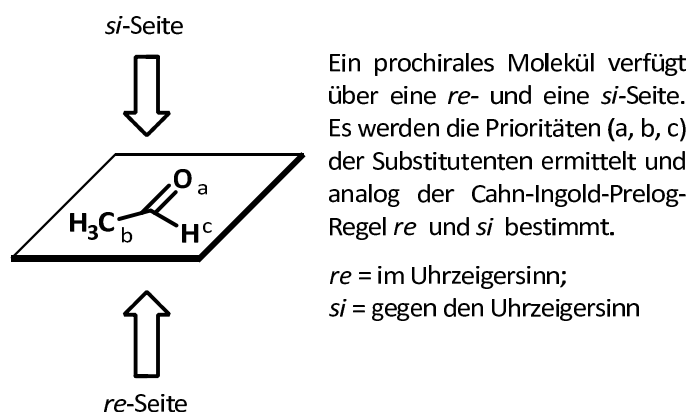


Abbildung 1-8: *Re*- und *si*-Seite^[16]

In einigen Fällen koordiniert das prochirale Substrat selektiv mit der *si*- oder *re*-Seite an den Komplex, womit diese Seite für ein angreifendes Substrat nicht zugänglich ist. Im Beispiel des ungesättigten Säurederivats aus Abbildung 1-9 (dieses koordiniert sowohl mit der Doppelbindung als auch mit dem Sauerstoff –OR an das Metallzentrum^[17]) ist die Koordination mit der *si*-Seite deutlich bevorzugt (Abbildung 1-9 a)), da sich bei Koordination an der *re*-Seite der größte Teil des Moleküls in einem der blockierten Quadranten befinden würde (Abbildung 1-9 b)).

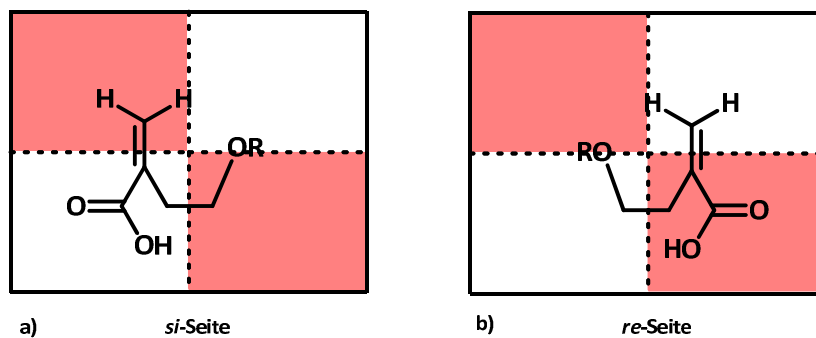


Abbildung 1-9: Quadrantenmodell mit ungesättigtem Säurederivat; rot = blockierter Quadrant

a) Koordination mit der *si*-Seite; b) Koordination mit der *re*-Seite

Für spätere grundlegende Überlegungen hinsichtlich der Ligandenoptimierung, wird das Quadrantenmodell, und der daraus abgeleitete sterische Einfluss auf die Koordination am Metallzentrum, auf ein 2-dimensionales Modell mit „Reaktionsraum“ am Metallzentrum reduziert (Abbildung 1-10).

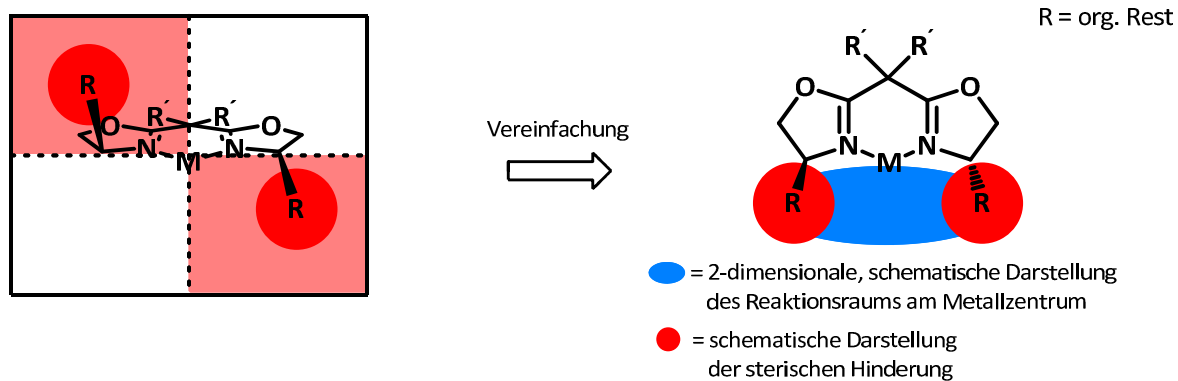


Abbildung 1-10: Reduzierte Darstellung des Quadrantenmodells am Beispiel eines Bisoxazolinokomplexes

Bekannte chirale N-heterocyclische Liganden sind die von PFALTZ^[3] und MASAMUNE^[18] bzw. EVANS^[4] vorgestellten Semicorrine bzw. Bisoxazoline. Diese Ligandenstrukturen (Abbildung 1-11) lassen sich formal aus dem Corrin- bzw. Porphyringerüst ableiten (Abbildung 1-2).

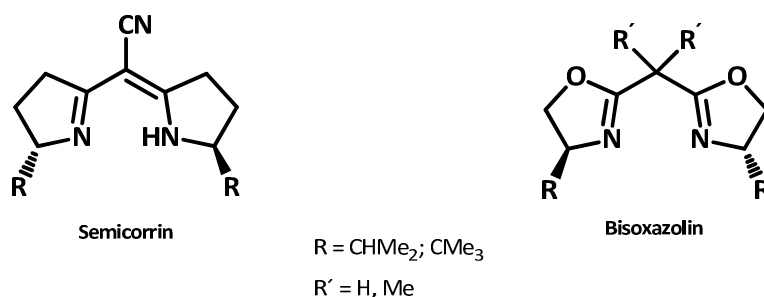


Abbildung 1-11: Semicorrin und Bisoxazolin

Komplexe der Semicorrine und Bisoxazoline sind effektive Katalysatoren für zahlreiche Reaktionen wie zum Beispiel Diels-Alder-, Aldol-, En- und, Michaelreaktionen sowie für Cyclopropanierungen.^[19] Für diesen Reaktionen werden überwiegend Kupferkomplexe dieser Liganden eingesetzt. Besonders Bisoxazolinliganden haben aufgrund des einfachen synthetischen Zugangs aus natürlichen Aminosäuren wie Valin bzw. *tert*-Leucin Einzug als gebräuchliche Liganden gefunden.^[4]

Komplexe mit Kupfer finden sich nicht nur im Themengebiet der asymmetrischen Synthese wieder. Sie sind außerdem sowohl in menschlichen und tierischen als auch in pflanzlichen Organismen als kupferhaltige Enzyme mit existenzieller Bedeutung präsent.

1.2 Kupfer-„O₂-Addukt“-Komplexe

Allgemein lassen sich die zuvor erwähnten Kupferenzyme in drei verschiedene Proteintypen einteilen:^[20,21]

Proteine des Typs 1 wirken in Elektronentransfer-Reaktionen und sind unter anderem Bestandteil der Photosynthese. Sie enthalten als aktives Zentrum nur ein Kupferion und werden wegen ihrer starken Blaufärbung auch „blaue Kupferproteine“ genannt.^[20,21] Ein Beispiel ist das Azurin (Abbildung 1-12) aus *Alcaligenes denitrificans*.^[22]

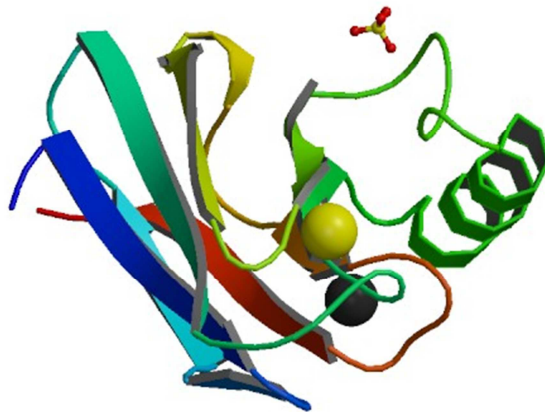


Abbildung 1-12: Azurin^[23]

Typ 2 Kupferproteine besitzen ebenfalls nur ein Kupferion als aktives Zentrum. Sie werden oft als „normale Kupferproteine“ eingeordnet. Einige dieser Proteine sind Oxidasen, die Oxidationen mit Sauerstoff katalysieren, ohne diesen jedoch zu übertragen. Außerdem existieren Mono- und Dioxygenasen, die in der Lage sind ein bzw. zwei Sauerstoffatome auf ein Substrat zu übertragen. Ein weiteres Beispiel ist die Superoxid-Dismutase (SOD1)^[24] (Abbildung 1-13), welche als zweikerniger Komplex mit einem zusätzlichen Zinkion im aktiven Zentrum vorliegt.^[20,21]

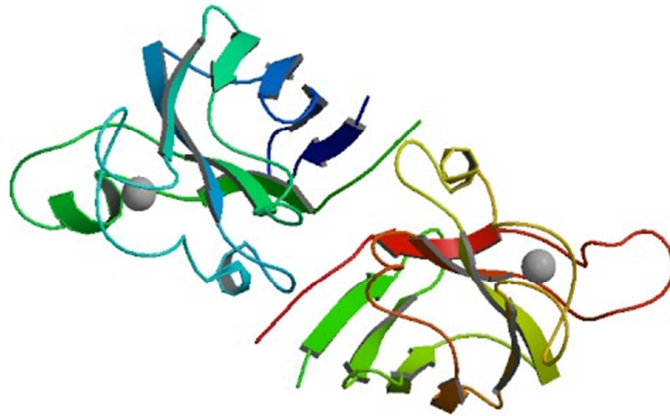


Abbildung 1-13: SOD1^[25]

Zu dem dritten Typ der Kupferproteine gehört unter anderem der Blutfarbstoff Hämocyanin. Ähnlich wie das zuvor erwähnte eisenhaltige Hämoglobin, das für den Transport des Sauerstoffs im Blut der meisten höheren Lebewesen vorkommt (Säugetiere, Vögel)^[21] wird in anderen Lebewesen wie Spinnen, Krebsen oder Kraken diese Aufgabe von Proteinen mit Kupferzentralteilchen übernommen (Abbildung 1-14).^[26,27] Weitere Beispiele sind Oxygenasen, wie die Tyrosinase sowie Oxidasen, wie die Catechol-Oxidase. Die Metalloproteine dieses Typs liegen im Gegensatz zu Typ 1 und 2 mit einem dinuklearen Kupferzentrum vor. Die bestimmende Funktion dieser Proteine liegt im Transport und der Aktivierung von reversibel gebundenem molekularem Sauerstoff.^[20,21,28]

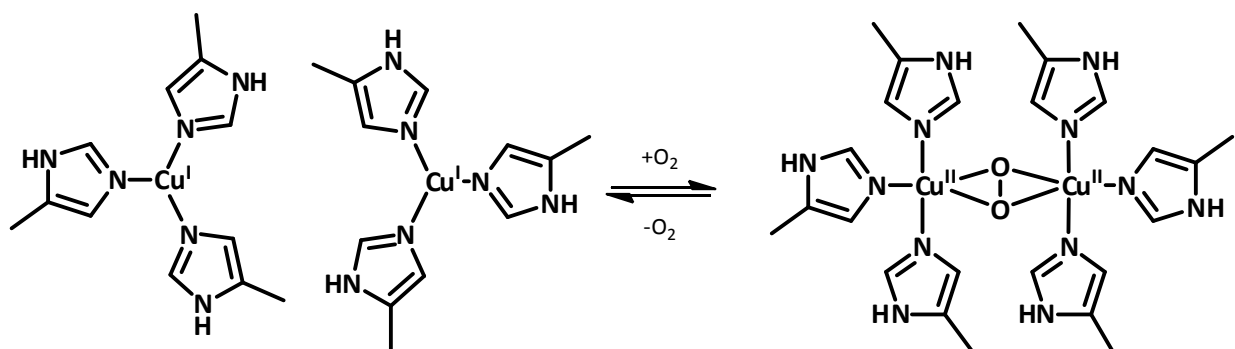


Abbildung 1-14: Reversible Bindung von O₂ durch Hämocyanin^[21]

Das Katalyseprinzip der Kupferproteine, für selektive Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff, könnte eine attraktive Alternative für das chemische Labor sein. Statt unter harschen Reaktionsbedingungen oder unter Verwendung sehr starker Oxidationsmittel, ist eine analoge Reaktionsführung unter milden Bedingungen, im Idealfall mit atmosphärischen Sauerstoff, im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit, Umwelt und Sicherheitsaspekten erstrebenswert.^[20,29,30]

Dem entsprechend ist es ein bedeutendes Ziel, die Funktionalität dieser Kupferproteine nachzubilden und in Form von auf kleineren Modellkomplexen in der chemischen Synthese einsetzen zu können. In diesem Zusammenhang sind N-Heterocyclen ein häufig zu findendes Strukturelement. Die Untersuchungen an Modellschubstanzen dienen weiterhin dem tieferen Verständnis der genauen Abläufe von Oxidationsprozessen der Proteine. Diese sind größtenteils im Detail noch ungeklärt.^[27,31]

Es gibt eine ganze Reihe von Möglichkeiten wie Sauerstoff an Metallionen koordinieren kann, wie zum Beispiel die Variante des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -PeroxoKomplexes, den das Hämocyanin im aktiven Zentrum ausbildet (Abbildung 1-14). Durch die Forschung an Modellkomplexen wurden in den letzten Jahren einige Varianten dargestellt und hinreichend stabilisiert, sodass die Charakterisierung der Komplexe aus Abbildung 1-15 möglich war.^[30,32,33,34]

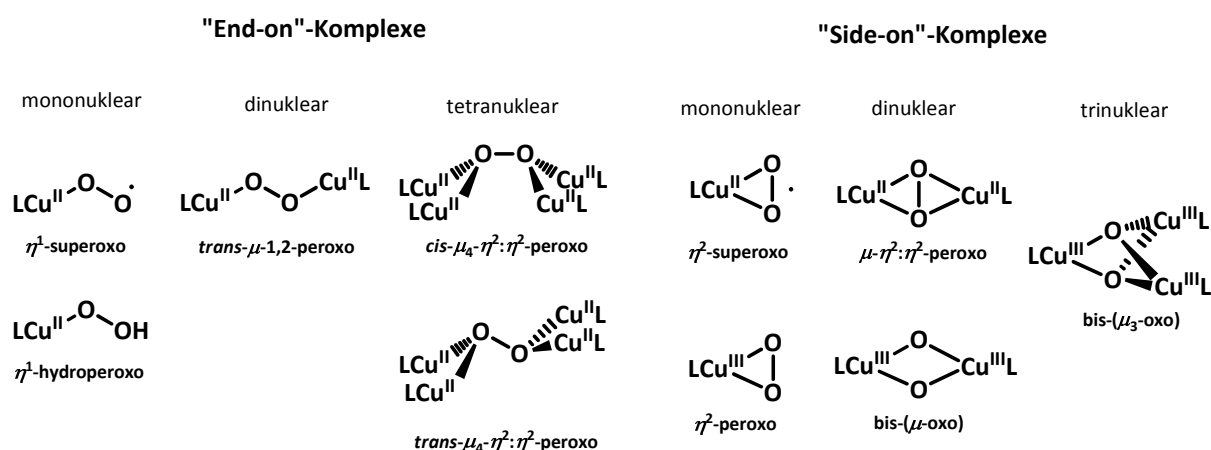


Abbildung 1-15: Schematische Übersicht ausgesuchter Kupfer-„O₂-Addukt“-Spezies

Diese Intermediate lassen sich grob in zwei Gruppen einteilen: Zum einen in die „End-on“-Komplexe, in denen das Sauerstoffmolekül nur mit einem Sauerstoffatom an ein Kupferion koordiniert, und zum anderen in „Side-on“-Komplexe, in denen das Sauerstoffmolekül seitlich mit beiden Sauerstoffatomen an die Kupferionen koordiniert (Abbildung 1-15). Die „End-on“-Koordination wird bevorzugt von tetradentaten Liganden stabilisiert, wohingegen die „Side-on“-Koordination von bi- und tridentaten Liganden begünstigt wird.^[35]

Angeichts der thermischen Instabilität erfolgt die Präparation von „O₂-Addukt“-Komplexen typischerweise bei Temperaturen um 200 K. Infolge des aktivierten Sauerstoffs sind die Addukte meist sehr reaktiv und daher trotz tiefer Temperaturen nur sehr kurzlebig. Die in Abbildung 1-15 gezeigten „O₂-Addukt“-Spezies liegen häufig nicht diskret in einer einzigen Koordinationsform vor, sondern stehen miteinander in einem schnellen Gleichgewicht (Abbildung 1-16).^[36]

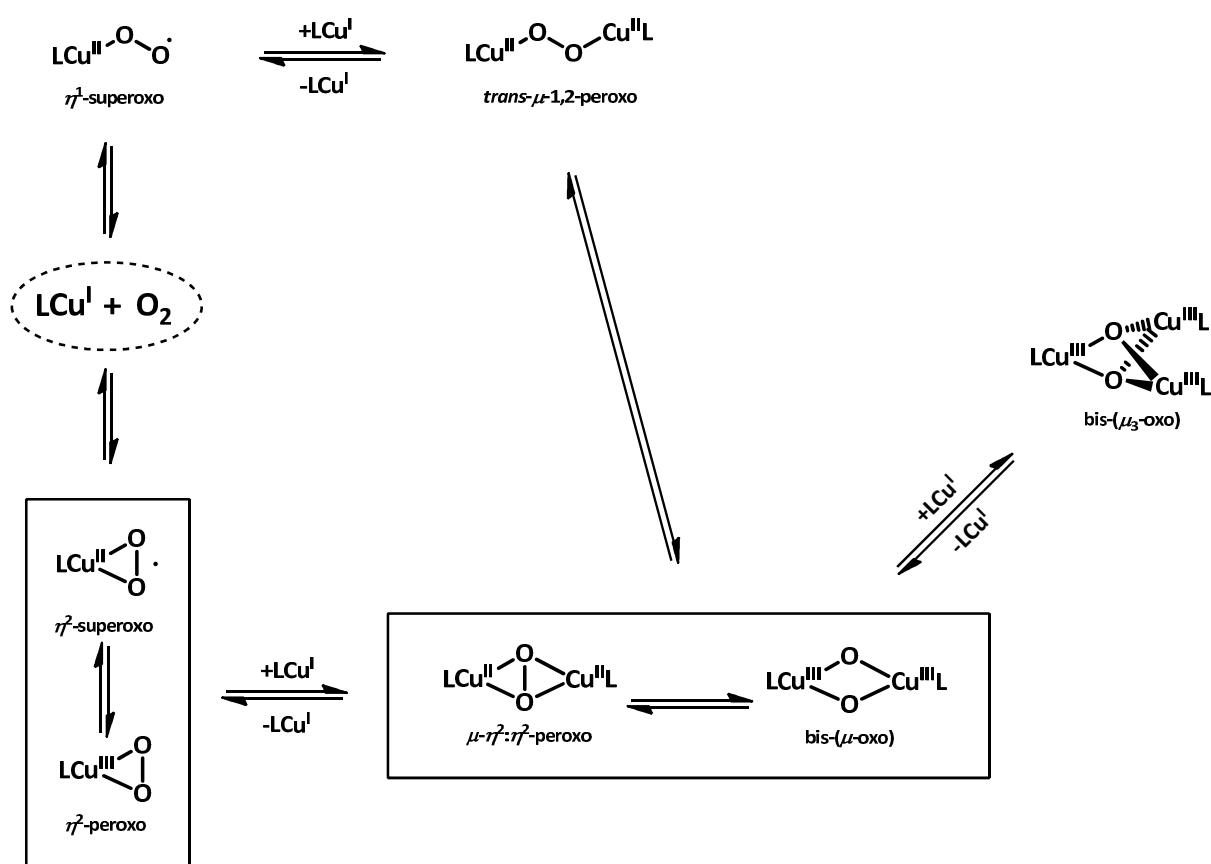


Abbildung 1-16: Mögliche Gleichgewichtsreaktionen zwischen verschiedenen „O₂-Addukt“-Komplexen

Gewöhnlich lässt sich durch Veränderung der Konzentration oder des Lösungsmittels, eine Verschiebung der Gleichgewichte in die eine oder andere Richtung erreichen.^[37–39] Massiven Einfluss auf Stabilität und Koordinationsverhältnisse übt die Wahl der Liganden auf das System aus. Dementsprechend liegt ein Schwerpunkt der heutigen Forschung im Design geeigneter Liganden. Ziel ist es weitere Cu/O₂-Intermediate zu erzeugen oder bekannte Intermediate besser zu stabilisieren, um neue und tiefere Einblicke in die Oxidationsprozesse von biologischen Systemen zu erhalten, und somit zu biomimetischen Systemen zu gelangen, die selektive Oxidationen von organischen Substraten erlauben.^[20,36,40]

2. Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Darstellung und Charakterisierung von neuen C-verbrückten N-heterocyclischen Ligandensystemen. Bei den folgenden Untersuchungen soll besonderes Augenmerk sowohl auf die Darstellung von C_2 -symmetrischen Liganden, vor dem Hintergrund der asymmetrischen Katalyse, als auch auf die Synthese von bi- bzw. tridentaten Chelatliganden für sauerstoffaktivierende Koordinationsverbindungen gelegt werden.

2.1 Chirale N-heterocyclische Liganden mit C_2 -Symmetrie

Die bekanntesten chiralen N-heterocyclischen Liganden sind die von MASAMUNE ET AL.^[18] eingeführten und von EVANS ET AL.^[4] optimierten Bisoxazoline. Durch eine Methylenverbrückung zwischen aliphatischen N-Heterocyclen lassen sich zu dem Bisoxazolin strukturähnliche Systeme, wie das in Abbildung 2-1 gezeigte Bis-Piperidin, aufbauen.

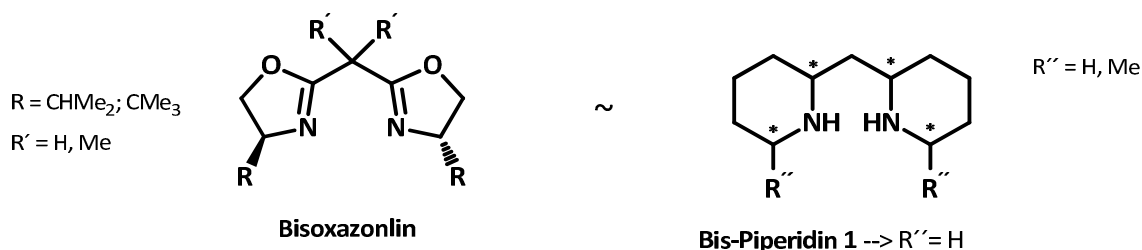


Abbildung 2-1: Analogiebetrachtung von Bisoxazolin- und Bis-Piperidingerüsten

Im Unterschied zu den Bisoxazolinen, liegt der Stickstoff in einer anderen Hybridisierung vor und die stereogenen Zentren befinden sich im Rückgrat von **1**. Da Liganden dieses Typs bisher unbeachtet in der Übergangsmetallkatalyse sind, sollen Verbindungen aufbauend auf der Grundstruktur von **1** hergestellt werden. Da bislang für derartige Systeme noch keine Synthese zur direkten enantiomerenreinen Darstellung existieren, soll eine entsprechende Methode gefunden werden. Weiterhin sollen die so gewonnenen Liganden zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden, die dann auf ihre Anwendbarkeit als Katalysatoren untersucht werden sollen.

2.2 Kupfer-„O₂-Addukt“-Komplexe

Für die Darstellung von „O₂-Addukt“-Komplexen sollen neue und für dieses Themengebiet unbekannte Liganden synthetisiert und studiert werden, wobei wiederum das Strukturmotiv der C-verbrückten N-Heterocyclen der Ausgangspunkt für die Ligandensynthese ist. Im Unterschied zu der vorstehend beschriebenen Anwendung als Katalysatoren, ist die Enantiomerenreinheit der Liganden hier keine notwendige Bedingung. Neben dem bidentaten aliphatischen Bis-Piperidingrundgerüst sind auch aromatische und tripodale Systeme als Liganden von Interesse (Abbildung 2-2), da Liganden diesen Typs in der Literatur häufige Erwähnung finden.^[35,36,40]

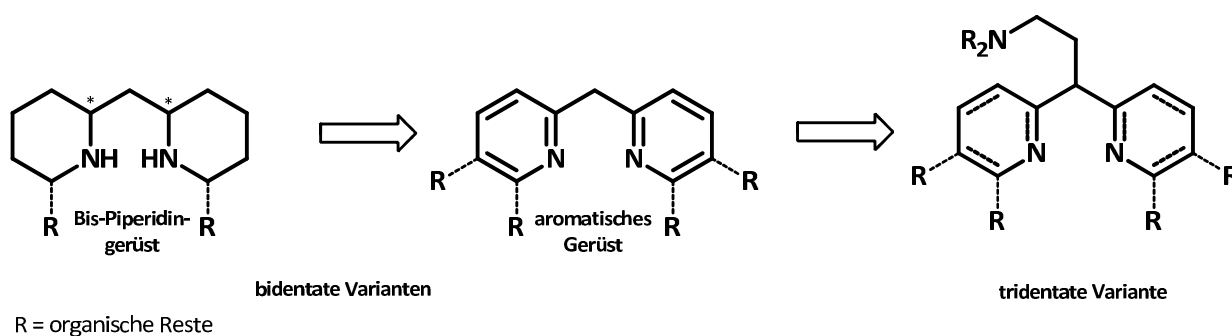


Abbildung 2-2: Aliphatische und aromatische N-Heterocyclen

Mit einer auf dieser Basis erzeugten Ligandenbibliothek, kann ein erstes Screening für eine etwaige Tauglichkeit zur Darstellung von Cu/O₂-Intermediat-Komplexen erfolgen. Für ausgewählte Liganden sollen sich, beim Auftreten von O₂-Addukt-Spezies, detailliertere Untersuchungen zur O₂-Bindungscharakteristik anschließen.

3. Ergebnisse und Auswertung

3.1 Chirale Liganden

Eine einfache Grundstruktur **1** der C_2 -symmetrischen Ligandensysteme wurde schon in vorausgegangenen Arbeiten im AK GÖTTLICH^[41,42] mit dem Hinblick auf asymmetrische Katalyse vorgestellt. Wird das Bis-Piperidin über die Syntheseroute (siehe Abschnitt 3.2.11 und Abbildung 3-73) von BIRKHOFFER^[43,44] hergestellt, ist das entstehende Ligandensystem für asymmetrische Anwendungen unzureichend aufgebaut. Auf diesem Weg lässt sich nur ein unsubstituiertes Bis-Piperidingerüst synthetisieren, welches keine sterisch anspruchsvollen Gruppen besitzt (Abbildung 3-1). Dadurch kann keine bevorzugte Koordination am Metallzentrum eines prochiralen Substrates induziert, und somit kein Einfluß auf die Reaktion hinsichtlich der Stereochemie erzielt werden. Eine nachträgliche selektive Substitution am C6-Kohlenstoff des Ringgerüsts ist kaum zu erreichen.

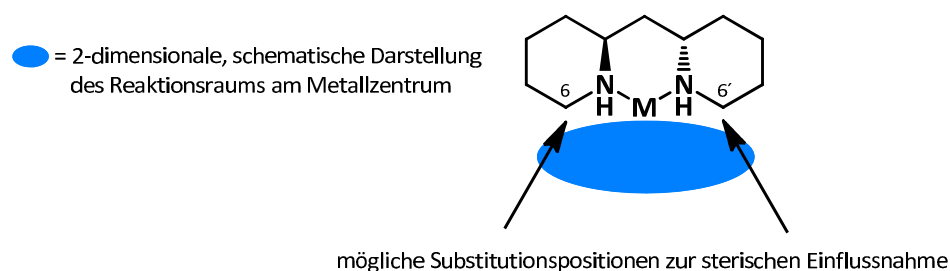


Abbildung 3-1: Reaktionsraum eines Bis-Piperidin-Komplexes

Eine andere Möglichkeit ist die Darstellung über aromatische Vorläufer, um an verschiedenste bidentate C_2 -symmetrische Bis-Piperidinderivate zu gelangen. Ein Beispiel ist der Ligand Bis(6-methylpyridin) **2** (Abbildung 3-2), der durch eine nukleophile Substitution eines (6-Methyl-2-pyridyl)methylolithium-Nukleophiles und α -Picolin als Elektrophil dargestellt werden kann.^[45] Nach einem Reduktionsschritt kann ein am C6-Kohlenstoff methyliertes Bis-Piperidinderivat erhalten werden. Die Methylgruppen des Liganden **3** sollten den sterischen Anspruch zwar erhöhen, bergen aber ein weiteres Problem. Der entstandene Ligand enthält vier statt zwei stereogene Zentren, wodurch die potentielle

Anzahl entstehender Stereoisomere bei der Reaktion erhöht, somit die Isolation eines reinen Enantiomers erschwert und die Ökonomie der Reaktion stark gemindert wird

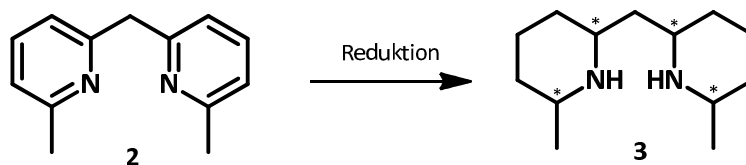


Abbildung 3-2: Darstellung eines sterisch anspruchsvolleren Bis-Piperidins (Teil 1)

Da für die Trennung bzw. selektive Synthese der Enantiomere des Bis-Piperidins noch keine hinreichenden Methoden gefunden wurden, wird die Synthese alkylierter Systeme wie **3** nicht weiter verfolgt.

Eine strukturell sehr ähnliche Variante wird durch Erweiterung des Ringsystems mit einem anellierten Aromaten erreicht (Abbildung 3-3). Der Ligand **4** ist wiederum eine sterisch anspruchsvollere Modifikation des Bis-Piperidingerütes, wobei der C6-Kohlenstoff nun sp^2 -hybridisiert ist und somit nicht mehr asymmetrisch substituiert sein kann.

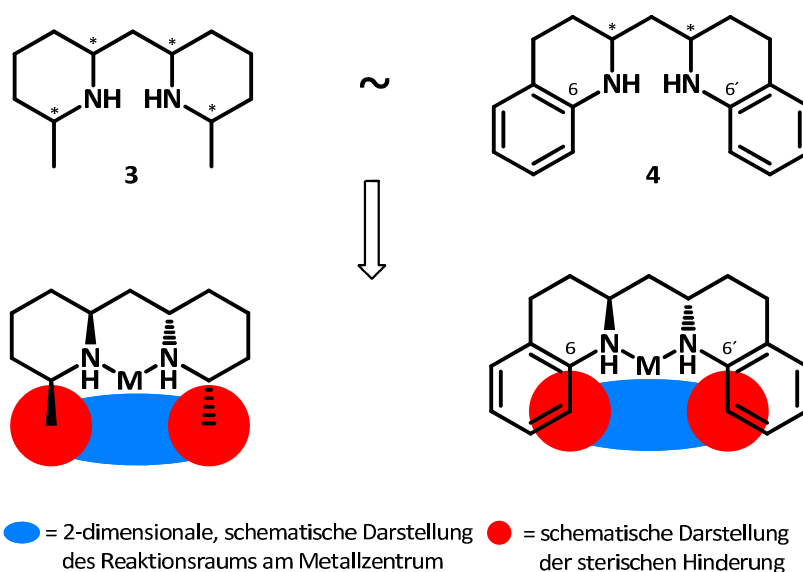


Abbildung 3-3: Darstellung eines sterisch anspruchsvolleren Bis-Piperidins (Teil 2)

3.1.1 Syntheseplanung Bis-(1,2,3,4-Tetrahydrochinolin) (BTHC)

3.1.1.1 Vorüberlegungen

Um das in Abbildung 3-3 gezeigte Bis-(1,2,3,4-Tetrahydrochinolin) **4** darzustellen gibt es zwei mögliche Ansätze. Zum einen sollte eine Synthese des BTHC durch eine nukleophile Substitution von Tetrahydrochinolin **6** mit der entsprechenden Cupratverbindung **5** realisierbar sein (Abbildung 3-4). Idealerweise kommen enantiomerenreine Edukten zum Einsatz, um selektiv zum (R,R) bzw. (S,S) Enantiomer zu gelangen.

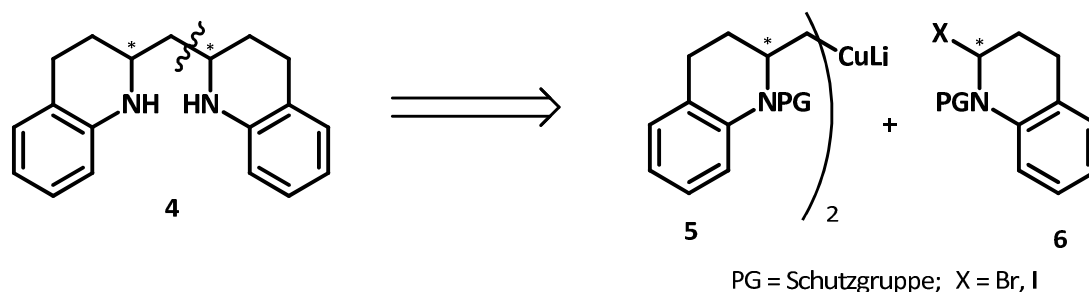


Abbildung 3-4: Retrosynthese BTHC – Weg 1

Die Verbindungen **5** und **6** sind jedoch weder kommerziell verfügbar, noch ohne Weiteres enantiomerenrein darzustellen.

Zum anderen wäre die Reduktion des entsprechenden aromatischen Vorläufers denkbar. Das Bis-Chinolin **7** (BC) ist zum ersten Mal im Jahr 1920 von SCHEIBE ET AL. durch eine Kondensation^[46] von 2-Chlorchinolin mit 2-Methylchinolin synthetisiert worden. Ausgehend von der BC-Struktur muss, um den Liganden BTHC zu synthetisieren, ein Reduktionsschritt folgen (Abbildung 3-5).

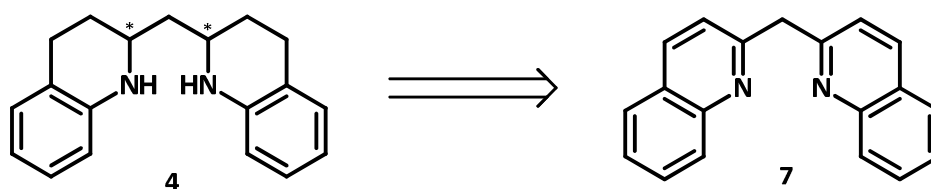


Abbildung 3-5: Retrosynthese BTHC – Weg 2

Damit ein reines Stereoisomer erhalten wird, gibt es prinzipiell zwei Ansatzpunkte: Eine asymmetrische Hydrierung des Bis-Chinolins, bei der nur ein Enantiomer selektiv gebildet wird, oder die anschließende Trennung der Stereoisomere nach einer unselektiven Reduktion. Die selektive Darstellung eines Enantiomers ist naturgemäß die vorteilhaftere Variante. Wird die Reduktion ohne einen asymmetrischen Induktor durchgeführt, erhält man bei einem C_2 -symmetrischen Substrat mit zwei stereogenen Zentren, eine statistische Produktverteilung von gleichen Teilen Racemat und *meso*-Form (Abbildung 3-6).

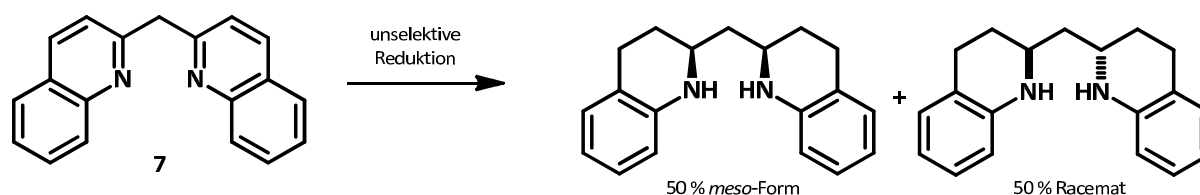


Abbildung 3-6: Diastereomerengemisch nach unselektivem Reduktionsschritt

Hieraus folgt, dass die Ausbeute für ein explizites Enantiomer selbst bei einer optimalen Trennung maximal 25 % betragen kann. Mit einem geeigneten chiralen Katalysator sollte die asymmetrische Variante deutlich ökonomischer verlaufen.

3.1.1.2 Asymmetrische Hydrierung von Chinolinen

1,2,3,4-Tetrahydrochinolin, bei dem es sich um die maßgebende Komponente des Zielliganden **4** handelt, ist ein wichtiges Strukturelement einiger natürlich vorkommender Alkaloide. In der Rinde der Pflanze *Galipea officinalis* lassen sich Beispiele^[47,48] solcher Alkaloide finden.

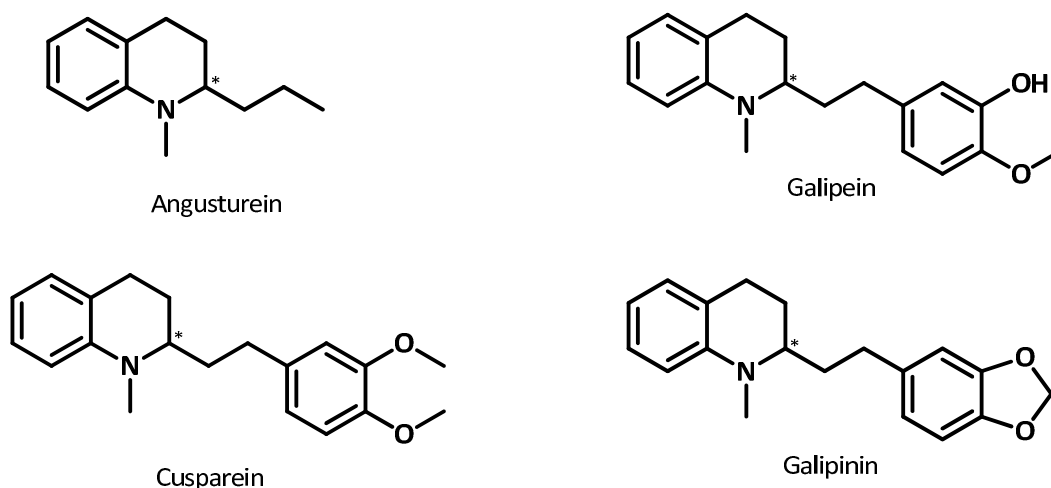


Abbildung 3-7: 1,2,3,4-Tetrahydrochinoline aus *Galipea officinalis*

Da solche Naturstoffe potentielle pharmazeutische Anwendung besitzen, ist in den letzten Jahren das Interesse zur gezielten Darstellung von enantiomerenreinen Tetrahydrochinolinen gestiegen. Bei den *Galipea officinalis*-Alkaloiden wurde unter anderem eine Wirksamkeit gegen Malariaerreger^[47] und das *Mycobacterium tuberculosis*^[49] berichtet. Die asymmetrische Hydrierung ist bei Verbindungen wie Olefinen, Ketonen und Iminen schon lange Gegenstand der Forschung und wurde bei vielen Substraten mit großem Erfolg durchgeführt.^[50,51] Heterocyclische Aromaten wie die Chinoline wurden in dem Zusammenhang vergleichsweise spärlich untersucht. Diese Verbindungen weisen durch ihre Aromatizität eine erhöhte Stabilität auf und sind daher in der Regel nicht aktiv genug, um erwähnenswert Umsätze zu erreichen.

Das erste Beispiel für eine hoch enantioselektive Hydrierung von Chinolinderivaten wurde von ZHOU ET AL. in 2003 vorgestellt.^[51,52] Diese übergangsmetall-katalysierte Synthese wurde in Toluol bei einem Wasserstoffdruck von ca. 50 bar (700 psi) durchgeführt. Als Katalysator wurde ein Komplex aus $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit verschiedenen chiralen Liganden getestet, wobei sich

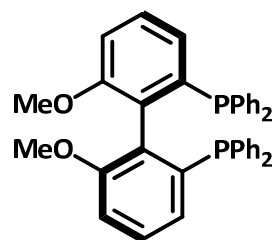


Abbildung 3-8: (R)-MeO-Biphep

MeO-Biphep (Abbildung 3-8) für die verwendeten Chinolinderivate am besten eignete. Als Additiv wurde elementares Iod zur Aktivierung zugesetzt. Für einige Substrate war ein

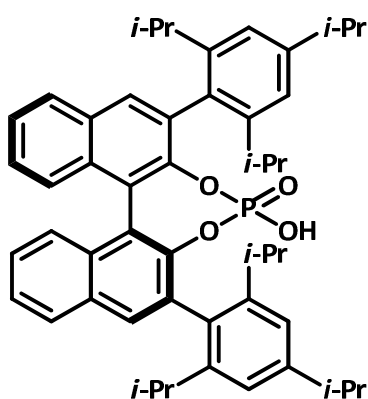


Abbildung 3-9: (S)-TRIP

Enantiomerenüberschuss von 96 % erreichbar. 2006 wurde von RUEPING ET AL. eine organokatalytische Methode^[53] präsentiert. Bei dieser Transfer-Hydrierung dient ein Hantzsch Ester (HEH, Abbildung 3-13) als Hydriddonor, während das Chinolinderivat mittels einer chiralen Brønstedsäure aktiviert wird. Als aktivierende Agenzien finden chirale Phosphorsäuren auf Binolbasis (BNPA) wie (S)- bzw. (R)-TRIP Verwendung (Abbildung 3-9). Mit dieser

Methode wurde für einige Tetrahydrochinoline ein Enantiomerenüberschuss von > 99 % erreicht. Aufgrund der einfacheren Durchführbarkeit und des sehr hohen ee, wurde versucht das Katalyse-System von RUEPING ET AL. auf den BC-Liganden zu übertragen.

3.1.2 Darstellung Di(chinolin-2-yl)methan (Bis-Chinolin)

Der Ligand **7** lässt sich, wie aus der vorangegangenen Arbeit^[41] bekannt, in gleicher Weise wie das eingangs erwähnte Bis(6-methylpyridin) **2** darstellen. Da die Synthese mittels Lithiumorganyl jedoch mit geringer Ausbeute auf Grund zahlreicher Nebenprodukte verlief, wurde eine optimierte Mikrowellensynthese in Anlehnung an die Originalvorschrift^[46] von SCHEIBE erarbeitet.

Bei Temperaturen > 200 °C kann analog einer Ziegler-Reaktion 2-Methylchinolin nukleophil das 2-Chlorchinolin am C2-Kohlenstoff angreifen und unter HCl-Abspaltung zu **7** kondensieren (Abbildung 3-10). Bei dieser Synthese fungiert Chinaldin als Lösungsmittel und als Reaktant, sodass idealerweise zwei Äquivalente verwendet werden.

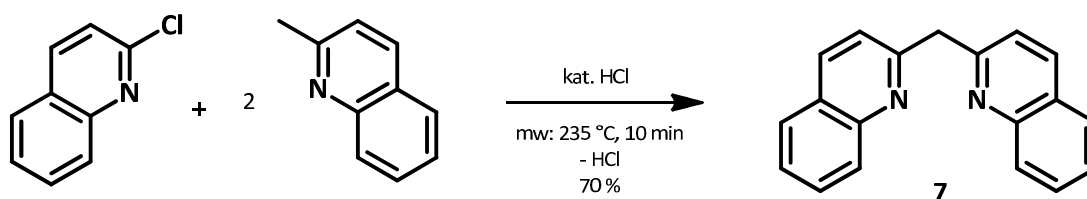


Abbildung 3-10: Mikrowellensynthese BC 7

Die Reaktion wird in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt, wobei es sich empfiehlt in einem offenen System zu arbeiten: Bei dem Eintritt der Reaktion, welcher häufig sehr heftig erfolgt, entwickelt sich in einem üblicherweise geschlossenen Mikrowellengefäß schlagartig ein Überdruck. Dieser ist einerseits aus arbeitstechnischen Gründen ein zusätzliches Risiko und andererseits wird das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Edukte verschoben, da ein erhöhter Druck der HCl-Eliminierung entgegenwirkt. Dieser Umstand ließ sich in einer verminderten Ausbeute wiederfinden. Eine längere Reaktionsdauer führt zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten im Besonderen von Tri(chinolin-2-yl)methan (Tris-Chinolin). Um das Bis-Chinolin zu isolieren, hat sich vorzugsweise die Fällung als schwerlöslicher Cobaltkomplex bewährt. Das Bis-Chinolin kann sukzessive durch einen Ligandenaustausch mit Ammoniak aus dem Cobaltkomplex freigesetzt werden. Ähnliche Ergebnisse mit etwas geringerer Ausbeute wurden mit ZnCl_2 bzw. ZnBr_2 erzielt.

Direkte Kristallisationsversuche der Cobalt- bzw. Zinkkomplexe von **7** führten infolge der Schwerlöslichkeit nicht zum Erfolg. In HCl-sauren Lösungen konnten die schwerlöslichen BC-Komplexe zwar wieder in Lösung gebracht und durch Einengen rote Kristalle erhalten werden, aber durch die Addition von HCl wurde der ursprüngliche Komplex zerstört.

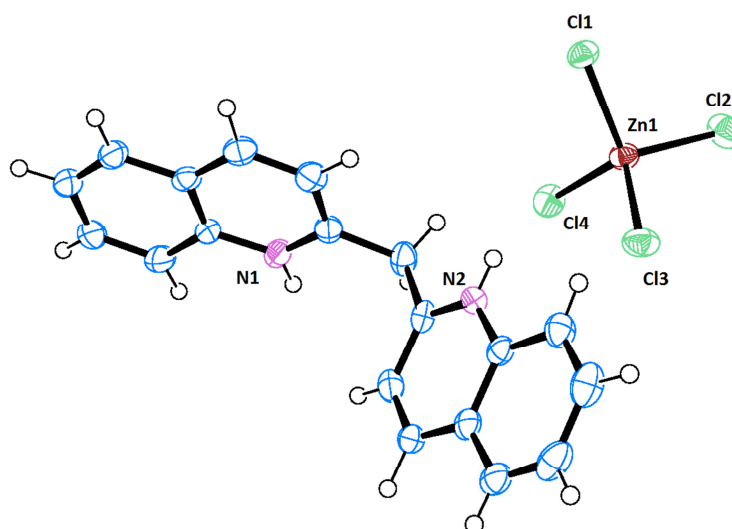


Abbildung 3-11: Molekülstruktur $\text{H}_2\text{BC}[\text{ZnCl}_4]$

Durch die Protonierung der Stickstoffatome wird deren Donoreigenschaft aufgehoben. Es bildet sich ein Tetrachloridozinkat-Komplex mit dem zweifach protonierten Bis-Chinolin (H_2BC^{2+}) als Kation (Abbildung 3-11).

3.1.3 Darstellung Bis-(1,2,3,4-Tetrahydrochinolin) (BTHC)

3.1.3.1 Asymmetrische Darstellungsversuche BTHC mit BNPA und HEH

Erste Experimente der asymmetrischen Transfer-Hydrierung nach RUEPING, wurden mit einem etwas vereinfachten System, respektive mit einem sterisch wenig bis gar nicht anspruchsvollen Binolderivat **8** ausgeführt. Diese Maßnahme begründete sich zum einen darauf, dass **8** sehr einfach in einer 1-stufigen Synthese^[54] darzustellen ist und dass für die Erprobung der generellen Tauglichkeit und das Auffinden geeigneter Reaktionsbedingungen das sterisch weniger gehinderte Binolderivat **8** ebenso geeignet sein sollte, wie das 3,3'-disubstituierte System **9**.

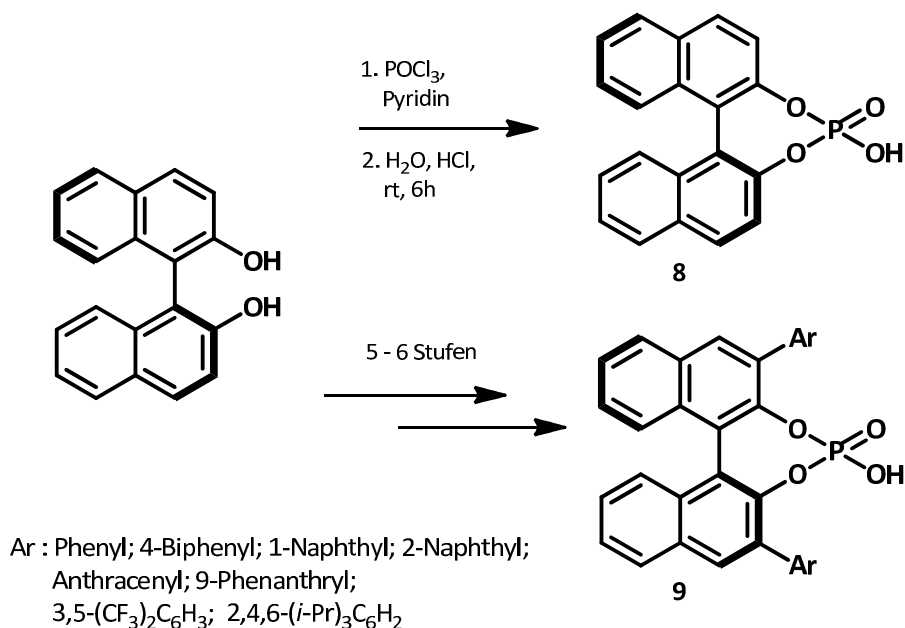


Abbildung 3-12: Darstellung chirale Phosphorsäuren

Zum anderen ist die Synthese^[55] der 3,3'-disubstituierten BNPA's ungleich aufwendiger und die käuflichen Derivate sind kostenintensiv. Der benötigte Hantzsch Ester konnte mittels Eintopfsynthese^[56] in der Mikrowelle dargestellt werden.

Ein 1,4-Dihydropyridin ist durch Abgabe von zwei H-Atomen (als H⁻ und H⁺)^[57,61] in der Lage eine Doppelbindung zu reduzieren. Im Allgemeinen werden für jede Doppelbindung 1.2 eq. HEH eingesetzt, sodass für die vollständige Reduktion zum BTHC 4.8 eq. benötigt werden.

Die Durchführung kann in Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Toluol mit 5 mol % des Katalysators **8** (Abbildung 3-13) erfolgen. Erwartungsgemäß dürfte bei diesen Voraussetzungen nur eine sehr geringer Enantiomerenüberschuss induziert werden und ein Produktgemisch aus ~ 50 % *meso*-Form und ~ 50 % Racemat entstehen (analog Abbildung 3-6). Im Anschluss an eine erfolgreiche Reduktion können ausgewählte BNPA's synthetisiert werden, mit dem Ziel der enantiomerenreinen BTHC-Darstellung.

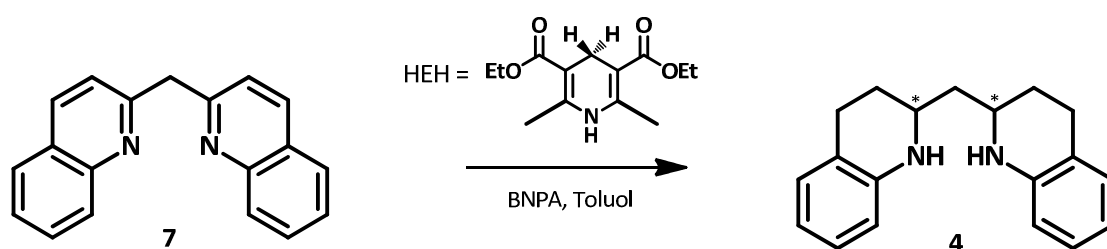


Abbildung 3-13: Schema der geplanten BC-Transfer-Hydrierung

Wieder erwarten ist bei der Reaktion jedoch nicht Verbindung **4** entstanden, sondern es kam bei der Reduktion zum Bindungsbruch an der Methylenbrücke des Liganden. Die Spaltprodukte waren dabei vollständig zu den entsprechenden Tetrahydrochinolinen **10** und **11** reduziert worden (Abbildung 3-14). Blindproben mit TFA anstatt **8** als Brønstedsäure lieferten identische Ergebnisse. Wurden Lösungsmittel wie Diethylether Ethanol oder THF verwendet (Tabelle 3-1), konnte kein Umsatz des Bis-Chinolins festgestellt werden.

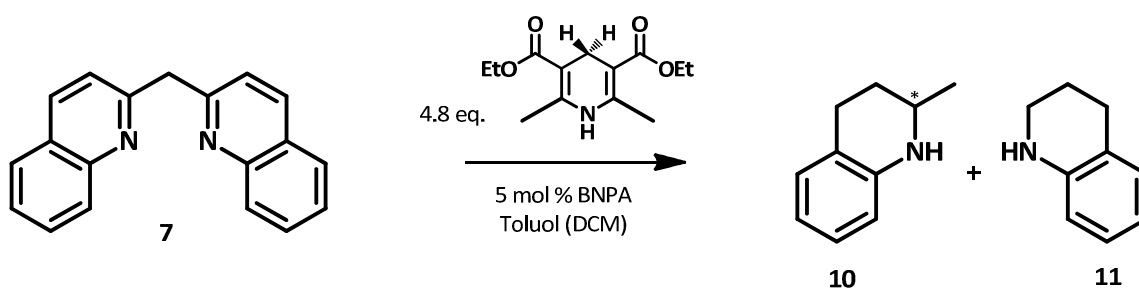


Abbildung 3-14: Spaltprodukte BC-Transfer-Hydrierung

Da nicht ganz klar war, auf welche Weise diese Spaltung verlief bzw. an welchem Punkt der Reduktion der Bruch stattfand, wurde versucht eine Schrittweise Hydrierung durchzuführen. Die reduktive Hydrierung mit 1.2 eq. HEH führte zu Produkt **12** und Spuren der Spaltprodukte **10** und **11** (Abbildung 3-15).

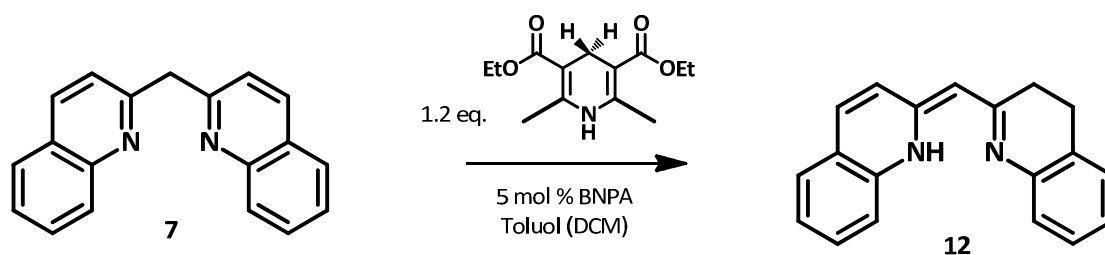


Abbildung 3-15: BC-Transfer-Hydrierung mit 1.2 eq. HEH

Mit 2.4 eq. HEH wurde ein Produktgemisch aus **10**, **11** und **12** erhalten. Ferner wurden kleine Mengen eines bis dato nicht isolierten und somit begrenzt charakterisierten Produktes (274 m/z) und Spuren BTHC detektiert. Verwendung größerer Mengen HEH führte zur vermehrten Bildung der Spaltprodukte **10** und **11**.

N-Heteroaren	HEH / Katalysator	Lösungsmittel	T [°C]	Umsatz	Produkt
BC	4.8 eq. / 5 mol % 8	DCM	40	quant.	10, 11
BC	4.8 eq. / 5 mol % 8	Toluol	60	quant.	10, 11
BC	4.8 eq. / 5 mol % TFA	DCM	40	quant.	10, 11
BC	4.8 eq. / 5 mol % TFA	Toluol	60	quant.	10, 11
BC	1.2 eq. / 5 mol % 8	DCM	40	quant.	12 Spuren 10, 11
BC	2.4 eq. / 5 mol % 8	DCM	40	quant.	10, 11, 12
BC	4.8 eq. / 5 mol % 8	Diethylether	rt	-	-
BC	4.8 eq. / 5 mol % 8	Ethanol	60	-	-
BC	4.8 eq. / 5 mol % 8	THF	50	-	-

Tabelle 3-1: Transfer-Hydrierungsversuche BC

Mit der Variation des Bis-Chinolinsystems durch Substitution an der Methylenbrücke zum Dimethyl(Bis-Chinolin) **13** wurde keine Veränderung des Reaktionsablaufs erreicht (Abbildung 3-16). Bei der Reaktion wurden ausschließlich Spaltprodukte erhalten (Tabelle 3-2).

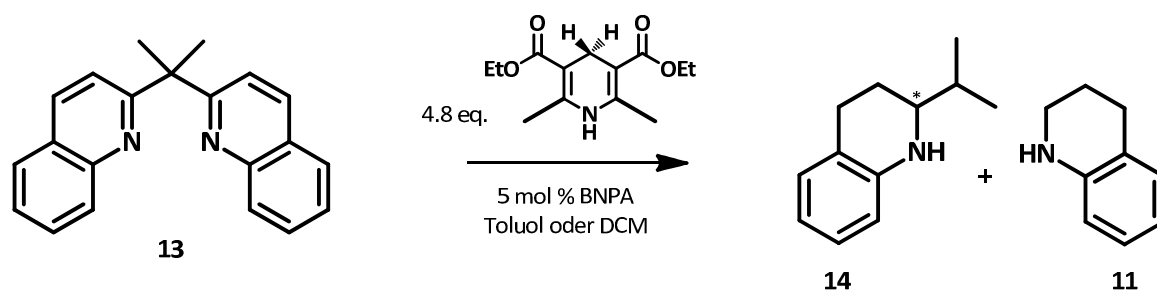


Abbildung 3-16: Spaltprodukte DMBC-Transfer-Hydrierung

N-Heteroaren	H.E. / Katalysator	Lösungsmittel	T [°C]	Umsatz	Produkt
DMBC	4.8 eq. / 5 mol % 8	Toluol	60	quant.	14, 11
DMBC	4.8 eq. / 5 mol % 8	DCM	40	quant.	14, 11
DMBC	4.8 eq. / 5 mol % TFA	Toluol	60	quant.	14, 11
DMBC	4.8 eq. / 5 mol % TFA	DCM	40	quant.	14, 11

Tabelle 3-2: Transfer-Hydrierungsversuche BC-Derivat

Die Vermutung liegt nahe, dass während der reduktiven Hydrierung des Bis-Chinolinsystems eine retroaldolartige Reaktion abläuft (Abbildung 3-17), welche in einem Bindungsbruch an der Methylenbrücke resultiert. Durch Alkylierung an der Methylenbrücke werden die einzelnen Bindungen geschwächt, wodurch prinzipiell die retroaldolartige Reaktion begünstigt wird. In Übereinstimmung mit diesem Effekt konnte daher nicht die geringste Menge an gewünschtem Produkt detektiert werden.

3.1.3.2 Reaktionsverlauf der BC-Transfer-Hydrierung

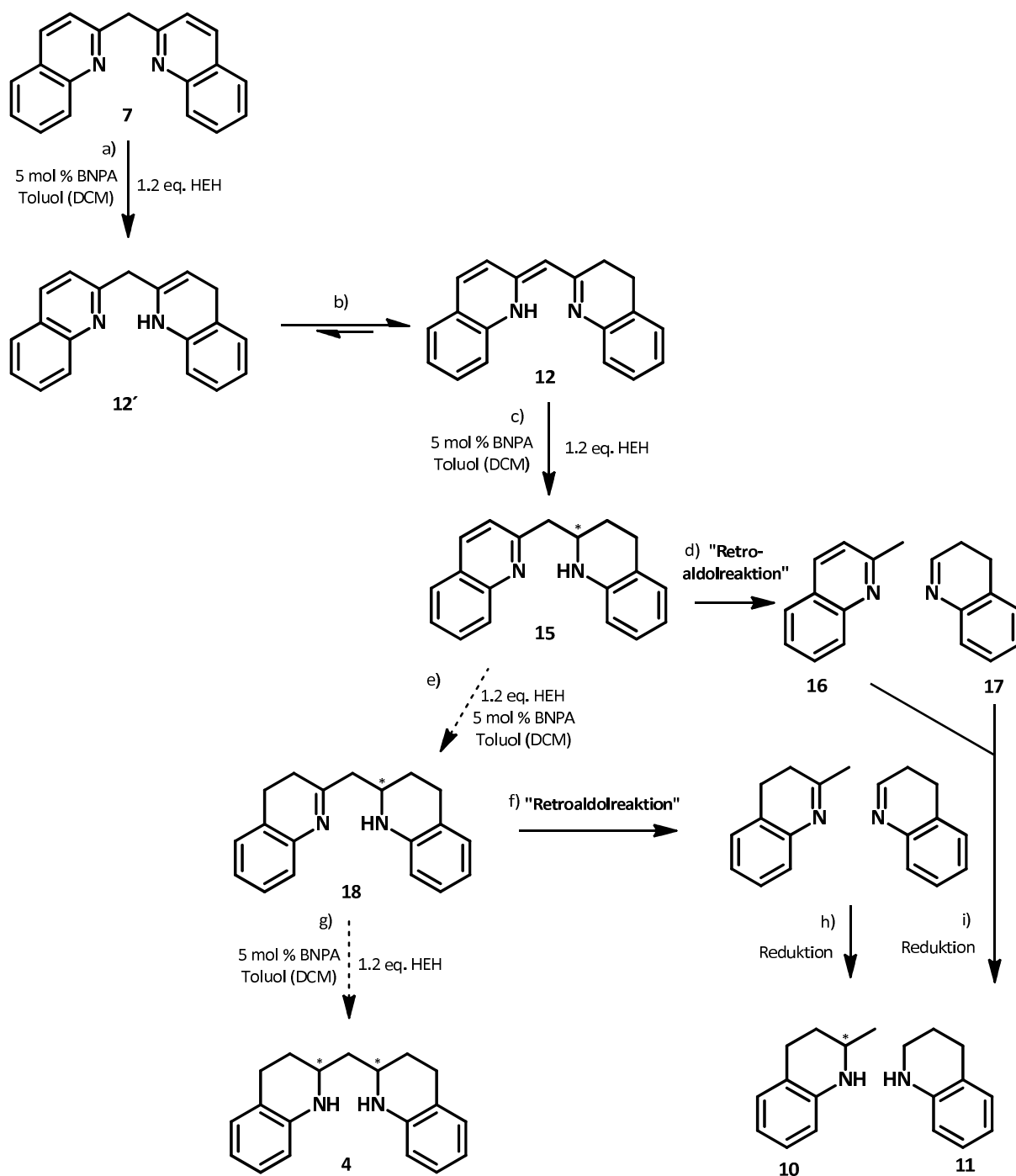


Abbildung 3-17: Transfer-Hydrierungsversuche BC – retroaldolartige Reaktion

Im Schritt a) der Reduktion sollte sich zunächst, entsprechend dem publizierten Mechanismus^[53,57] infolge einer 1,4 Hydrierung (Hydridaddition und Protonierung), das Enamin **12'** bilden. Nach der Isolation des Dihydro-Bis-Chinolins konnte gezeigt werden, dass die tautomere Form **12**, bei der sich das π -System über den größtmöglichen Bereich ausdehnt, wesentlich bevorzugt ist. In NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte nur **12** nachgewiesen werden. Infolge des nächsten Reduktionsschrittes c) dürfte **12** in das (2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoliny)chinolin **15** überführt werden. In einer säurekatalysierten Reaktion kann analog einer Retroaldolreaktion ein Bindungsbruch d) erfolgen. Die zwei Spaltprodukte **16** und **17** können weiter zu den detektierten Spaltprodukten **10** und **11** reduziert i) werden. In Konkurrenz zu der Spaltung ist ein weiterer Reduktionsschritt e) des BC-Gerüsts denkbar, bei dem ein Hexahydro-Bis-Chinolin **18** entsteht, welches wiederum in einer Art Retroaldolreaktion f) weiter reagieren kann. In Konkurrenz zu dieser Spaltung steht der letzte Reduktionsschritt g) in dem das Zielmolekül BTHC gebildet wird. Das Produkt BTHC ist nur in Spuren gaschromatographisch nachweisbar.

Die Problematik des gegenwärtigen Systems liegt in dem Faktum, dass sowohl die Transfer-Hydrierung als auch die 'Retroaldolreaktion' durch die (säurekatalytische) Aktivierung des „Imins“ initiiert werden. Vor dem Hintergrund, dass nach vollständiger Reaktion fast ausschließlich **10** und **11** gefunden wurden, scheinen die Reaktionsschritte d) bzw. f) deutlich schneller abzulaufen, als die Reduktion.

3.1.3.3 BC Reduktion mit Borhydriden

Hydroborate wie NaBH_4 oder NaBH_3CN eignen sich im Allgemeinen zur selektiven Reduktion von Aldehyden, Ketonen und Iminen (bzw. Enaminen) in Anwesenheit einiger anderer funktioneller Gruppen.^[58] Ferner ist bekannt, dass sich N-Heterocyclen wie Chinoline oder Indole zu 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinen bzw. Indolinen reduzieren lassen.^[59–61] Unter der Verwendung von NaBH_4 in einer Carbonsäure, lässt sich besonders bei erhöhten Temperaturen zusätzlich eine Alkylierung des Stickstoffs erreichen. Diese Alkylierung galt es jedoch für den einfachen Fall der Verbindung **4** als Produkt (Abbildung 3-18) zu vermeiden. Dementsprechend wurden die Versuche den Bis-Chinolin-Liganden zu reduzieren mit NaBH_3CN unter Kühlung durchgeführt.

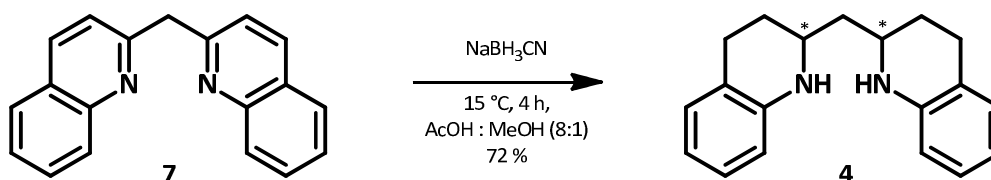


Abbildung 3-18: BC Reduktion mit NaBH_3CN

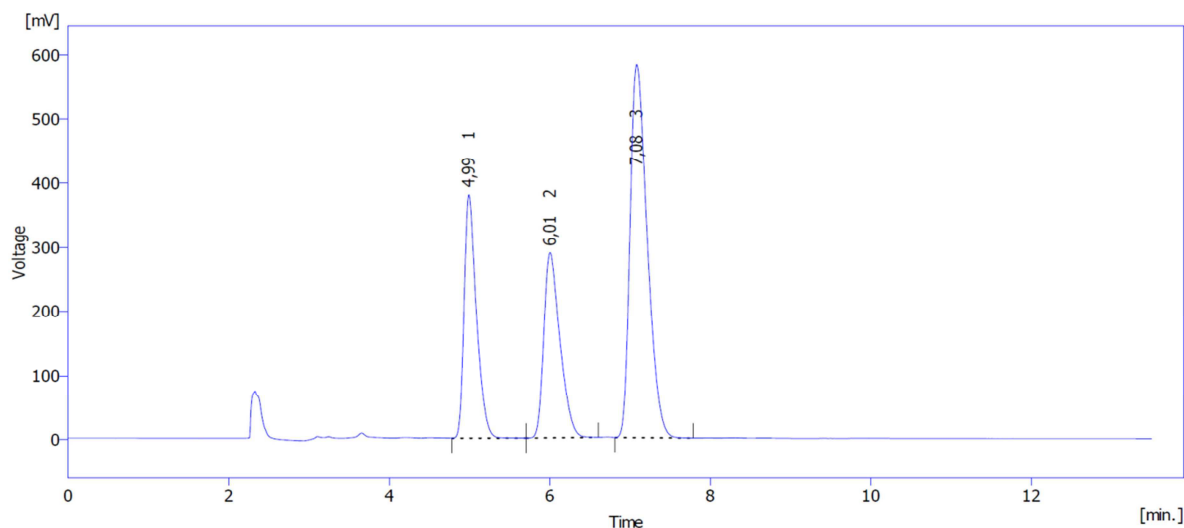
Nach beendeter Reaktion wurden im Gegensatz zu der Reduktion mit BNPA und HEH im Wesentlichen das gewünschte Produkt **4** mit Spuren der Spaltprodukte erhalten. Wie eingangs erwähnt entsteht bei dieser nicht stereoselektiven Hydrierung ein Diastereomerengemisch aus Racemat und *meso*-Form. Für eine Anwendung als Katalysator ist eine Separation der einzelnen Stereoisomere notwendig.

3.1.3.4 Analytik der Stereoisomere mittels HPLC

Die Stereoisomerenzusammensetzung kann sehr effizient mittels chiraler HPLC untersucht werden. Man unterscheidet zwischen zwei grundlegenden Prinzipien: Die Trennung der Stereoisomere erfolgt entweder an einer chiralen stationären Phase (CSP) bzw. mit beschichteter (coated) stationärer Phase (CCP) mit konventionellen Lösungsmitteln oder an einer achiralen stationären Phase mit einer chiralen mobilen Phase (CMP). Die Methode mit chiralen stationären Phasen findet dabei den häufigsten und breitesten Einsatz.^[62] Als analytische HPLC-Säulen standen Chiralpak IA, Chiralpak IB und Chiralpak IC der Firma DAICEL CHIRAL TECHNOLOGIES zur Verfügung. Die besten Ergebnisse wurden mit der IC-Variante erzielt.

Bei genauer Betrachtung der Peakflächen des aus der Reduktion mit NaBH_3CN erhaltenen Diastereomergemisch fällt auf, dass die Verteilung nicht ganz der statistischen Erwartung entspricht (48.2 % *rac* zu 51.8 % *meso*) (Abbildung 3-19 und Tabelle 3-3).

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde durch Messungen der optischen Rotationsdispersion vorgenommen (siehe Abschnitt 5.1.9 und 5.2.4.2). Gemessen wurde ein Enantiomer, wonach sich entsprechend die übrigen Stereoisomere ableiten ließen.



**Abbildung 3-19: Chromatogramm BTHC-Diastereomergemisch;
Chiralpak IC: 98.5 % *n*-Hexan, 1.38 % *i*-PrOH, 0.12 % BuNH_2**

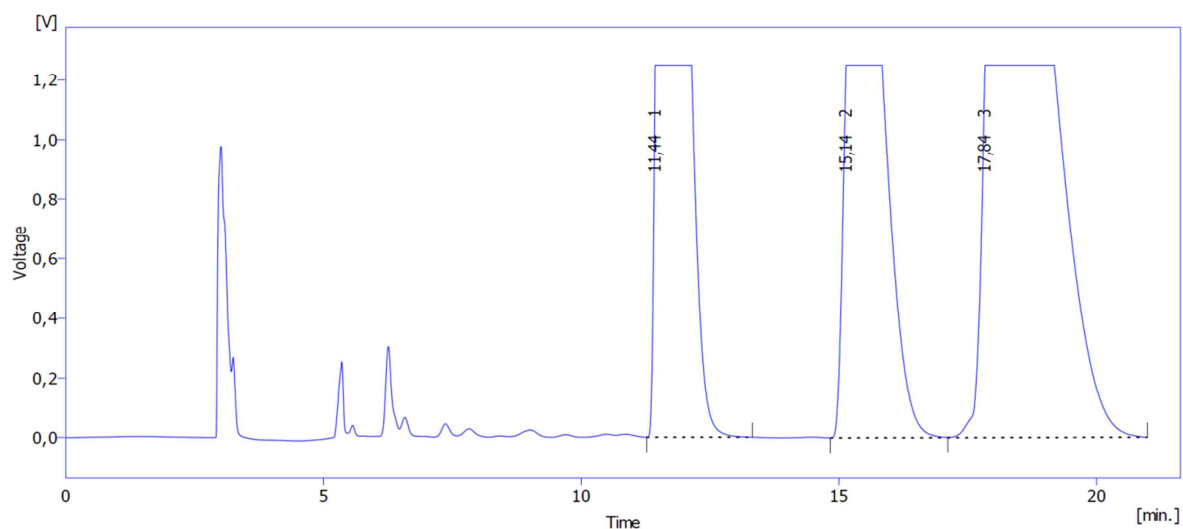
Peak	Retentionszeit [min]	Peakfläche [%]	Stereoisomer
1	5.0	24.1	Bis-(R)
2	6.0	24.1	Bis-(S)
3	7.1	51.8	meso

Tabelle 3-3: Peak Report BTHC; Chiralpak IC

Das BTHC-Molekül besitzt zwei räumlich sehr nahe stereogene Zentren (nur durch ein Kohlenstoffatom getrennt). Bei deren Aufbau bzw. während der Reduktion des Bis-Chinolins ist es potentiell möglich, dass das zuerst entstandene stereogene Zentrum durch sterische Effekte die Reduktion und damit die Entstehung des zweiten stereogenen Zentrums beeinflusst. Somit könnte Stereoinformation innerhalb des Moleküls induziert werden. Der daraus resultierende *de* von knapp 4 % ist jedoch sehr gering.

3.1.3.5 Separation der Stereoisomere mittels HPLC

Die Methode der chiralen HPLC kann nicht nur zur analytischen, sondern auch durch Verwendung entsprechender Säulen mit größerem Durchmesser, zur präparativen Trennung eingesetzt werden. Bei der verwendeten semi-präparativen Chiralpak IC-Säule ist eine Trennung nur im kleinen Maßstab möglich. Um eine maximale Trennleistung zu erhalten, wird die Konzentration der zu trennenden Probe gerade so groß gewählt, dass die Peaks der einzelnen Substanzen im Chromatogramm noch klar basisliniengetrennt sind (Abbildung 3-20). Durch einen Austausch von Hexan gegen Pentan konnten die Abstände der jeweiligen Retentionszeiten vergrößert und somit die Trennleistung erhöht werden.



**Abbildung 3-20: Chromatogramm BTHC-Diastereomergemisch;
semi-präp-Chiralpak IC: 98.5 % *n*-Pentan, 1.38 % *i*-PrOH, 0.12 % BuNH₂**

Nach der Trennung lagen die einzelnen Stereoisomere in sehr hoher Reinheit vor. Das Enantiomer BTHC_{RR} wurde mit einem *ee* und *de* > 99 % erhalten. Selbst bei Probenaufgaben in sehr hoher Konzentration (Produktpeak weit übersteuert) konnten nur Spuren der anderen beiden Stereoisomere detektiert werden (Abbildung 3-21).

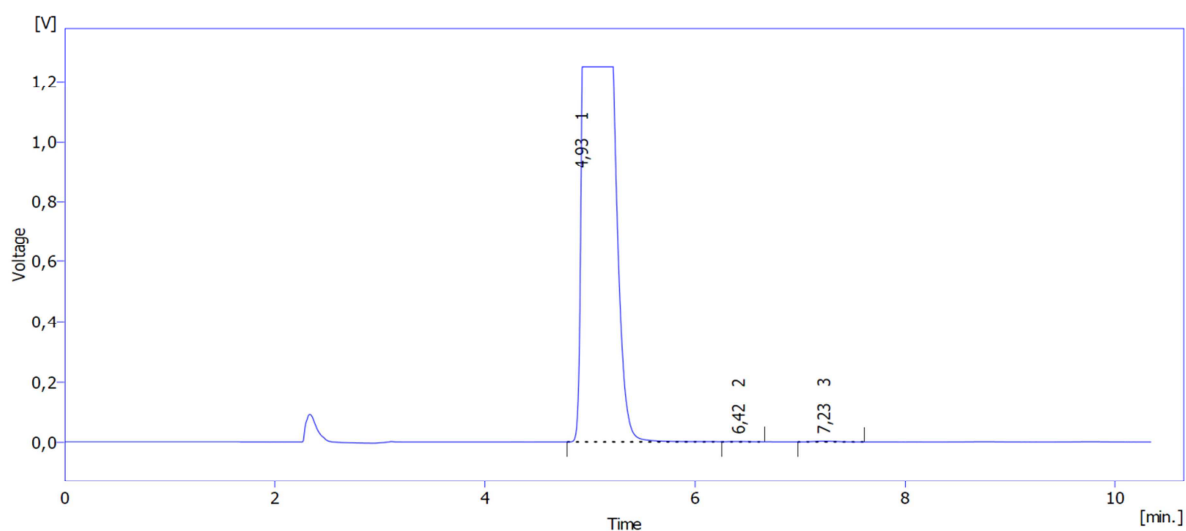


Abbildung 3-21: Chromatogramm BTHC_{RR}; Chiralpak IC: 98.5 % *n*-Hexan, 1.38 % *i*-PrOH, 0.12 % BuNH₂

Das Enantiomer BTHC_{SS} wurde mit einem *ee* von 98.5 % und einem *de* > 99 % erhalten (Abbildung 3-22).

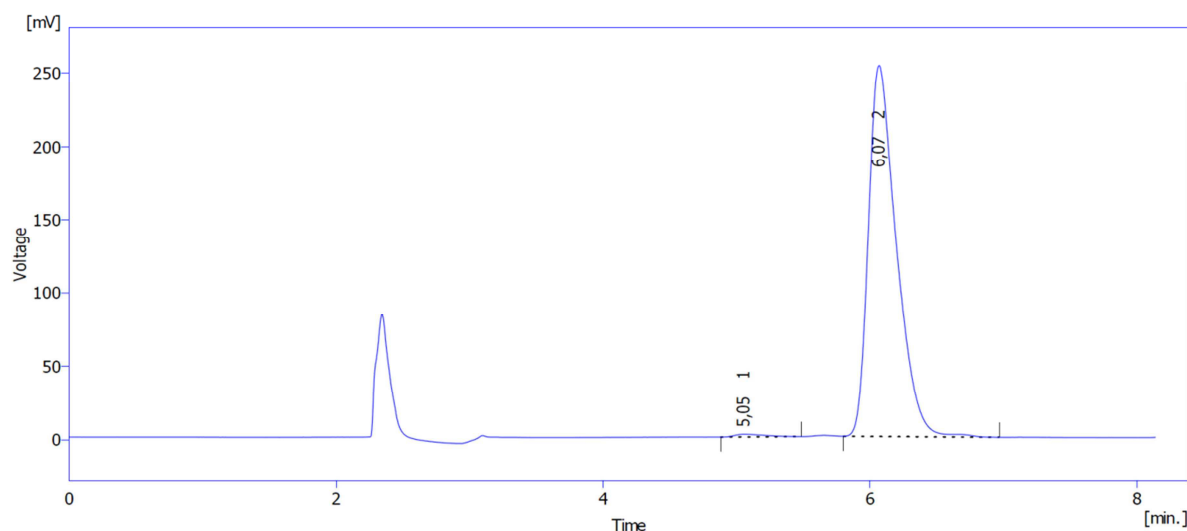


Abbildung 3-22: Chromatogramm BTHC_{SS}; Chiralpak IC: 98.5 % *n*-Hexan, 1.38 % *i*-PrOH, 0.12 % BuNH₂

Das Stereoisomer BTHC_{meso} wurde mit einem *de* > 99 % erhalten. Selbst bei Probenaufgaben in sehr hoher Konzentration konnten nur Spuren der anderen beiden Stereoisomere detektiert werden (Abbildung 3-23).

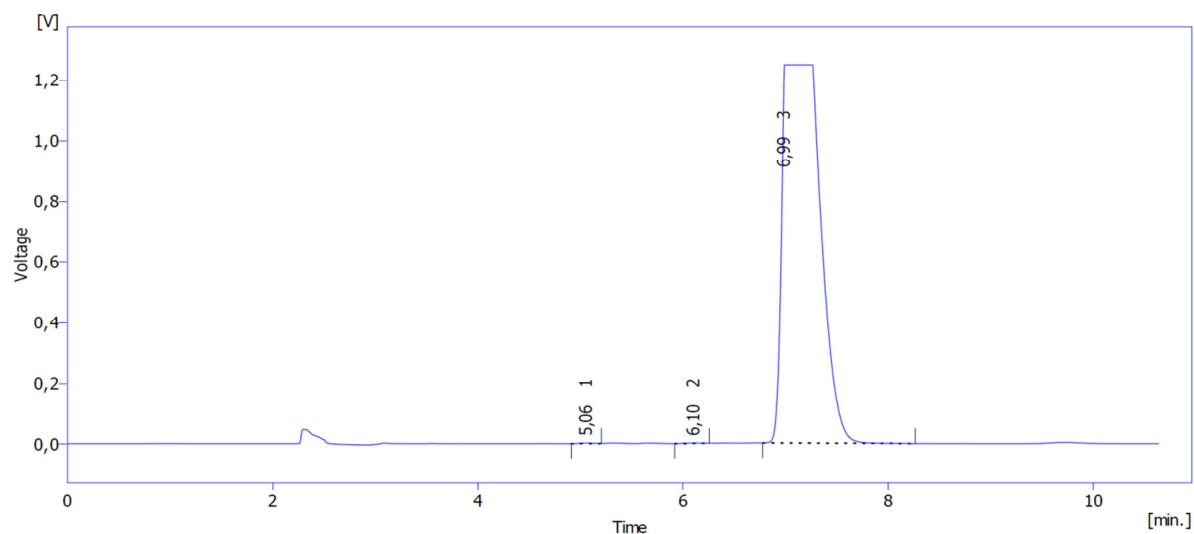


Abbildung 3-23: Chromatogramm BTHC_{meso}; Chiralpak IC: 98.5 % *n*-Hexan, 1.38 % *i*-PrOH, 0.12 % BuNH₂

3.1.3.6 Separation der Diastereomere mittels fraktionierender Kristallisation

Diastereomere lassen sich oftmals aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit nacheinander aus übersättigten Lösungen abscheiden. Bis zu einer vollständigen Trennung muss dieser Vorgang gemeinhin vielfach wiederholt werden. Bewährt hat sich bei ähnlichen Aminliganden die Trennung der korrespondierenden Hydrochloride oder Hydrobromide.^[63] Im Falle des BTHC-Dihydrochlorid wird dieses erst in wenig Ethanol aufgenommen und durch portionsweise Zugabe von TBME in verschiedenen Fraktionen gefällt. Das Racemat wurde nach fraktionierender Kristallisation der korrespondierenden Hydrochloride mit einem *de* von 75 % erhalten (Abbildung 3-24).

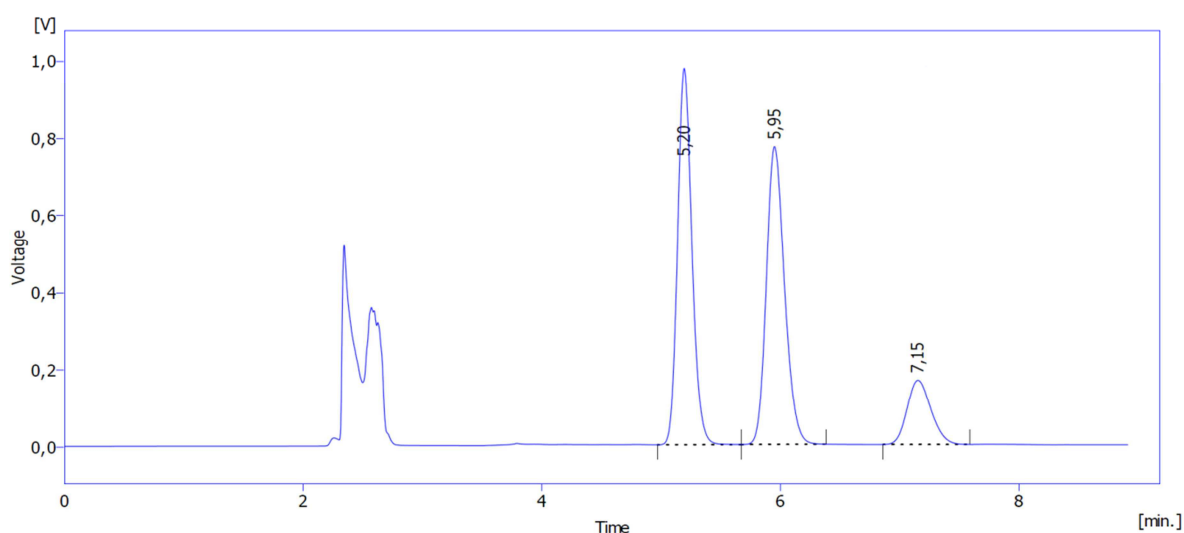


Abbildung 3-24: Chromatogramm fraktionierende Kristallisation BTHC
Chiralpak IC: 98.5 % *n*-Hexan, 1.38 % *i*-PrOH, 0.12 % BuNH₂

Durch eine Wiederholung des Vorgangs konnte keine weitere Anreicherung des Racemats erreicht werden.

3.1.3.7 Asymmetrische Synthese mittels Ir-Katalysator

Die organokatalytische Transfer-Hydrierung von RUEPING ET AL. führte zur Spaltung des Liganden und war somit unbrauchbar für das Bis-Chinolinsystem. Die Trennung des Stereoisomerengemisches per chiraler HPLC zeichnete sich zwar durch eine sehr hohe Reinheit der getrennten Stereoisomere aus, konnte jedoch nur in einem sehr geringen Maßstab durchgeführt werden. Weiterhin war die Ökonomie der BTHC-Darstellung aufgrund der unselektiven Darstellung ein bedeutendes Problem. Alternativ wurde deshalb eine Übergangsmetallkatalysierte asymmetrische Methode nach ZHOU ET AL. angewendet (Abbildung 3-25). Für die Durchführung wurde 1 mol % des Katalysators unter Inertgasbedingungen in Toluol durch zusammengeben von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und (*R*)-MeO-Biphep frisch hergestellt. Die Lösung wurde in einem Autoklav mit dem Substrat und 5 – 10 mol % Iod vereinigt und bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar 18 h gerührt.

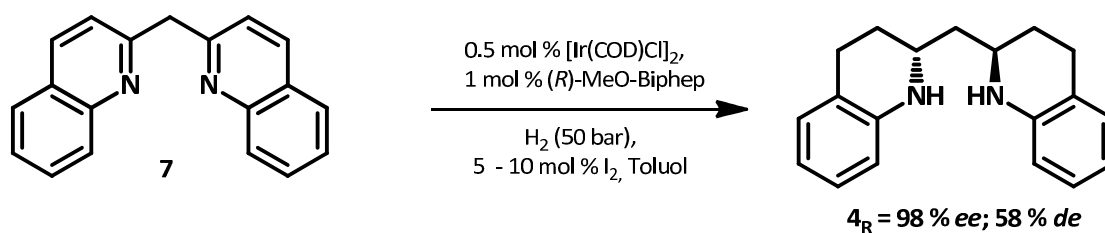
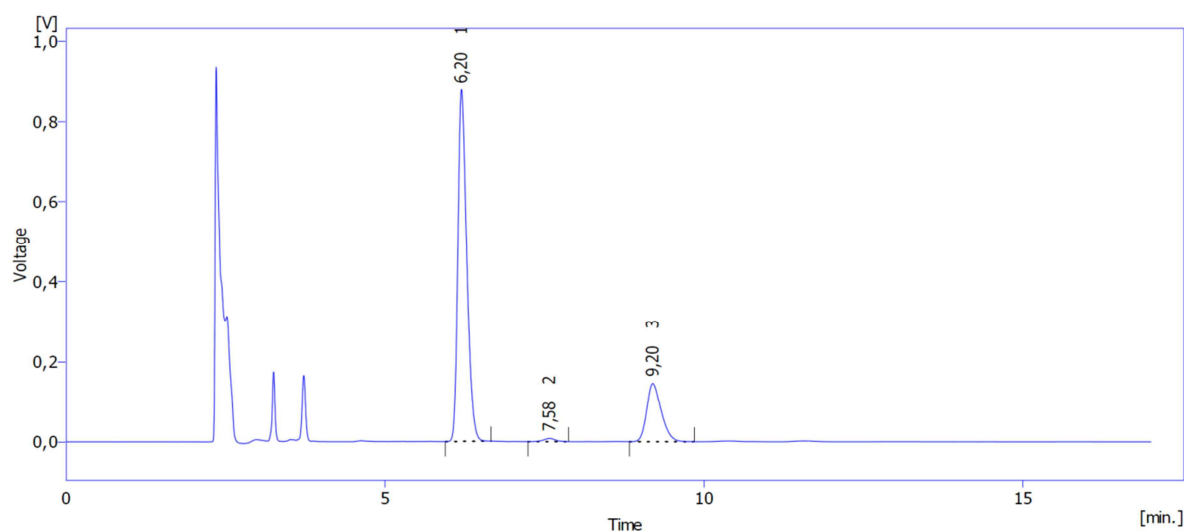


Abbildung 3-25: BC-Hydrierung; Ir-Kat

Nach beendeter Reaktion konnte BTHC als Hauptprodukt identifiziert werden. Spaltprodukte konnte zwar detektiert werden, traten jedoch in deutlich geringerem Maße als bei der organokatalytischen Transfer-Hydrierung auf. Die Analytik der Stereoisomeren-Verhältnisse ergab eine bevorzugte Bildung von BTHC_{RR} mit einem *ee* von $\approx 98\%$ und einem *de* von $\approx 58\%$ (Abbildung 3-26).



**Abbildung 3-26: Chromatogramm BTHC-asymmetrische Hydrierung mit Ir-Kat;
Chiralpak IC: 98.5 % *n*-Pentan, 1.38 % *i*-PrOH, 0.12 % BuNH₂**

Das Entstehen der Spaltprodukte deutet wiederum auf einen Bindungsbruch durch eine retroaldolartige Reaktion während der Hydrierung hin, welche in diesem Fall jedoch eine untergeordnete Rolle spielt. Auf den ersten Blick ist dieser Sachverhalt etwas überraschend. Die Reaktion verläuft über einen sehr ähnlichen Mechanismus wie die Transfer-Hydrierung von RUEPING ET AL. Es findet erst eine 1,4-Hydridaddition gefolgt von einer 1,2-Hydridaddition statt. Dementsprechend werden während der Reduktion Zwischenstufen gebildet, die prinzipiell zu einer Spaltung an der Methylenbrücke führen können (analog Abbildung 3-17). Im Verlauf der Katalysatoraktivierung wird außerdem die starke Brønstedtsäure HI erzeugt. Daraus sollte sich eine zusätzliche Begünstigung für eine retroaldolartige Reaktion ergeben. Da der Bindungsbruch trotzdem vergleichsweise selten auftritt, könnten sich jedoch mit dieser Reaktionsführung BTHC-Ligandensysteme mit substituierter Methylenbrücke verwirklichen lassen. Testweise wurde die Ir-katalysierte Hydrierung auf DMBC angewandt. Gleichwohl ist eine vermehrte Bildung der Spaltprodukte durch die zwei Methylgruppen an der Methylenbrücke zu erwarten.

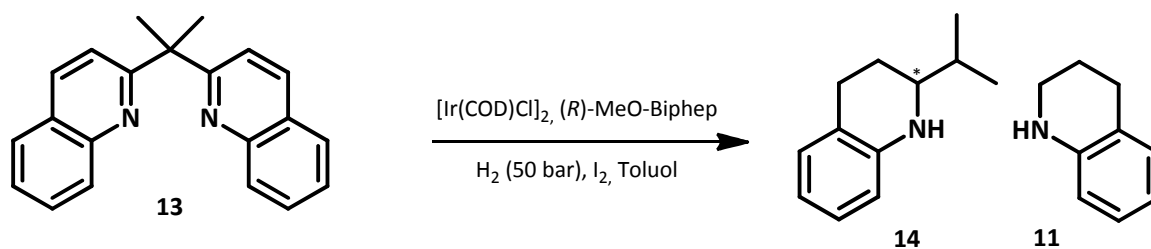


Abbildung 3-27: DMBC-Hydrierung; Ir-Kat

Nach beendeter Reaktion wurden ausschließlich Spaltprodukte **14** und **11** detektiert. Somit lassen sich auch auf diesem Wege solche Systeme nicht verwirklichen und voraussichtlich nur Liganden mit unsubstituierter Methylenbrücke in akzeptabler Ausbeute erhalten.

3.1.4 N-alkylierte BTHC-Derivate

3.1.4.1 Darstellung N-alkylierte BTHC-Derivate

Durch eine Substitution am Stickstoffatom kann der sterische Anspruch des BTHC-Liganden modifiziert werden.

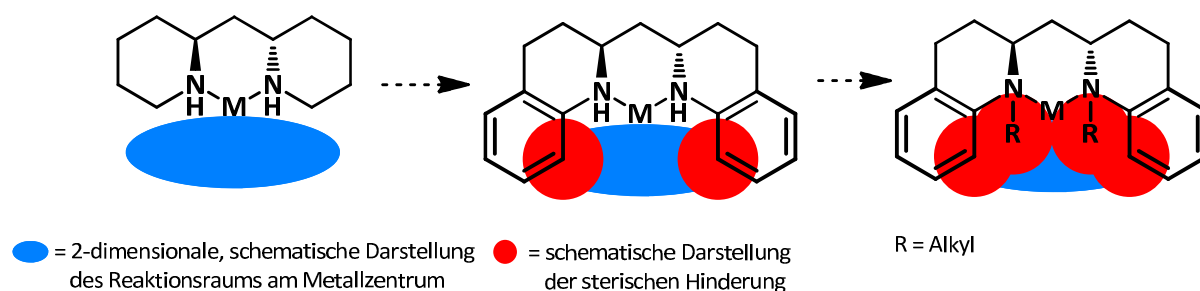


Abbildung 3-28: Modifikation des sterischen Anspruchs vom Bis-Piperidin bis zum N-alkylierten BTHC

Wie im Abschnitt 3.1.3.3. erwähnt ist eine einfache Methode, von dem BC-Liganden direkt zu den N-alkylierten BTHC-Varianten zu gelangen, die Reduktion mit NaBH_4 statt NaBH_3CN durchzuführen (Abbildung 3-29). Diese Eintopfreaktion bestehend aus Reduktion und N-Alkylierung wurde schon von GRIBBLE ET AL. bei den ersten Reduktionsversuchen der Chinoline und Indole entdeckt.^[59–61] Auf diese Weise kann mit Ameisensäure bzw. Essigsäure als Solvent eine Methylierung bzw. Ethylierung der Stickstoffe zusammen mit der Reduktion durchgeführt werden.

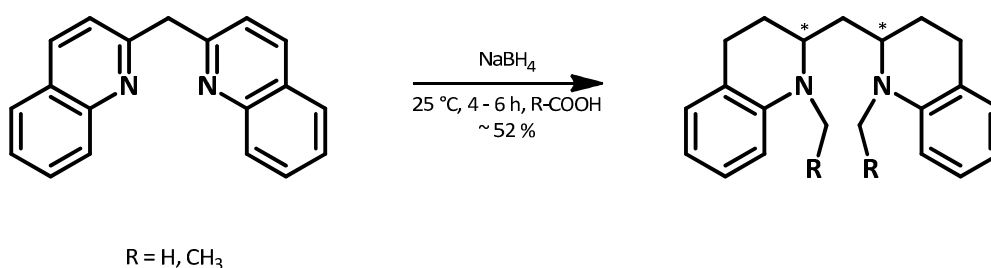
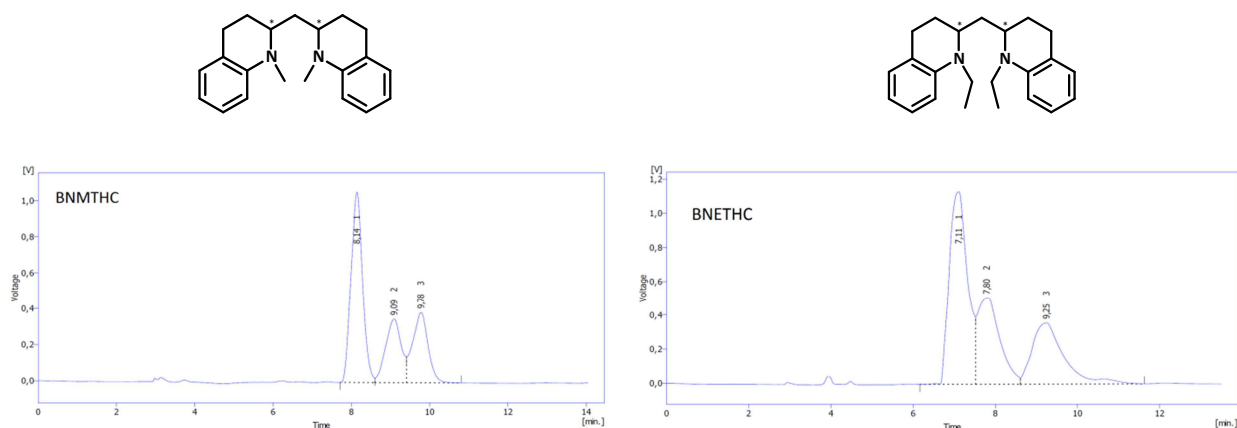


Abbildung 3-29: Reduktion und N-Alkylierung mit NaBH_4 und einer Carbonsäure

3.1.4.2 Separation der Bis(*N*-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin) (BNMTHC) und Bis(*N*-ethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin) (BNETHC) Stereoisomere mittels HPLC

Die analytische Trennung der Stereoisomere per chiraler HPLC der Liganden BNMTHC und BNETHC konnte auch nach langer Optimierungsphase mit den verfügbaren HPLC-Säulen nicht zufriedenstellend erreicht werden.



**Abbildung 3-30: Chromatogramme der BNMTHC- & BNETHC-Diastereomerengemische;
Chiralpak IC: 98.5 % *n*-Pentan, 1.38 % *i*-PrOH, 0.12 % BuNH₂**

Es konnten grob die entsprechenden Peaks der Stereoisomere detektiert werden, diese waren aber unzureichend voneinander getrennt (keine Basislinientrennung). Dementsprechend konnte keine effiziente präparative Trennung durchgeführt werden.

3.1.4.3 N-Alkylierung des asymmetrisch dargestellten BTHC

Durch die enantioselektive BTHC-Darstellung ist es prinzipiell möglich eine N-alkylierte Form des Ligandensystems **4** anhand einer Substitution am Stickstoffatom des Enantiomers BTHC_{RR} herzustellen. Da es jedoch noch nicht gelungen ist einen *de* von > 75 % durch fraktionierende Kristallisation zu erreichen, und die Diastereomerentrennung mittels chiraler HPLC nur im kleinen Maßstab durchführbar ist, wurde diese Ligandensystem zunächst nicht weiter untersucht.

Eine N-Methylierung des asymmetrischen Diastereomerengemisches **4_R** wurde zu Testzwecken mit Methyljodid verwirklicht (Abbildung 3-31).

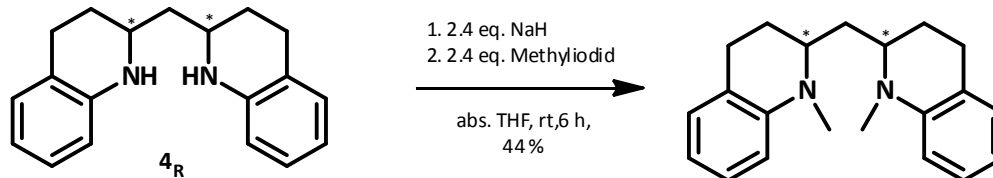


Abbildung 3-31: Darstellung BNMTHC

Bei Kristallisationsversuchen konnte zwar das Diastereomerengemisch nicht getrennt, jedoch Einkristalle des Enantiomers BNMTHC_{RR} erhalten werden.

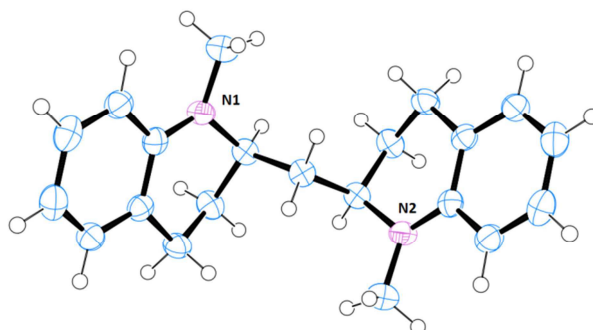


Abbildung 3-32: Molekülstruktur BNMTHC_{RR}

3.1.5 Vorüberlegungen und Syntheseplanung Bis(8-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin) - B8MTHC

Um den sterischen Anspruch der planaren Aromaten, die an das Bis-Piperidin-Grundgerüst kondensiert sind, zu erhöhen, bietet es sich an, an der C8-Position am BTHC-Liganden zu substituieren (Abbildung 3-33). Diese Maßnahme bietet eine weitere Chance, neben der in Abschnitt 3.1.4.3 gezeigten *N*-Alkylierung, die sterischen Effekte des Ligandensystems **4** zu variieren.

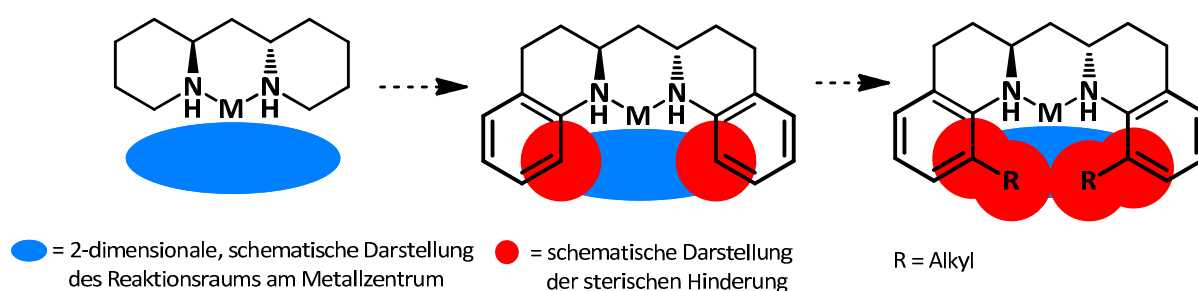


Abbildung 3-33: Modifikation des sterischen Anspruchs vom Bis-Piperidin bis zum B8RTHC

Die einfachste Substitution stellt die Einführung eines Methylrestes dar. Der resultierende Ligand **21** sollte sich identisch zu **4** aus seinem aromatischen Vorläufer durch einen Reduktionsschritt synthetisieren lassen. Der Vorläufer **21** soll wiederum analog der BC-Mikrowellensynthese dargestellt werden (Abbildung 34).

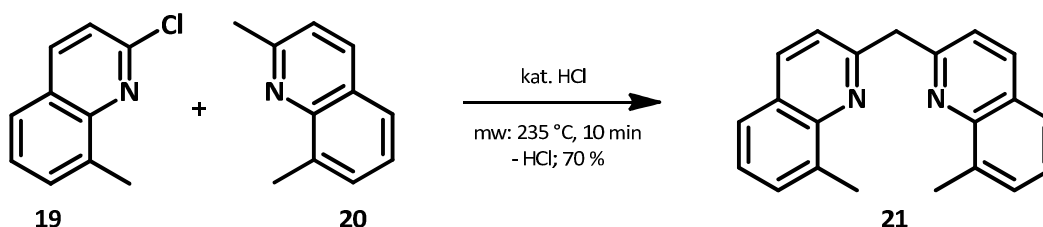


Abbildung 3-34: Darstellung B8MC

Die Edukte **19** und **20** für diese Synthese sind jedoch nicht verfügbar und müssen hergestellt werden. Nach retrosynthetischen Überlegungen, ist das 2,8-Dimethylchinolin klassischerweise über eine Skraup-^[64] bzw. Doebner-Miller-Synthese^[65] aus *o*-Toluidin darstellbar (Abbildung 3-35 a)). Des Weiteren besteht die Möglichkeit einer PdCl₂-katalysierten Cyclisierung nach MATSURABA und YOSHIDA^[66] (Abbildung 3-35 b)).

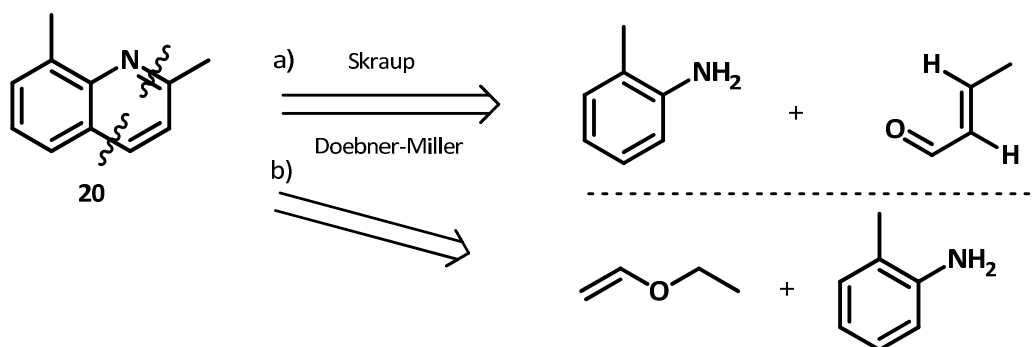


Abbildung 3-35: Retrosynthese von Verbindung **20**

Nach der retrosynthetischen Betrachtung für das 2-Chlor-8-methylchinolin lässt sich dieses auf ein 2-Chinolinon-Derivat zurückführen, welches analog einer Knorr-Chinolinsynthese^[67] aus *o*-Toluidin und dem Säurederivat **22** erhalten werden kann (Abbildung 3-36). Die klassische Knorr-Chinolinsynthese wird mit Acetessigester durchgeführt, was zu einer Methylgruppe in C4-Position des Chinolins führt. Da dieses Substitutionsmuster nicht gewünscht war, musste ein Säurederivat mit terminaler Carbonylgruppe wie **22** zum Einsatz kommen.

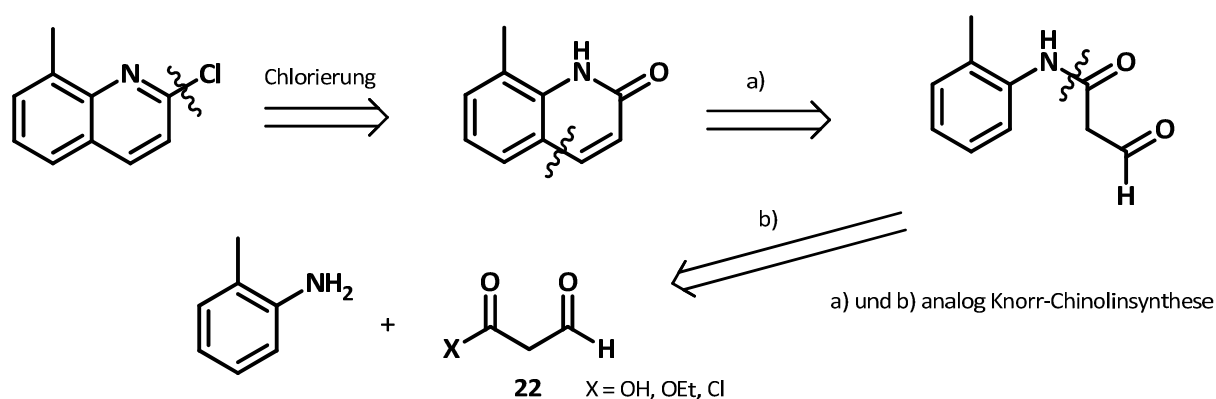


Abbildung 3-36: Retrosynthese 2-Chlor-8-methylchinolin

3.1.6 Darstellung von B8MTHC

3.1.6.1 Darstellung 2,8-Dimethylchinolin

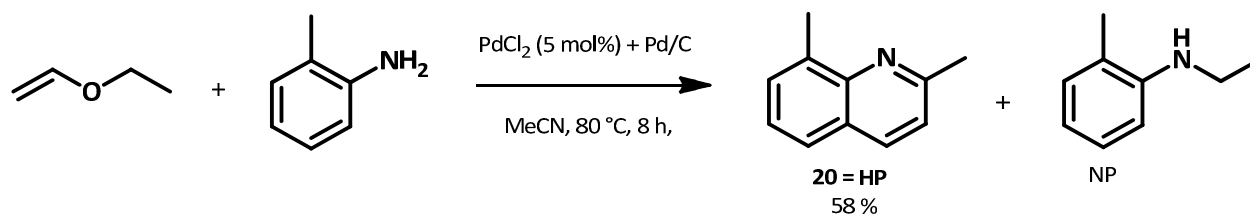


Abbildung 3-37: Darstellung 2,8-Dimethylchinolin

Die Synthese des 2,8-Dimethylchinolins **20** wurde nach MATSURABA und YOSHIDA^[4] unter Verwendung von o-Toluidin und Ethylvinylether durchgeführt. Durch Zusatz von Pd/C konnte die Bildung des Nebenproduktes **NP** etwas gesenkt werden. Die Isolation des Produktes erfolgte per fraktionierender Destillation.

3.1.6.2 Darstellung 2-Chlor-8-methylchinolin

Das für den ersten Schritt benötigte Säurederivat **22** ist nicht auf direktem Wege zugänglich. Stattdessen ist es praktikabel ersatzweise 3,3-Diethoxypropionsäure einzusetzen.



Abbildung 3-38: Ethyl-3,3-diethoxypropionsäure **24**

Da **24** die Acetalgeschützte Variante von **23** ist, wird **24** nach Amidbildung (Abbildung 3-39) unter sauren Bedingungen *in-situ* zur Aldehydfunktion entschützt, und kann sofort weiter zum Chinolinderivat cyclisiert werden. In Folge der Hydrolyseempfindlichkeit von Acetalen

ist **24** nicht sehr lange stabil und muss kurz vor Gebrauch aus Ethyl-3,3-diethoxypropionat synthetisiert werden (Abbildung 3-39x).

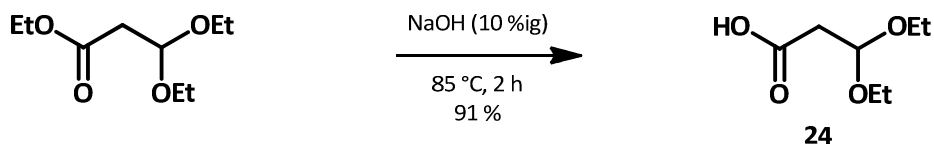


Abbildung 3-39x: Bildung von Säure **24**

Die Verknüpfung zum Amid **25** wird nach der Verseifung des Ethyl-3,3-diethoxypropionat zur 3,3-Diethoxypropionsäure **24** mittels DCC mit *o*-Toluidin vollzogen (Abbildung 3-39).

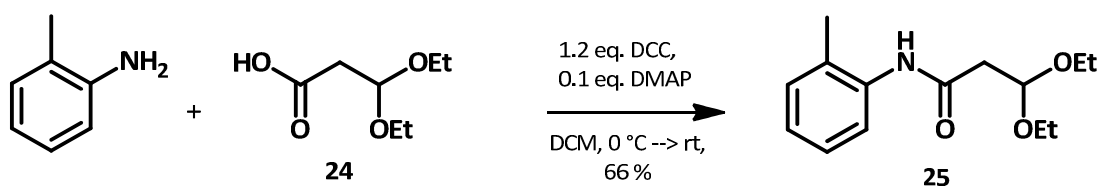


Abbildung 3-39: Bildung von Amid **25**

Unter stark sauren Bedingungen mit H₂SO₄ als Solvent wird das Acetal gespalten worauf hin der protonierte Aldehyd von dem Phenylring nukleophil angegriffen und zum Chinolon **26** cyclisiert wird (Abbildung 3-40).

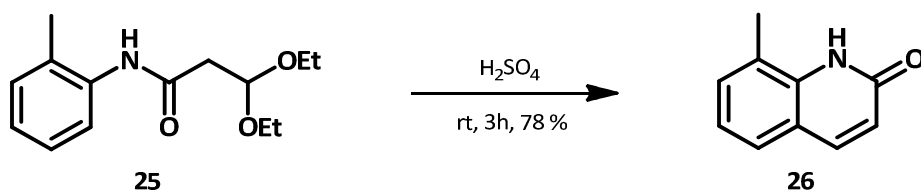


Abbildung 3-40: Bildung von Chinolon **26**

Die Chlorierung des Chinolons **26** mit Phosphorylchlorid verläuft in sehr guter Ausbeute zum Chlorchinolin **19** (Abbildung 3-41).

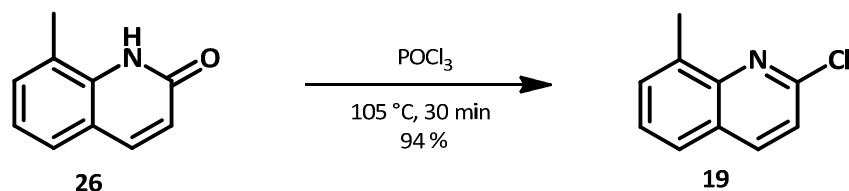


Abbildung 3-41: Bildung von Chlorchinolin **19**

3.1.6.3 Darstellung Bis-(8-methylchinolin) - B8MC

Mit der erprobten Mikrowellensynthese für das Bis-Chinolin sollten die dargestellten Substrate **19** und **20** in **21** überführt werden. Über den Syntheseweg aus Abbildung 3-42 war auch nach Temperaturoptimierung und Variation der eingesetzten Substratäquivalenten kein Umsatz zu erreichen.

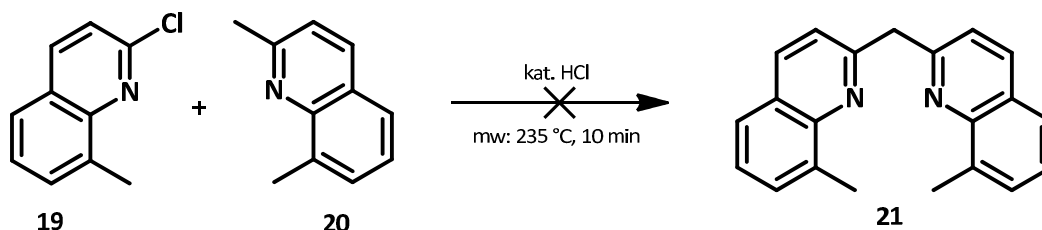


Abbildung 3-42: Syntheserversuch B8MC **21**

Durch den Methylrest in C8-Position der beiden Chinolinderivate ist die Reaktivität offensichtlich soweit herabgesetzt, dass die Reaktion nicht mehr abläuft. Um die nukleophile Substitution am Halogenchinolin **19** zu erleichtern, wird mit Iod eine bessere Abgangsgruppe eingeführt.

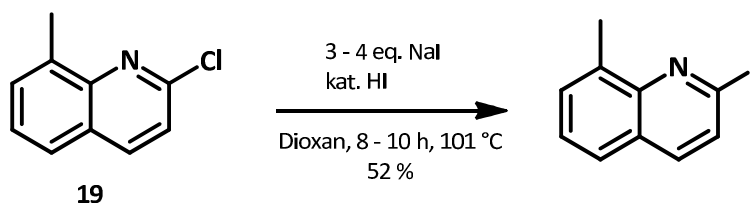


Abbildung 3-43: Darstellung 8-Methyl-2-iodchinolin

Der Halogenaustausch kann durch einen Überschuss an NaI mit katalytischen Mengen HI vollzogen werden.^[68] Das erhaltene Produkt war infolge unvollständiger Umsetzung mit dem Ausgangsmaterial kontaminiert. Dieses ließ sich aber durch vorsichtiges Waschen mit Dioxan und DCM gut abtrennen.

Mit der Einführung des Iods als Abgangsgruppe konnte **21** durch die Mikrowellensynthese erhalten werden (Abbildung 3-44). Eine deutliche Verbesserung der Ausbeute konnte durch eine Verminderung der Reaktionszeit erreicht werden. Reaktionszeiten über 5 Minuten minderten die Ausbeute zusehends durch vermehrte Bildung von Neben- und Folgeprodukten. Besonders problematisch war die Bildung der Nebenprodukte unter dem Gesichtspunkt, dass das B8MC **21** nicht analog des Bis-Chinolin **7** durch die selektive Fällung als Cobalt- bzw. Zinkchloridkomplex gereinigt werden konnte. Dementsprechend war man auf eine chromatografische Trennung angewiesen, bei der sich die ähnlich polaren Nebenprodukte sehr schlecht abtrennen ließen.

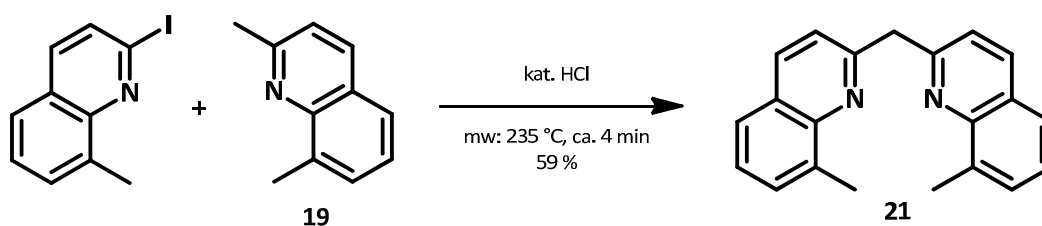


Abbildung 3-44: Darstellung Bis(8-methylchinolin)

Das Ausgangsmaterial 2,8-Dimethylchinolin ließ sich angesichts der ähnlichen Polarität ebenso wenig chromatographisch abtrennen, konnte aber im vor der chromatographischen Trennung unter vermindertem Druck destillativ entfernt werden.

3.1.6.4 Darstellung B8MTHC durch Reduktion mit NaBH_3CN

Die Darstellung von **27**, welches als Diastereomerengemisch anfällt, konnte analog zu dem Liganden BTHC durch die Reduktion mit NaBH_3CN erreicht werden (Abbildung 3-45).

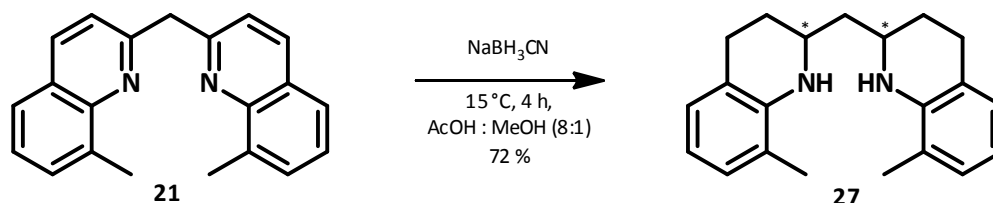


Abbildung 3-45: Darstellung B8MTHC

Nach der analytischen Auswertung anhand der HPLC-Chromatogramme (Abbildung 3-46) zeigte sich gleichermaßen, dass ein Diastereomer minimal bevorzugt wird. Im Vergleich zum *de* von 4 % der *meso*-Form der BTHC-Synthese, hat sich der Diastereomerenüberschuss von der *meso*-Form auf über 9 % vergrößert (Abbildung 3-46 und Tabelle 3-4).

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde durch Messungen der optischen Rotationsdispersion vorgenommen (siehe Abschnitt 5.1.9 und 5.2.6.8). Gemessen wurde ein Enantiomer, wonach sich entsprechend die übrigen Stereoisomere ableiten ließen.

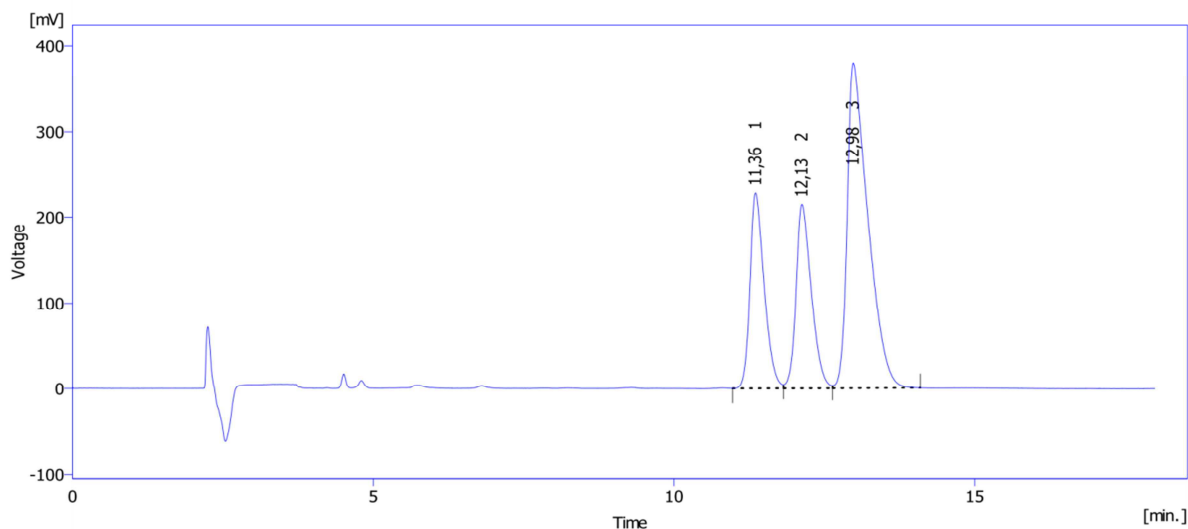


Abbildung 3-46: Chromatogramm B8MTHC-Diastereomerengemisch;

Chiralpak IC: 98.7 % *n*-Pentan, 0.98 % *i*-PrOH, 0.35 % BuNH_2

Peak	Retentionszeit [min]	Peakfläche [%]	Stereoisomer
1	11,4	22.7	(S)
2	12.1	22.7	(R)
3	13.0	54.6	meso

Tabelle 3-4: Peak Report B8MTHC; Chiralpak IC

Die einzelnen Peaks der Stereoisomere waren nur bei geringer Konzentration und sehr exakter Vormischung der mobilen Phase annähernd basisliniengetrennt. Somit gestaltete sich die Trennung von **27** durch die semi-präparative Chiralpak IC-Säule als nicht praktikabel.

3.1.6.5 Asymmetrische Darstellung B8MTHC

Da die von RUEPING ET AL. berichtete enantioselektive Transfer-Hydrierung in den vorigen Experimenten wegen der Spaltung des Ligandensystems keine positiven Ergebnisse lieferte, wurde diese Methode nicht mehr angewendet. Stattdessen wurde abermals die Ir-Katalysierte Hydrierung aus Abschnitt 3.1.3.7 angewendet.

Nach beendeter Reaktion wurde B8MTHC als Hauptprodukt identifiziert. Spaltprodukte konnten zwar detektiert werden, traten aber nur in geringem Maße auf. Die Analytik der Stereoisomeren-Verhältnisse ergab eine bevorzugte Bildung von B8MTHC_{RR} mit einem *ee* von $\approx 99\%$ und einem *de* von $\approx 79\%$ (Abbildung 3-47x und 3-47).

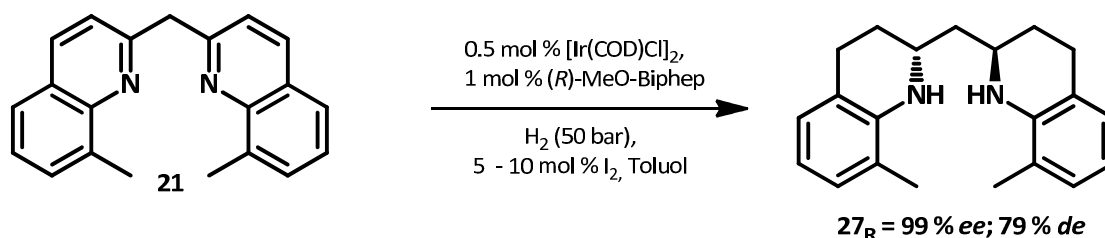
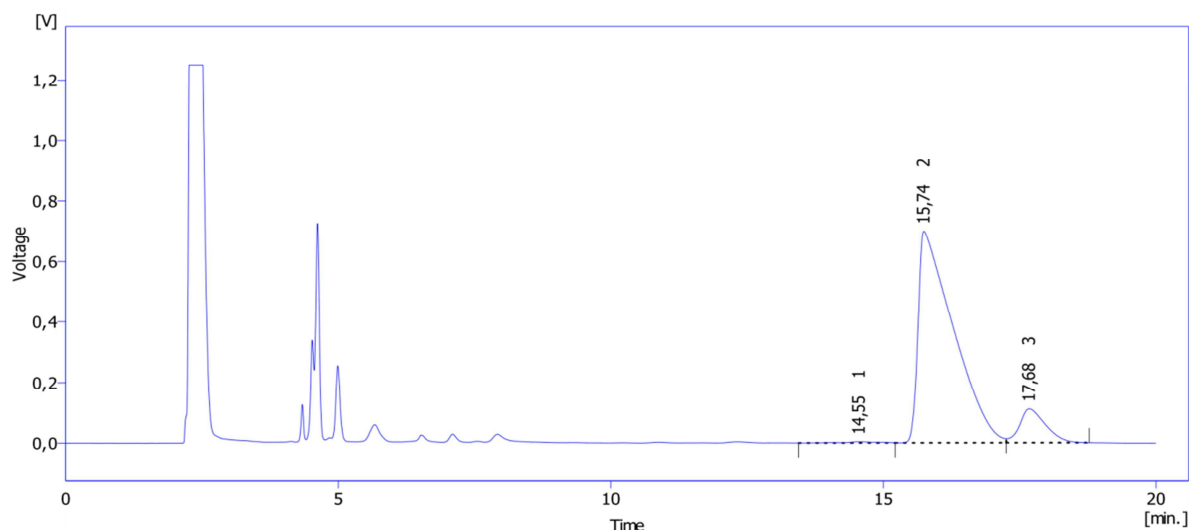


Abbildung 3-47x: B8MC-Hydrierung; Ir-Kat



**Abbildung 3-47: Chromatogramm B8MTHC, asymmetrische Hydrierung mit Ir-Kat;
Chiralpak IC: 99.35 % *n*-Pentan, 0.50 % *i*-PrOH, 0.15 % BuNH₂**

Da für die chromatografische Trennung des hydrierten Produktes eine etwas längere Säule verwendet wurde (1 Meter), konnte eine minimale Trennung der Diastereomere erreicht werden. In Abbildung 3-48 sind die Chromatogramme der vier erhaltenen Fraktionen der chromatografischen Trennung des Diastereomerengemisches **27_R** abgebildet. Eine vollständige Trennung war auf diesem Wege zwar nicht durchführbar, für einen Test des Liganden konnte jedoch ausreichend diastereomerenreines Enantiomer (Abbildung 3-48 d) Fraktion 4) erhalten werden.

Das „Racemat“ (in diesem Fall B8MTHC_{RR} - 99 % *ee*) eluierte minimal schneller von der Kieselgelsäule, als die *meso*-Form. Von der insgesamt erhaltenen Ausbeute (47 %, 145 mg) konnten somit 10 mg (8 % des entahltenen Enantiomers) (Abbildung 3-48, d) Fraktion 4) des B8MTHC_{RR}-Isomers isoliert werden.

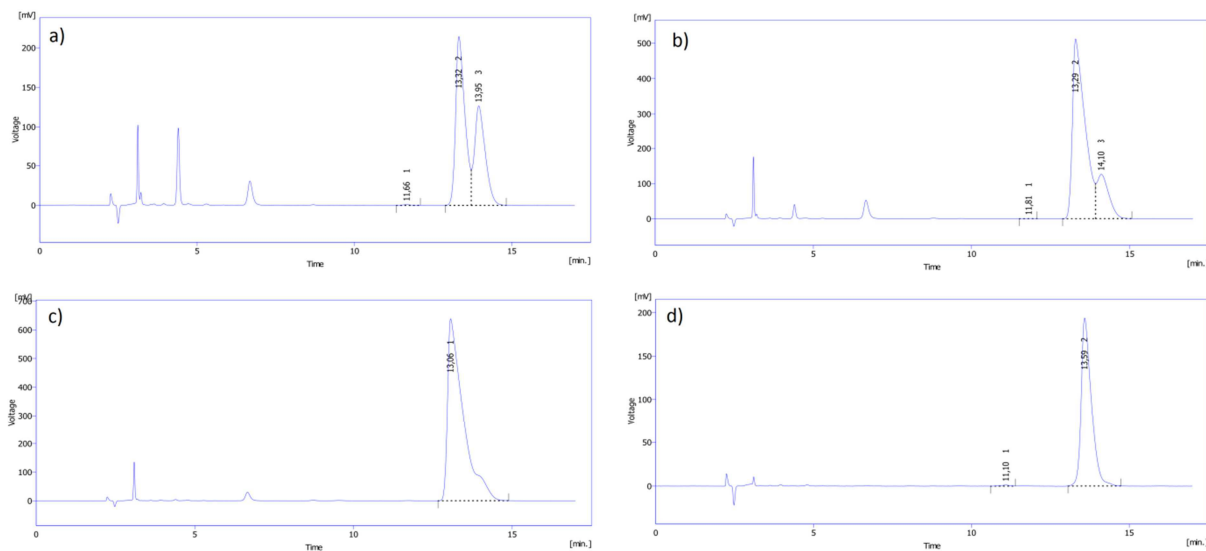


Abbildung 3-48: B8MTHC Chromatogramme der chromatografischen Isolation;

a) Fraktion 1, b) Fraktion 2, c) Fraktion 3, d) Fraktion 4

Chiralpak IC: 99.35 % Pentan, 0.50 % *i*-PrOH, 0.15 % BuA

3.1.7 Katalyse Experimente – Cyclopropanierung

Der Cyclopropanring ist ein häufig auftretendes Strukturmotiv in Naturstoffen. Von besonderem Interesse sind dabei die Naturstoffe mit biologischer Aktivität. Bekannte Beispiele sind das als Insektizid eingesetzte Pyrethrin I^[69], und Cilastatin^[70], welches als Antibiotikum Anwendung findet.

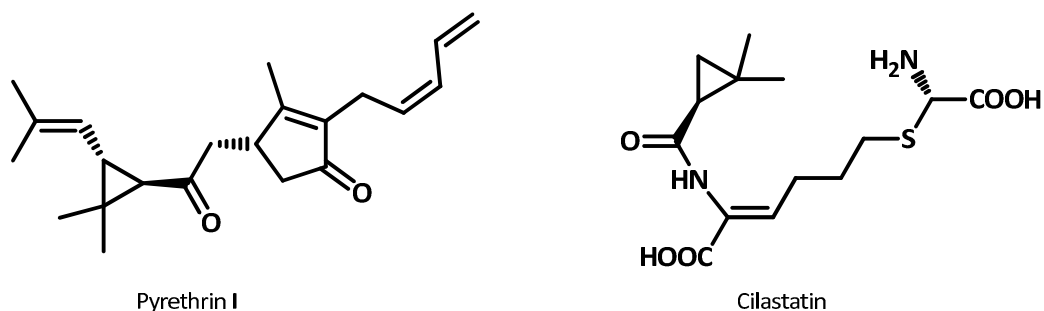


Abbildung 3-54: Pyrethrin I und Cilastatin

Die Cyclopropanierung lässt sich auf eine 1958 von H. E. SIMMONS und R. D. SMITH beschriebenen Reaktion^[71] zurückführen, bei der Olefine mit Methyleniodid in Gegenwart von Zn/Cu umgesetzt wurden.

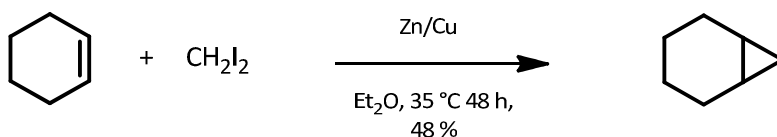


Abbildung 3-55: Simmons-Smith-Reaktion von Cyclohexen mit Methyleniodid

Die erste asymmetrische Cyclopropanierung wurde von NOYORI ET AL.^[72] vorgestellt. Für diese Cyclopropanierung wurde Styrol mit Diazoessigsäureethylester in Gegenwart eines chiralen Cu-Komplexes umgesetzt (Abbildung 3-56). In den nachfolgenden Jahren konnten einige neue Ligandentypen zur Verbesserungen des Enantiomerenüberschusses erfolgreich vorgestellt werden.^[3,4,18,73,74,75]

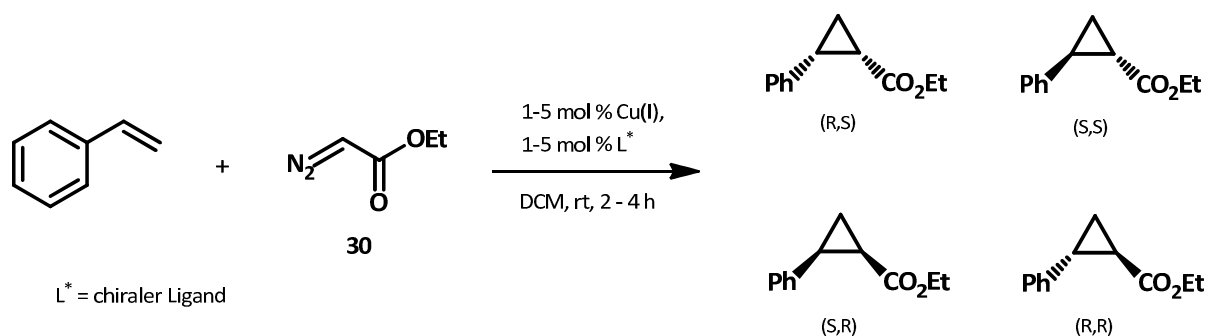


Abbildung 3-56: Asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoessigsäureethylester

Besonders hervorzuheben sind, angesichts der hohen Enantiomerenüberschüsse durch die verwendeten Liganden, die Arbeiten von PFALTZ (Semicorrine)^[3] und EVANS (Bisoxazoline)^[4] (Abbildung 3-57).

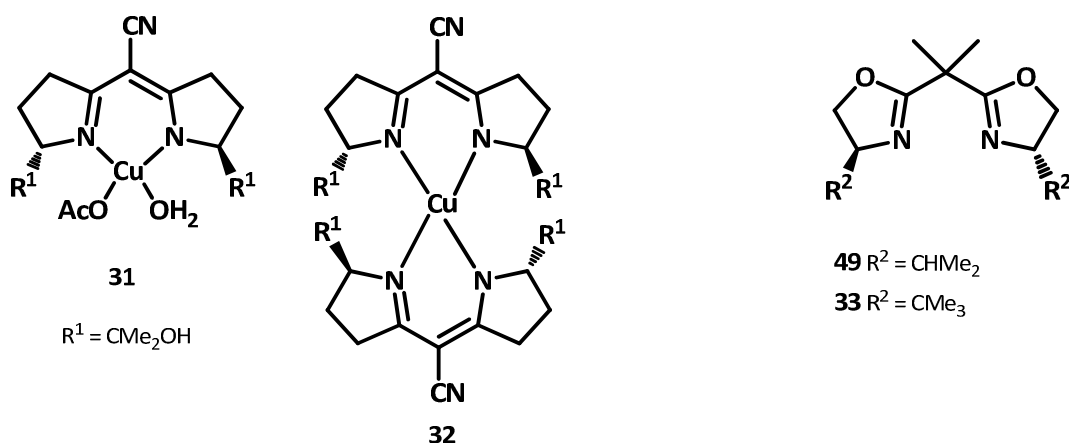


Abbildung 3-57: Komplexe bzw. Liganden von Pfaltz (31, 32)^[75] und Evans (49, 33)^[4]

Da anfangs noch nicht gesichert war, welche Kupferspezies die katalytisch aktive war verwendete PFALTZ noch Cu(II)-Komplexe in seinen Experimenten, die jedoch vor ihrer Verwendung noch aktiviert werden mussten. Dies konnte beispielsweise erreicht werden, indem nach der ersten Zugabe der Diazoverbindung die Reaktionslösung solange auf 60 °C erhitzt wurde bis eine Stickstoffbildung beobachtet werden konnte. Wurden die Cu(II)-Komplex vorher mit Phenylhydrazin reduziert, zeigten sie die gleiche katalytische Aktivität. Wurde eine Lösung mit aktiviertem Cu-Komplex mit Sauerstoff gespült, endete die

Stickstoffbildung umgehend. Dementsprechend zeigten erste Versuche mit Komplexen aus Semicorrin und Cu(*t*-BuO) sofortige katalytische Aktivität. EVANS konnte zusätzlich zeigen, dass Triflat das günstigste Gegenion bezüglich der Reaktivität war.^[4] Da die Cyclopropanierung eine klassische Testreaktion für chirale Liganden in der asymmetrischen Katalyse ist und die eingangs erwähnten Semicorrine und Bisoxazoline typischerweise in diesen Reaktionen Einsatz finden^[76], ist es naheliegend die zuvor hergestellten Liganden BTHC **4** und B8MTHC **27** in gleicher Weise zu erproben.

In Tabelle 3-6 sind die Enantiomerenüberschüsse und das erhaltene cis/trans-Verhältnis für die jeweiligen Liganden bei der Cyclopropanierung aus Abbildung 3-56 angegeben. Generell wird durch die Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Liganden das trans-Isomer bevorzugt gebildet.

Komplex bzw. Ligand	Enantiomerenüberschuss				Diastereomeren- Verhältnis cis : trans
	cis (R,S) [%]	trans (S,S) [%]	cis (S,R) [%]	trans (R,R) [%]	
31 *	43	58			31 : 69
32 *	68	85			27 : 73
49 **			45	49	31 : 69
33 **			97	99	27 : 73

Tabelle 3-6: Asym. Cycloprop. von Styrol mit Diazoester 30, Vergleichswerte Semicorrine und Bisoxazoline;

* = Cu(II)-Komplexe Aktivierung notwendig^[74]; ** = In-situ-Komplexierung mit Cu(I)OTf, keine Aktivierung notwendig^[4]

3.1.7.1 BTHC & B8MTHC

Der Katalysator wurde durch Zusammengeben des entsprechenden Liganden mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{OTf}$ in abs. Dichlormethan direkt vor der Reaktion hergestellt. Zu der Katalysatorlösung wurde eine Lösung aus Styrol und Diazoessigsäureethylester in abs. Dichlormethan langsam zugetropft (Spritzenpumpe). Kurz nach dem Beginn der Zugabe tritt eine stetige Stickstoffbildung bis zum Ende der Reaktion ein. Die Reaktion wurde unter Inertgasbedingungen durchgeführt und das verwendete Dichlormethan vor Verwendung mindestens 15 min mit Stickstoff gespült. Die eingesetzten Enantiomere BTHC_{RR} und BTHC_{SS} wurden per semipräparative HPLC getrennt und kamen in entsprechender Reinheit zum Einsatz. $\text{B8MTHC}_{\text{RR}}$ wurde durch asymmetrische Hydrierung mit anschließender chromatographischen Diastereomerentrennung erhalten. Die Enantiomerenüberschüsse der Cyclopropanisomere wurden mittels chiraler GC ermittelt, wobei die Zuordnung anhand von Literaturdaten bestimmt wurde.

Mit dem Liganden BTHC konnte ein *ee* von knapp 20 % der jeweilig bevorzugten Enantiomere erreicht werden. Das Verhältnis der cis:trans-Isomer lag jeweils bei 42 : 58. Bei Verwendung des B8MTHC-Liganden wurde im Vergleich mit BTHC eine etwas höhere Selektivität für das trans-Isomer erhalten, wobei der *ee* der bevorzugten Enantiomere jedoch deutlich unter den Werten mit Liganden **4** lag (Tabelle 3-7).

Ligand	Enantiomerenüberschuss				Diastereomeren-
	cis (R,S) [%]	trans (S,S) [%]	cis (S,R) [%]	trans (R,R) [%]	Verhältnis cis : trans
BTHC_{RR}			20	19	42 : 58
BTHC_{SS}	18	19			42 : 58
$\text{B8MTHC}_{\text{RR}}$			3	9	38 : 62

Tabelle 3-7: Asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoester 30 – BTHC und B8MTHC

Es konnte gezeigt werden, dass Liganden diese Typs grundsätzlich zur asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden können. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse reichen jedoch nicht an die guten Ergebnisse der Bisoxazolin bzw. Semicorrine heran, könnten aber durch weitere Ligandenmodifikationen möglicherweise noch gesteigert werden.

3.2 Kupfer-„O₂-Addukt“-Komplexe

Für die Realisierung von „O₂-Addukt“-Komplexen wurden sowohl C-verbrückte N-Heterocyclen aus Abschnitt 3.1 als auch andere Derivate dieser Grundstruktur verwendet. Da dieses Grundgerüst als Ligand im Bereich der „O₂-Addukt“-Komplexe noch unbekannt war, stand zuerst die generelle Tauglichkeit der Verbindungen im Fokus. Ausgehend von diesem Ligandenscreening könnten dann für ausgewählte Liganden weitergehende Untersuchungen erfolgen. Um die sauerstoffempfindlichen Cu(I)-Komplexe darzustellen, wurde die Synthese unter Inertgasatmosphäre in einer Glovebox mit speziell getrockneten und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Um eine ausreichende Löslichkeit der Cu(I)-Salze in organischen Lösemitteln zu gewährleisten, wurden Verbindungen in der Form [Cu(CH₃CN)₄]X eingesetzt, wobei es sich bei X um ein nicht koordinierendes Anion handelte (Abbildung 3-58).

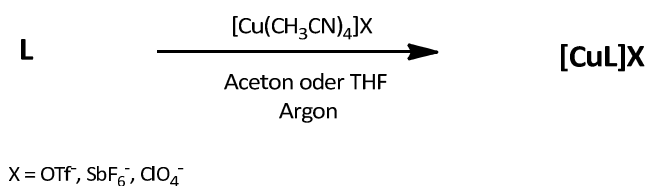


Abbildung 3-58: Darstellungsschema der Cu(I)-Komplexe

Wenn nicht anders angegeben wurden äquimolare Stoffmengenverhältnisse (Ligand : Metallzentrum) verwendet. Für die Vorversuche wurden Komplexlösungen in THF bzw. Aceton betrachtet. Durch Einleiten von trockenem Sauerstoff in die Cu(I)-Komplexlösung bei -80 °C können die Addukt-Komplexe dargestellt werden.

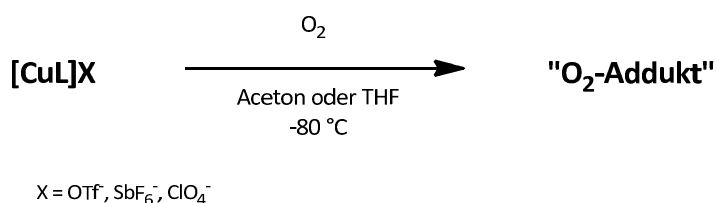


Abbildung 3-59: Darstellungsschema der „O₂-Addukt“-Komplexe

Diese „O₂-Addukt“-Komplexe weisen in Folge des Ladungstransfers aus einem π^* -Orbital des O₂ in ein unbesetztes *d*-Orbital des Metallzentrums, in aller Regel extrem starke Absorptionsbanden ($\epsilon > 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im UV/VIS-Bereich auf (Ligand-Metal-Charge-Transfer-Komplex)^[77]. Die daraus resultierende intensive Färbung lässt sich zumeist mit bloßem Auge beobachten, und ist daher ein Indiz für die Bildung eines „O₂-Addukt“-Komplexes. Erste Reaktionstests wurden durch Einleiten von O₂ in die Komplexlösung bei ca. -80°C ausgeführt.

Um eine mögliche Addition von O₂, und die damit einhergehende Veränderung der Farbe respektive Lichtabsorption der Komplexlösung, beurteilen zu können, wurden die Experimente mittels Tieftemperatur-UV/VIS-Technik verfolgt.

3.2.1 Vorüberlegung zu Bis-Chinolin **7** als Ligand

Die Untersuchungen mit dem Ligand **7** wurden hauptsächlich durchgeführt um möglicherweise als Vergleich mit ähnlichen Liganden herangezogen zu werden. Es war aus einer vorangegangenen Arbeit bekannt, dass **7** mit Cu(II)-Salzen und O₂ zu dem entsprechenden Keton **50** oxidiert wird.^[41] Daher konnte selbst bei dem Entstehen eines „O₂-Addukt“-Komplexes von einer sehr geringen Stabilität ausgegangen werden. Bei dieser Oxidation von Ligand **7** wurde im ersten Schritt Kupfer(II) zu Kupfer (I) reduziert und das Bis-Chinolin am C10 Kohlenstoff zum Alkohol oxidiert. Von dem resultierenden Komplex (Abbildung 3-60) konnten unter Inertgasbedingungen rote Kristalle isoliert werden.

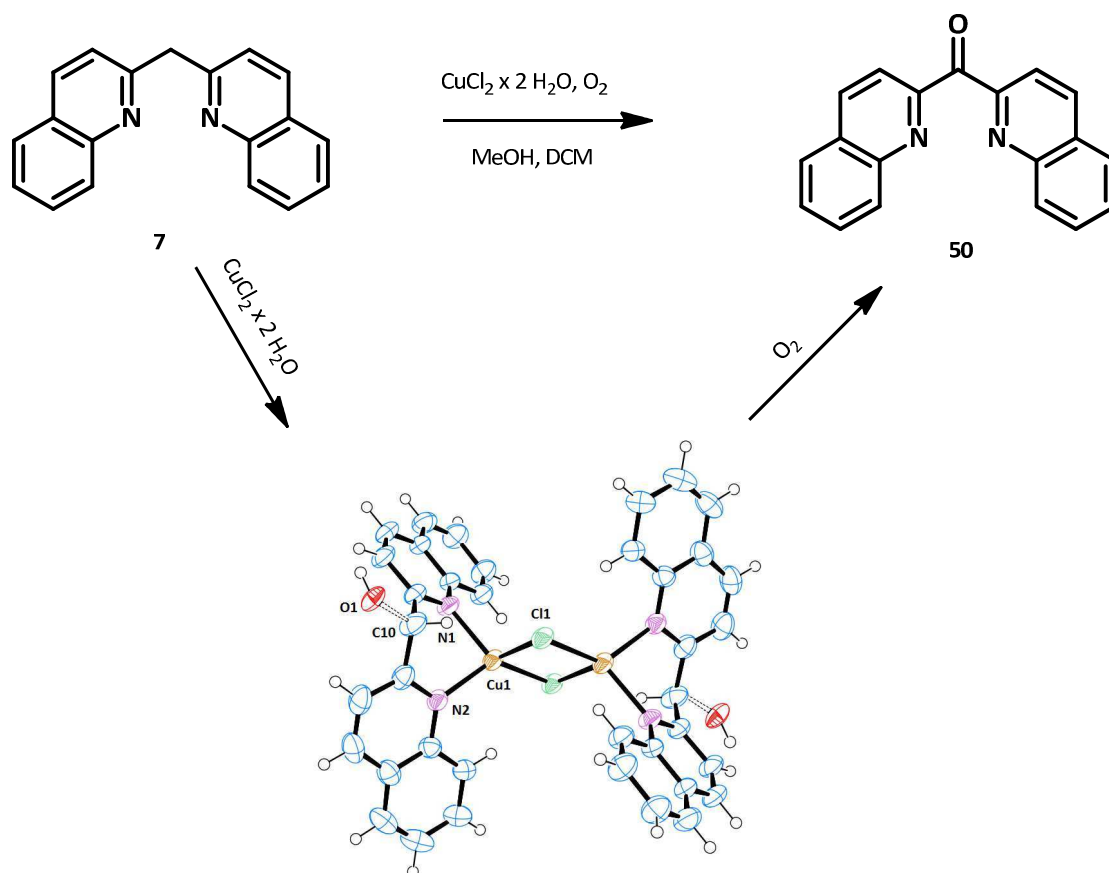


Abbildung 3-60: Molekülstruktur $[\text{Cu}(\text{BC-OH})\text{Cl}]_2$;

Die Hydroxygruppe stammt aller Wahrscheinlichkeit nach von dem Kristallwasser des eingesetzten Kupferchlorids. Wird unter Inertgasbedingungen wasserfreies CuCl_2 verwendet, kann eine Hydroxylierung zwar unterbunden werden, die Redoxreaktion zwischen dem Kupfer und dem C10 Kohlenstoff kann hingegen weiterhin stattfinden. Anhand von röntgendiffraktometrischen Untersuchungen isolierter Kristalle, konnte eine Reaktion des Liganden untereinander zur Verbindung **34** ermittelt werden. Zwei Bis-Chinolin-Liganden wurden oxidativ am C10 Kohlenstoff (im Datensatz der Abbildungen 3-61 und 3-62 jetzt C1 bzw. C20 !) über eine Doppelbindung miteinander verbrückt.

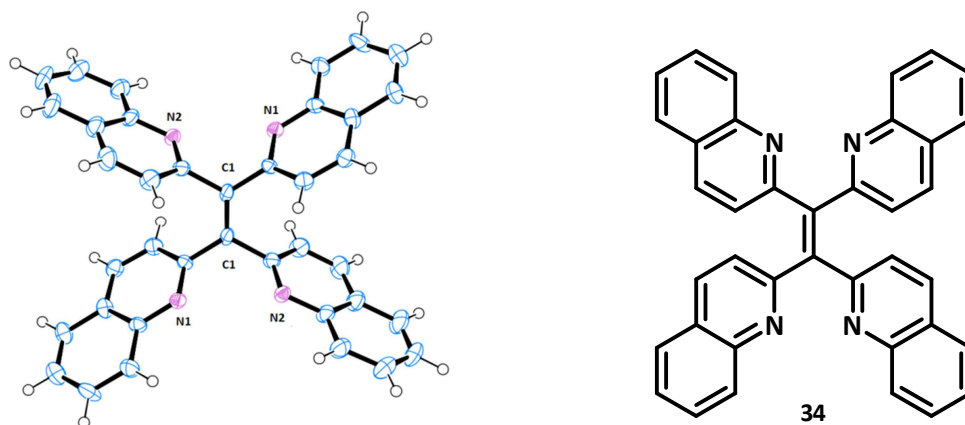
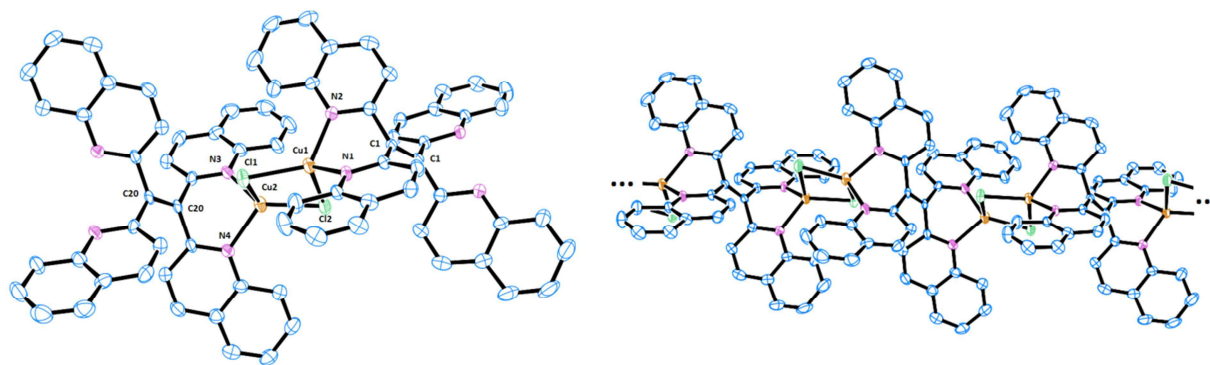


Abbildung 3-61: Verbrückter BC-Ligand 34

Der Komplex aus Abbildung 3-62 lag analog zur Verbindung aus Abbildung 3-60 als zweikerniger Kupfer(I)-Komplex vor, bei dem die Kupferatome über zwei Chloride verbrückt waren, mit dem Unterschied, dass sich durch die Gestalt des Liganden **34** eine lange Kette von Komplexeinheiten in der Kristallstruktur ausmachen ließ.

Abbildung 3-62: $[\text{Cu}(\mathbf{34})\text{Cl}]_x$

3.2.2 Test mit Bis-Chinolin 7 als Ligand

Die Darstellung des Bis-Chinolin-Komplexes erfolgte, indem gelöstes $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{OTf}$ zu der orangeroten Lösung des Liganden getropft wurde. Die entstandene Komplexlösung hatte eine deutlich hellere Färbung. Nach dem Einleiten von O_2 in die auf ca. $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Komplexlösung, konnte nach mehreren Minuten eine geringfügige Farbänderung beobachtet werden.

Die Spektren in Abbildung 3-63 zeigen Anfangs- und Endpunkt der Messung (nach 30 min). Nach der Zugabe von O_2 zu dem Komplex, ließ sich langsam eine Veränderung der Absorptionsbande beobachten. Der geringe Extinktionskoeffizienten ϵ deutet nicht auf die Entstehung eines Charge-Transfer-Komplexes nach der O_2 -Zugabe hin. Nach dem Aufwärmen nahm die Komplexlösung eine grünliche Färbung an, und es konnte das Oxidationsprodukt (Dichinoylketon **50**) nachgewiesen werden.

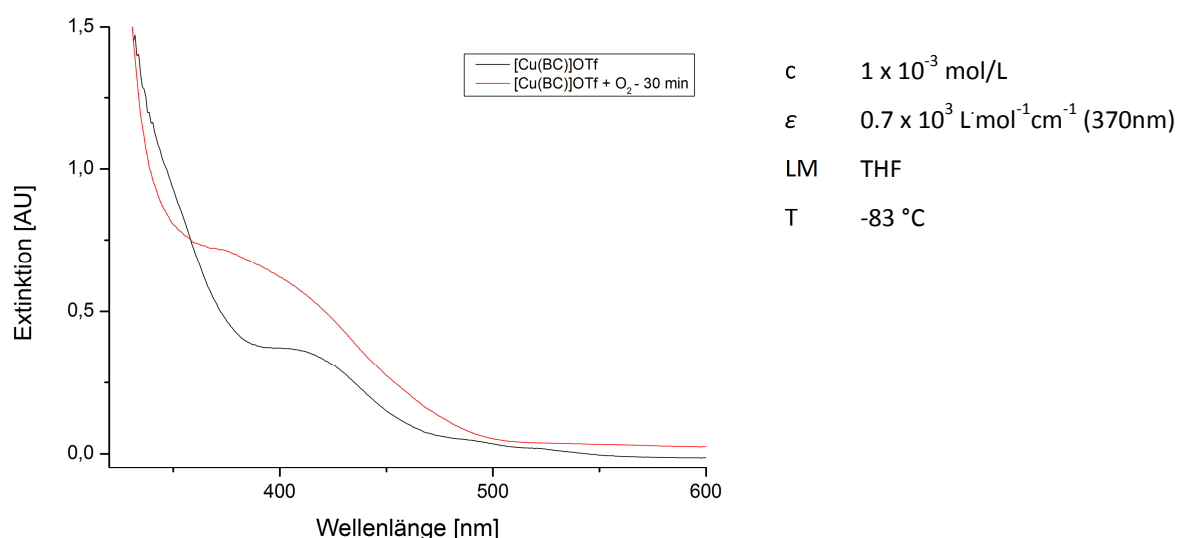


Abbildung 3-63: Tieftemperatur UV/VIS Messung $[\text{Cu}(\text{BC})]\text{OTf}$ mit O_2 in THF

Der Ligand **7** kam für weitere Untersuchungen nicht mehr in Betracht. Eine einfache Möglichkeit dieses Ligandensystem zu variieren und potentiell die Oxidationsempfindlichkeit abzusenken, ist eine Substitution an der C-Brücke des Liganden **7**. Weiterhin kann auf diese Weise eine zusätzliche Koordinationsstelle in den Liganden eingebracht werden.

3.2.3 Darstellung Pyridyl(Bis-Chinolin) - PyBC

Mit der Synthese des PyBC-Liganden wird das System auf ein tripodales, tridentates Gerüst erweitert. Die Einführung des Pyridylrests an der Kohlenstoffbrücke des Bis-Chinolins erfolgt in einem Reaktionsschritt analog zur Bis-Chinolin-Synthese (Abschnitt 3.1.2) selbst. Ein Gemisch aus BC und 2-Brompyridin wurde mit einem Tropfen etherischer HCl-Lsg. versetzt und in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht (Abbildung 3-64). Das Produkt konnte aus dem dunkelroten Reaktionsgemisch nach basischer Aufarbeitung flashchromatografisch isoliert werden.

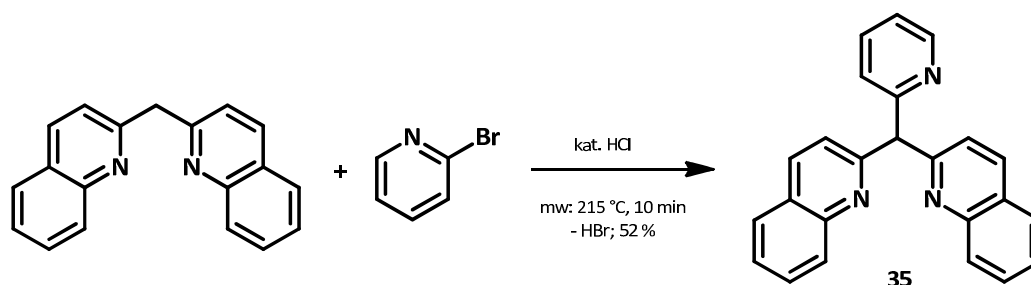


Abbildung 3-64: Darstellung PyBC

3.2.4 Test mit PyBC als Ligand

Die Darstellung des PyBC-Komplexes erfolgte, indem gelöstes $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{OTf}$ zu der orangeroten Lösung des Liganden getropft wurde. Die entstandene Komplexlösung hatte eine hellere Färbung. Nach dem Einleiten von O_2 , in die auf ca. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Komplexlösung, konnte nach mehreren Minuten eine geringfügige Farbänderung beobachtet werden. Die Spektren in Abbildung 3-65 zeigen Anfangs- und Endpunkt der Messung (nach 30 min). Nach der Zugabe von O_2 zu dem Komplex, ließ sich langsam eine Verschiebung der Absorptionsbande beobachten. Der geringe Extinktionskoeffizienten ϵ deutet nicht auf die Entstehung eines Charge-Transfer-Komplexes nach der O_2 -Zugabe hin.

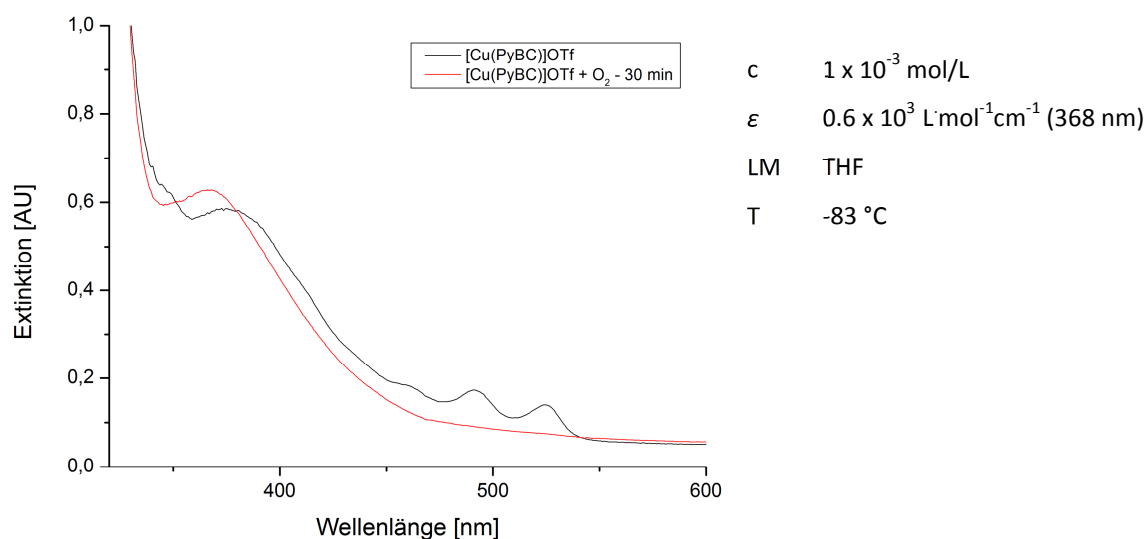


Abbildung 3-65: Tieftemperatur UV/VIS Messung [Cu(PyBC)]OTf mit O₂ in THF

Die Verwendung von [Cu(CH₃CN)₄]SbF₆ brachte keine Änderung im Reaktionsverhalten. Der Ligand **35** kam für weitere Untersuchungen nicht mehr in Betracht.

3.2.5 Darstellung Picolyl(Bis-Chinolin) - PicBC

Ein weiterer tripodaler, tridentater Ligand war durch eine Kettenverlängerung des Substituenten zugänglich. Für die Synthese des Liganden PicBC wurde Bis-Chinolin in THF vorgelegt und mit *n*-Butyllithium in die entsprechende Organolithiumverbindung überführt. Da das im nächsten Schritt eingesetzte α -Picolylbromid nur als Hydrobromid erhältlich ist, musste dieses noch mittels NaH vorbehandelt werden. Nach der Zugabe von α -Picolylbromid konnte das Produkt in 64 % Ausbeute erhalten werden (Abbildung 3-66).

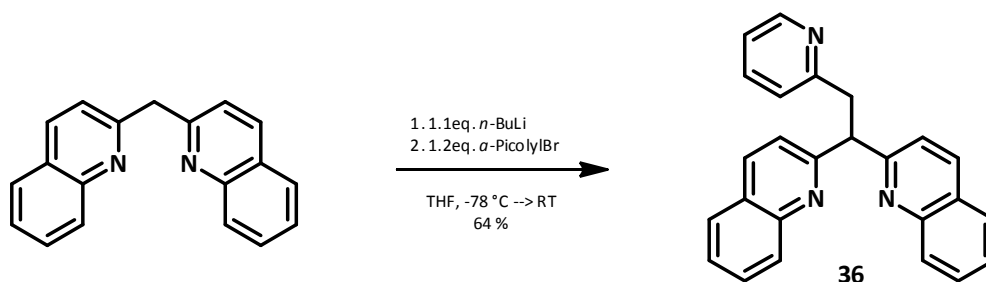


Abbildung 3-66: Darstellung PicBC

3.2.6 Test mit PicBC als Ligand

Die Darstellung des PicBC-Komplexes erfolgte, indem gelöstes $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{OTf}$ zu der hellroten Lösung des Liganden getropft wurde. Die entstandene Komplexlösung hatte eine dunkelgelbe Färbung. Nach dem Einleiten von O_2 in die auf ca. -80°C gekühlte Komplexlösung, konnte wiederum nach mehreren Minuten eine geringfügige Farbänderung (hellgelb-grünlich) beobachtet werden. Die Spektren in Abbildung 3-67 zeigen Anfangs- und Endpunkt der Messung (nach 30 min). Nach der Zugabe von O_2 zu dem Komplex, konnte eine langsame Veränderung der Absorptionsbanden beobachten werden. Der geringe Extinktionskoeffizienten ϵ deutet nicht auf die Entstehung eines Charge-Transfer-Komplexes nach der O_2 -Zugabe hin.

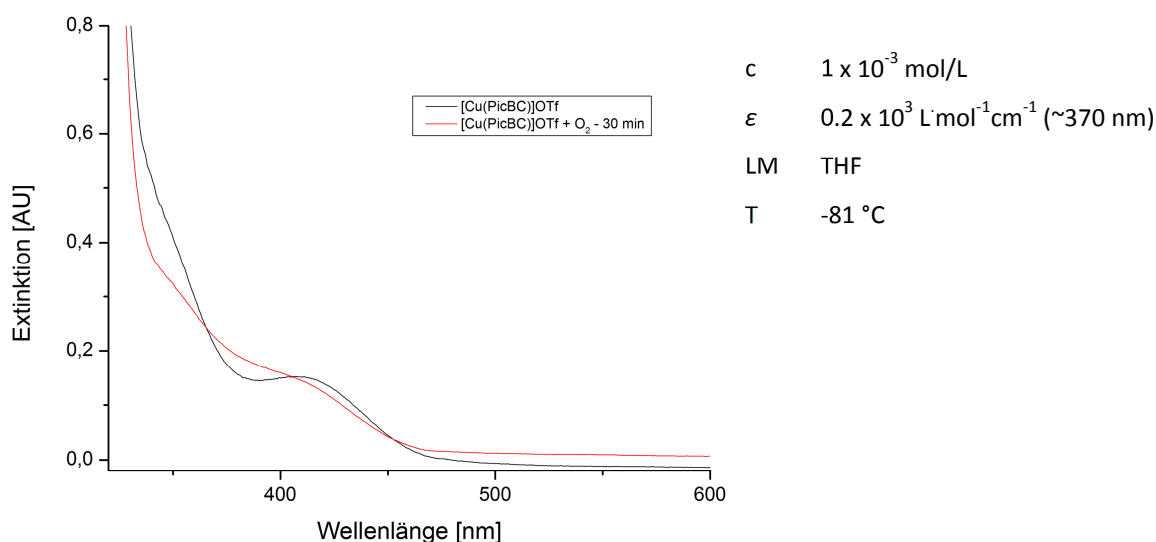


Abbildung 3-67: Tieftemperatur UV/VIS Messung $[\text{Cu}(\text{PicBC})]\text{OTf}$ mit O_2 in THF

Die Verwendung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{SbF}_6$ brachte keine Änderung im Reaktionsverhalten. Der Ligand **36** kam für weitere Untersuchungen nicht mehr in Betracht.

3.2.7 Darstellung Benzyl(Bis-Chinolin) - BnBC

Die Synthese eines strukturähnlichen tripodalen jedoch bidentaten Liganden kann durch die Einführung eines Benzylrestes an den Brückenkohlenstoff des Bis-Chinolins erreicht werden. Für die Synthese des Liganden **37** wurde Bis-Chinolin in THF gelöst und mit *n*-Butyllithium in die entsprechende Organolithiumverbindung überführt (Abbildung 3-68).

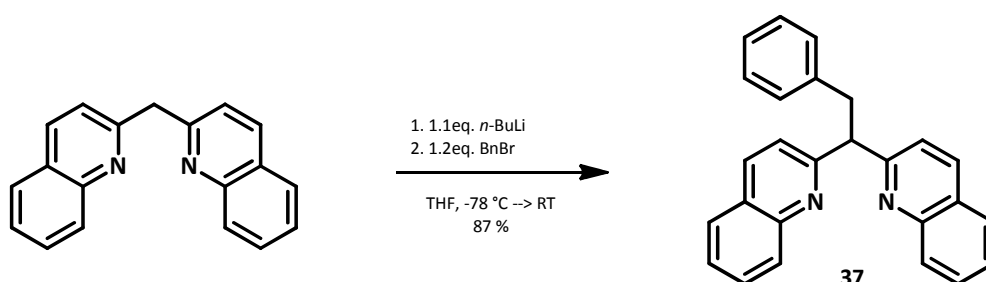


Abbildung 3-68: Darstellung BnBC

Nach der Zugabe von Benzylbromid konnte das Produkt **37** in 87 % Ausbeute erhalten werden.

3.2.8 Test mit BnBC als Ligand

Die Darstellung des BnBC-Komplexes erfolgte, indem gelöstes $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{OTf}$ zu der rosaroten Lösung des Liganden getropft wurde. Die entstandene Komplexlösung hatte eine gelbe Färbung. Nach dem Einleiten von O_2 in die auf ca. -80 °C gekühlte Komplexlösung, konnte wiederum nach mehreren Minuten eine geringfügige Farbänderung beobachtet werden. Die Spektren in Abbildung 3-69 zeigen Anfangs- und Endpunkt der Messung (nach 30 min). Nach der Zugabe von O_2 zu dem Komplex, ließ sich langsam eine Veränderung der Absorptionsbanden beobachten. Der geringe Extinktionskoeffizienten ϵ deutet nicht auf die Entstehung eines Charge-Transfer-Komplexes nach der O_2 -Zugabe hin. Die Verwendung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{SbF}_6$ brachte keine Änderung im Reaktionsverhalten.

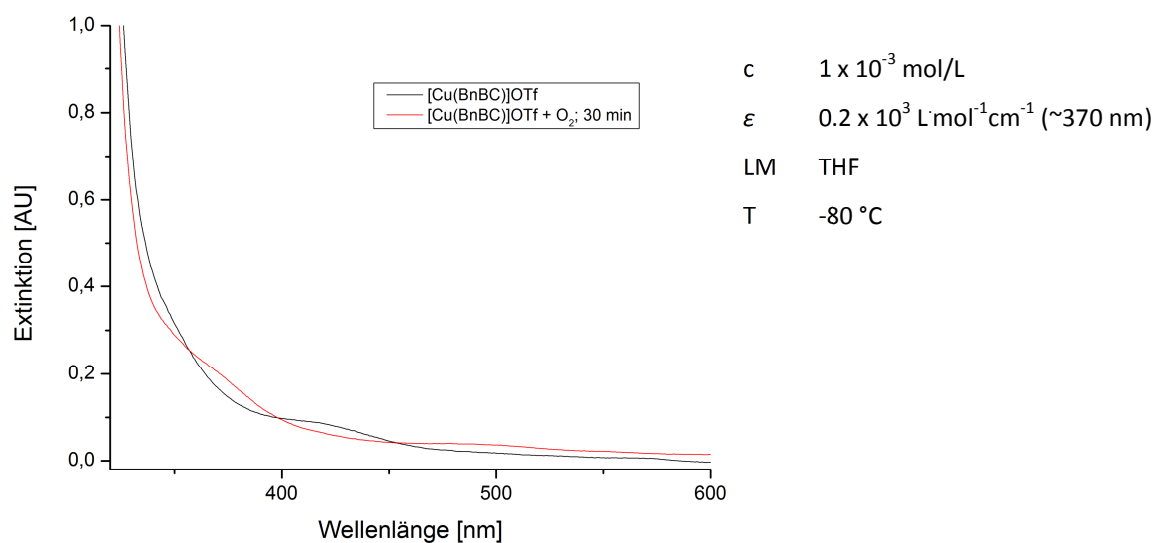


Abbildung 3-69: Tieftemperatur UV/VIS Messung [Cu(BnBC)]OTf mit O₂ in THF

Die getesteten Liganden schienen nach dem bisherigen Screening nicht besonders geeignet zur Untersuchung von „O₂-Addukt“-Komplexen, da sie offenkundig keine optimalen Kriterien (Flexibilität, sterische und elektronische Faktoren) besitzen. Außerdem dürfte die Oxidationsempfindlichkeit ein weiteres Problem bei der Stabilität der Sauerstoffkomplexe sein. Weitere Komplexierungsversuche mit CuCl₂ bei atmosphärischen Bedingungen verdeutlichten dies: Wurde der Ligand **37** bei Raumtemperatur in Dichlormethan gelöst und anschließend methanolische CuCl₂-Lsg zugegeben, färbte sich die Lösung grün worauf nach kurzem stehen grüne Kristalle des Oxidationsproduktes isoliert werden konnten (Struktur **a**, Abbildung 3-70). Wurde der Vorgang ohne Methanol wiederholt, konnten nach einer etwas längeren Reaktionszeit wiederum grüne Kristalle isoliert werden (Struktur **b**, Abbildung 3-70).

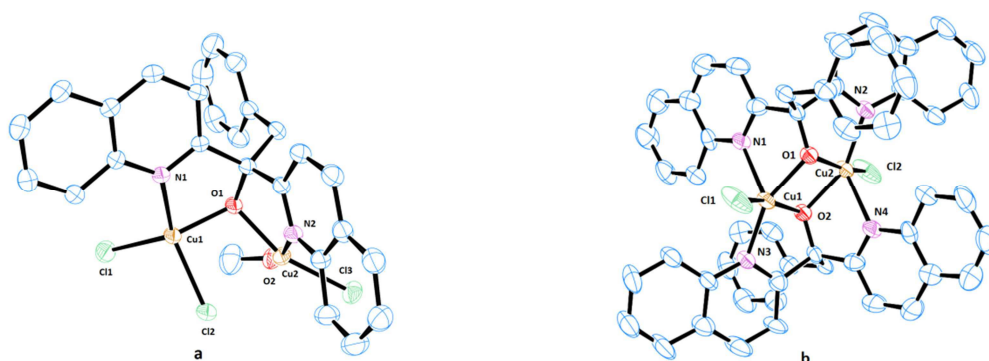


Abbildung 3-70: Molekülstrukturen $[\text{Cu}_2(\text{BnBC-OH})(\text{MeOH})\text{Cl}_3]$ und $[\text{Cu}(\text{BnBC-OH})\text{Cl}_2]_2$

Das Oxidationsprodukt war in beiden Fällen ein am Brückenkohlenstoff hydroxylierter BnBC-Ligand. Dementsprechend wurde ein Bis-Chinolinderivat mit einer quartären Kohlenstoffbrücke anvisiert, sodass eine Oxidation an der Kohlenstoffbrücke ausgeschlossen werden konnte.

3.2.9 Darstellung Dimethyl(Bis-Chinolin) - DMBC

Für die Synthese des Liganden DMBC **60** wurde Bis-Chinolin **7** in THF vorgelegt und mit *n*-Butyllithium in die entsprechende Organolithiumverbindung überführt. Nach erfolgter Zugabe von Iodmethan wurde bis zur Beendigung der Reaktion gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde nochmals in THF aufgenommen und die Reaktionsfolge der Lithiierung und Methylierung wiederholt, worauf das Produkt **60** in 67 % Ausbeute erhalten wurde (Abbildung 3-71).

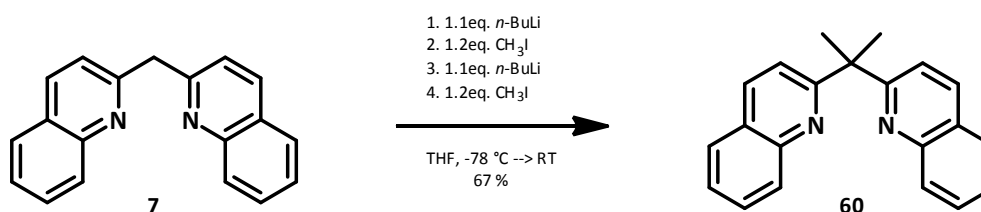


Abbildung 3-71: Darstellung DMBC **60**

3.2.10 Test mit DMBC als Ligand

Die Darstellung des DMBC-Komplexes erfolgte, indem gelöstes $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{OTf}$ zu der orangegelben Lösung des Liganden getropft wurde. Die entstandene Komplexlösung hatte eine gelbe Färbung. Nach dem Einleiten von O_2 in die auf ca. $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Komplexlösung, konnte wiederum nach mehreren Minuten eine geringfügige Farbänderung beobachtet werden. Die Spektren in Abbildung 3-72 zeigen Anfangs- und Endpunkt der Messung (nach 30 min). Nach der Zugabe von O_2 zu dem Komplex, ließ sich nur eine sehr langsam eine Veränderung der Absorptionsbanden beobachten. Der geringe Extinktionskoeffizienten ϵ deutet wiederum nicht auf die Entstehung eines Charge-Transfer-Komplexes nach der O_2 -Zugabe hin. Die Verwendung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{SbF}_6$ brachte keine Änderung im Reaktionsverhalten.

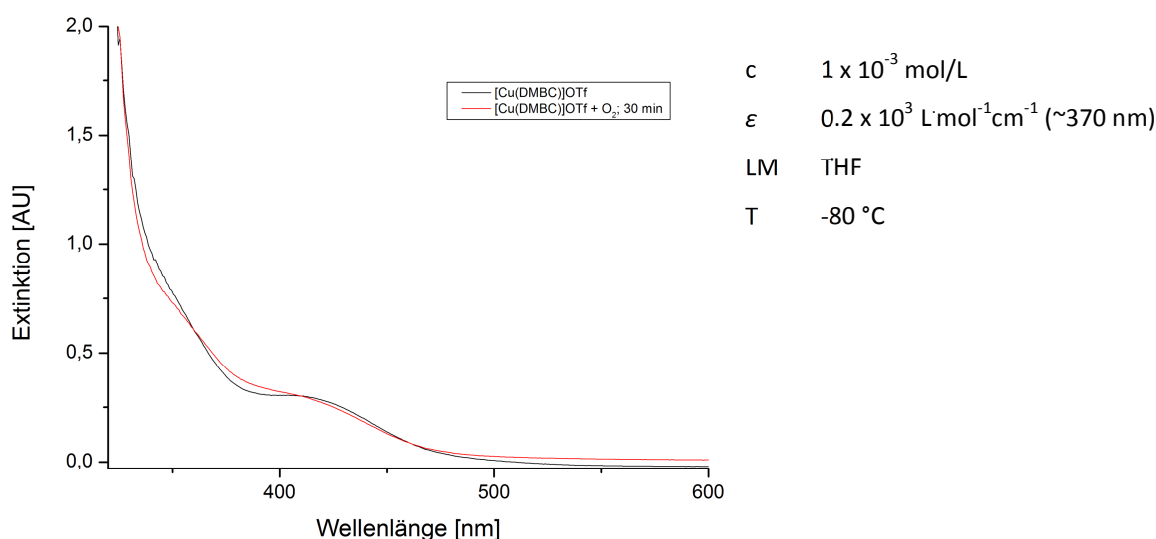


Abbildung 3-72: Tieftemperatur UV/VIS Messung $[\text{Cu}(\text{DMBC})]\text{OTf}$ mit O_2 in THF

Die bis jetzt untersuchten Liganden **60** zeigen bei den ersten Deutungen keine besondere Eignung zur Realisierung von „ O_2 -Addukt“-Komplexen. Daher wurde das aromatische System verworfen und durch ein aliphatisches ersetzt.

3.2.11 Darstellung Bis-Piperidin (BP)

Die Synthese erfolgte in einer 4-stufigen Synthese^[41,43,44] ausgehend von Cyclopentanon. Nach der säurekatalysierten Kondensation des Enamins **38** wurde durch Aldolreaktion gefolgt von einer Michael-Reaktion das Bispentanon **39** erhalten. Das nach einer Schmidt-Umlagerung erhaltene Bislactam **40** konnte durch eine Reduktion mit LiAlH_4 schließlich in das Bis-Piperidin **1** überführt werden (Abbildung 3-73).

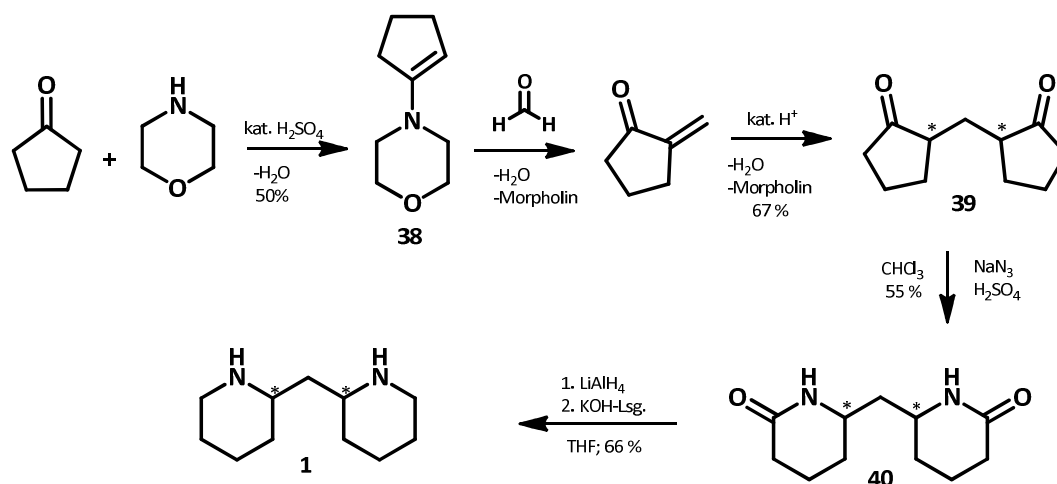


Abbildung 3-73: Darstellung BP

Die Trennung des erhaltenen Diastereomergemisches wurde mittels fraktionierender Kristallisation der konjugierten Hydrochloride bzw. Hydrobromide vollzogen.

3.2.12 Test mit BP als Ligand

Der Ligand BP wurde zur Komplexbildung diastereomerenrein eingesetzt. Zwischen der racemischen und der *meso*-Form konnten im Folgenden keine signifikanten Unterschiede bei der Reaktion des Komplexes mit O_2 beobachtet werden. Somit wird bei der Spektrenbesprechung nicht auf die Stereochemie eingegangen.

Die Darstellung des BP-Komplexes erfolgte, indem gelöstes $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{OTf}$ zu der farblosen Lösung des Liganden getropft wurde. Die entstandene Komplexlösung war farblos bis leicht

gelblich. Durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen konnte die Struktur des Cu(I)-Komplexes der *meso*-Form aufgeklärt werden. Eine Kristallisation des Racemats führte nicht zum Erfolg.

Aus der Molekülstruktur (Abbildung 3-74) ist ersichtlich, dass es sich um einen dimeren Cu(I)-Komplex handelt. Die beiden *meso*-Bis-Piperidine sind an den Piperidinstickstoffen jeweils über ein Cu(I) miteinander verbrückt.

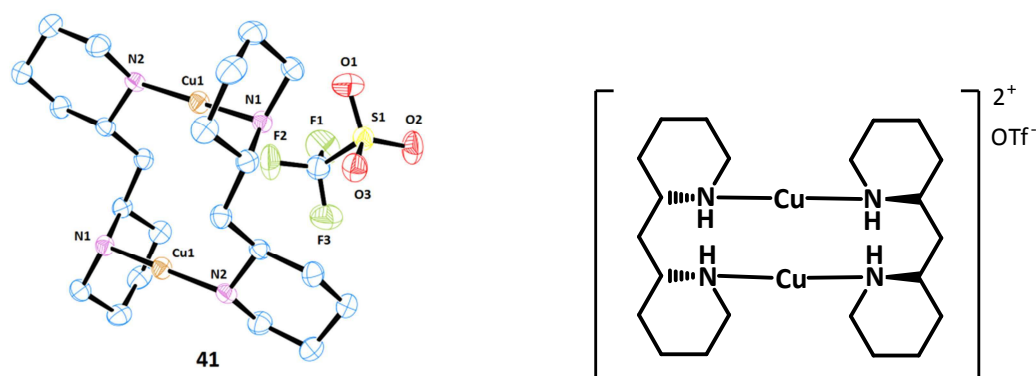


Abbildung 3-74: Molekülstruktur $[\text{Cu}_2(\text{mesoBP})_2]\text{OTf}_1^+$

Nach dem Einleiten von O_2 in die auf ca. -80°C gekühlte Komplexlösung, konnte sehr schnell ein Farbumschlag nach dunkelrot beobachtet werden. Da es sich bei diesen Prozessen häufig um sehr schnelle Reaktionen handelt, wurde die Reaktion von **41** mit O_2 mittels einer Stopped-Flow-UV/VIS-Messung verfolgt. In der Messzeit von 0.75 s kann man den Aufbau einer Bande bei 394 nm und einer zweiten bei ca. 300 nm beobachten (Abbildung 3-75). Diese weisen mit einem Extinktionskoeffizient von knapp $27 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (394 nm) LMCT-Charakter auf. Eine deutlich schwächere Bande bildete sich bei ca. 480 nm.

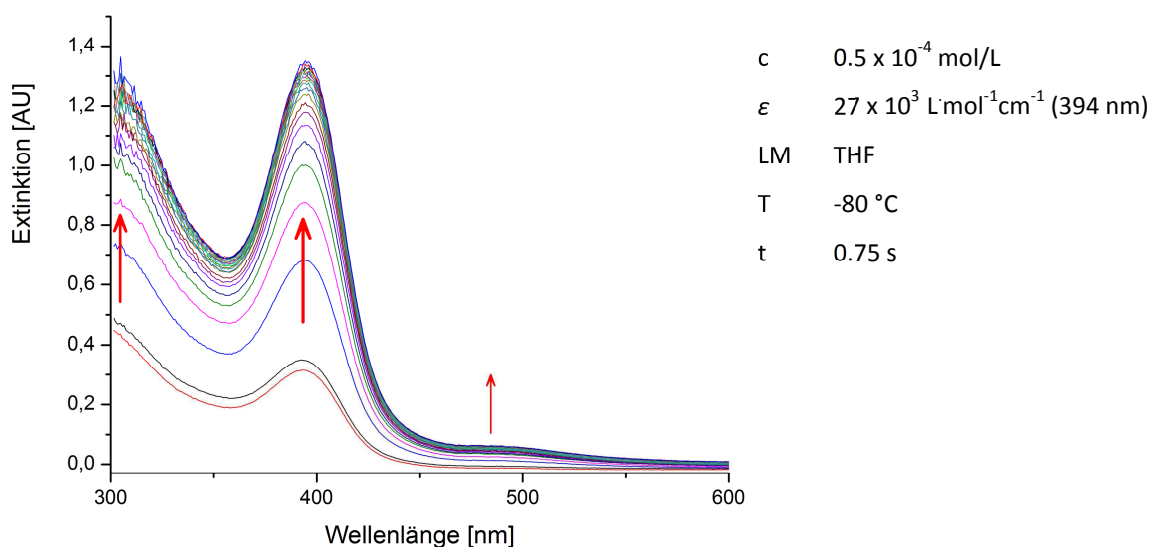


Abbildung 3-75: Zeitaufgelöste TTSF-Spektren; $[\text{Cu}(\text{BP})]_2\text{OTf}_2 + \text{O}_2$ in THF

Anhand von Literaturdaten^[78] lässt sich das Spektrum aus Abbildung 3-75 sowohl durch die beiden starken Absorptionsbanden bei ~300 nm und ~400 nm als auch durch die schwache Bande einem Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Komplex zuordnen (Abbildung 3-76).

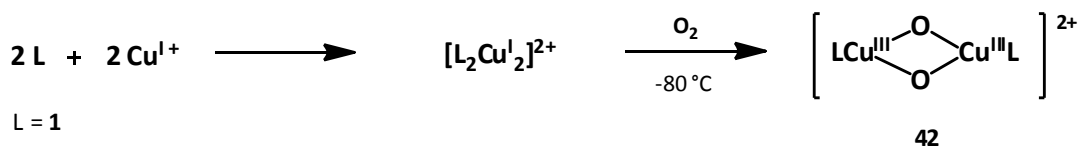
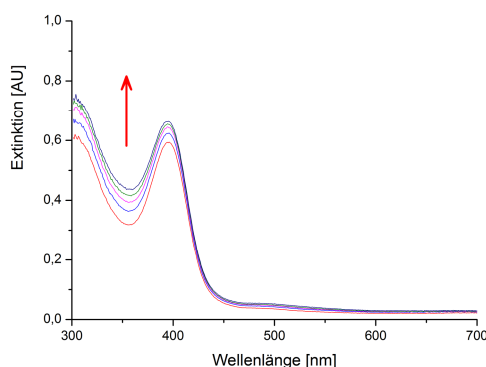
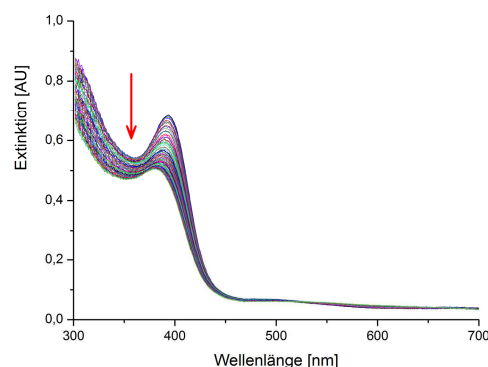
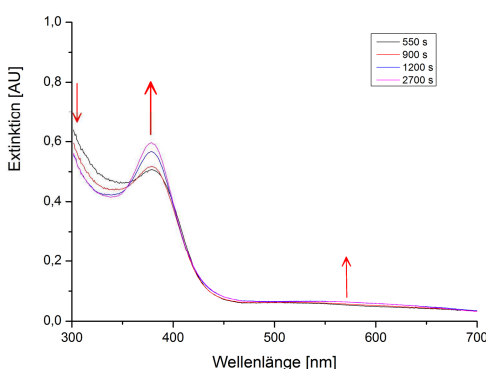
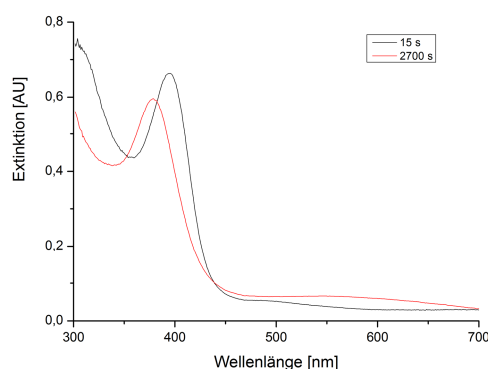


Abbildung 3-76: Darstellung $[\text{Cu}_2(\text{BP})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$

Aufgrund der Instabilität bzw. Reaktivität konnten keine weiteren Untersuchungen außer diesen Tieftemperatur-UV/VIS-Spektren erfolgreich durchgeführt werden. Wird die Messdauer für die TTSF-Spektren verlängert, kann man die „Zersetzung“ der Bis(μ -oxo)-Spezies beobachten.

Durch die zeitaufgelösten Spektrenabbildungen a) – d) aus Abbildung 3-77 lässt sich sowohl die Kurzlebigkeit des Bis(μ -oxo)-Komplexes als auch das Entstehen eines anderen CT-Komplexes **43** verfolgen. Die neu gebildeten Absorptionsbanden (378 nm, $\epsilon \sim 24 \times 10^3$

$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bzw. $\sim 500 - 650 \text{ nm}$, $\epsilon \sim 2.6 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) konnten nach dem Vergleich mit Literaturdaten nicht eindeutig zugeordnet werden. Es bestand eine gewisse Übereinstimmung sowohl mit einem $(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ -Komplex als auch mit einem Bis(μ -hydroxo)-Komplex.

a) $T = 0 - 15 \text{ s}$;Bis(μ -oxo)-Komplex entstehtb) $T = 50 - 450 \text{ s}$;Bis(μ -oxo)-Banden werden schwächerc) Neue Absorptionsbanden bei 378 nm und ~ 500 bis 650 nm entstehend) $[\text{Cu}_2(\text{BP})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ (schwarz);
neuer CT-Komplex **43** (rot)**Abbildung 3-77: Zeitaufgelöste TTSF-Spektren; Zersetzung $[\text{Cu}_2(\text{BP})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$;** **$c = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; LM = THF; $T = -80^\circ\text{C}$; $t = 45 \text{ min}$ (2700 s)**

Bei thermisch instabilen Bis(μ -oxo)-Komplexe spielen im Wesentlichen zwei Folgereaktionen nach ihrer Bildung eine Rolle.^[79] Zum einen kann eine Kernisomerisierung des Bis(μ -oxo)-Kerns stattfinden (Abbildung 3-78). Hierbei entsteht ein $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxokern durch die Ausbildung einer O-O-Bindung. Von $(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ -Komplexen ist bekannt, dass sie im

Gleichgewicht mit Bis(μ -oxo)-Komplexen stehen, und starke CT-Banden im Bereich um ~350 nm und schwache im Bereich ~500 – 600 nm besitzen.^[38,80,81]

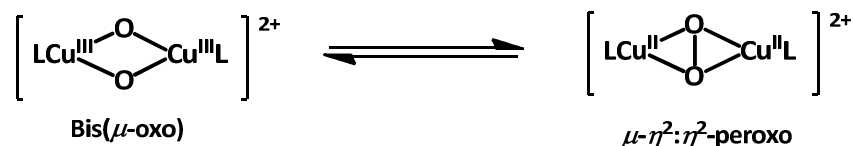


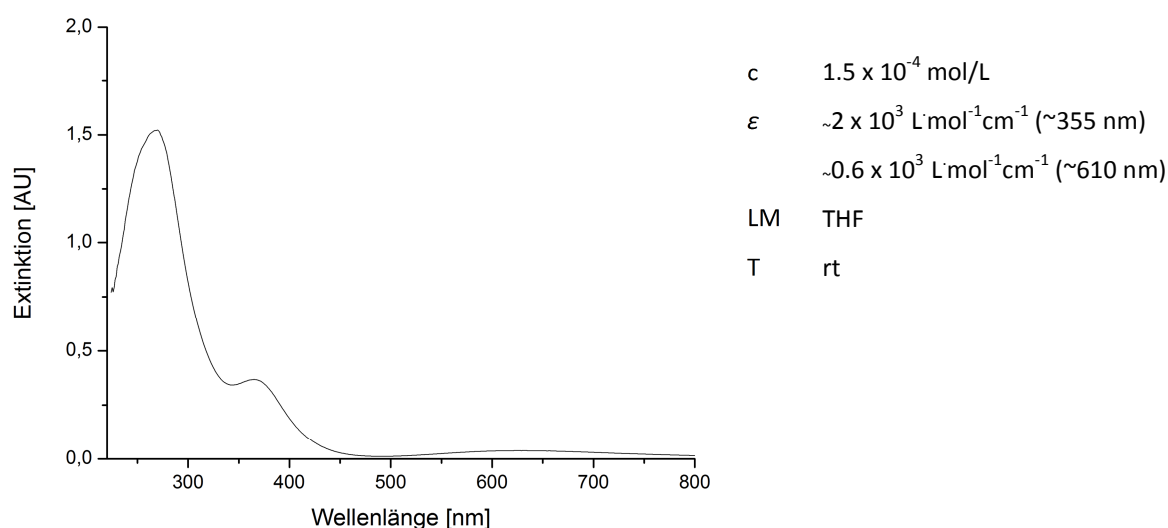
Abbildung 3-78: Gleichgewicht zwischen der Bis(μ -oxo)- und (μ - η^2 : η^2 -peroxo)-Spezies

Denkbar wäre, dass sich zuerst die Bis(μ -oxo)-Spezies als kinetisch begünstigtes Produkt bildet und anschließend die thermodynamisch stabilere (μ - η^2 : η^2 -peroxo)-Form.

Zum anderen kann eine Oxidation von organischen Molekülen erfolgen. Diese kann sowohl intra- als auch intermolekular ablaufen und Bis(μ -hydroxo)-Komplexe erzeugen. Eine Bis(μ -hydroxo)-Spezies ist ein häufig auftretendes Abbauprodukt^[82] von Bis(μ -oxo)-Spezies und besitzt ähnliche Absorptionsbanden (~360 nm und 600 – 700 nm) wie die (μ - η^2 : η^2 -peroxo)-Komplexe und dementsprechend auch wie die gewonnenen spektroskopischen Daten. Eine weitere Bande tritt häufig bei ~270 nm^[83] auf, konnte jedoch aufgrund des verwendeten TTSF-Messgerätes nicht verglichen werden.

Beide Varianten wären prinzipiell im Bereich des Möglichen. **42** könnte sich sowohl durch Einstellung des Gleichgewichts hin zu dem (μ - η^2 : η^2 -peroxo)-Komplex verschieben, als auch durch Zersetzungsprozesse zu dem Bis(μ -hydroxo)-Komplex abgebaut werden. Um das Ergebnis zu konkretisieren sind weitere Untersuchungen notwendig. Da **42** nur bei Temperaturen ≤ -80 °C eine kurzzeitige Haltbarkeit besitzt, konnten bis jetzt keine weiteren Analysen von dieser Verbindung erfolgreich durchgeführt werden. Einkristalle zur kristallographischen Untersuchung wurden nicht erhalten.

Wird dieses Komplexlösung aufgewärmt, tritt eine weniger intensive Blaufärbung auf. Lässt man den Komplex **42** bei rt statt bei -80 °C mit O₂ reagieren, ergibt sich ebenfalls eine Blaufärbung der Lösung. Durch die absolut identischen UV/VIS-Spektren (Abbildung 3-79) des erwärmten oxo-Komplexes und des bei rt dargestellten Komplexes, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um dieselbe Verbindung handelt.

Abbildung 3-79: UV/VIS-Spektrum von **44** bei rt

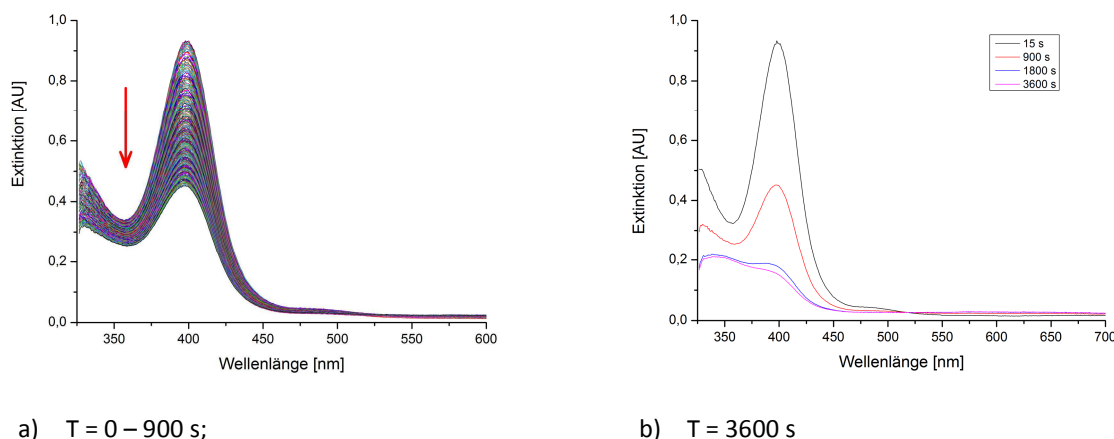
Anhand von Literaturdaten^[83] lässt sich das Spektrum aus Abbildung 3-79 sowohl durch die starke Absorptionsbanden bei 270 nm, der Bandenschulter bei 355 nm als auch durch die sehr schwache Bande bei $\sim 600 - 700 \text{ nm}$ einer Bis(μ -hydroxo)-Spezies zuordnen. Hierfür spricht auch der Reaktionsverlauf. Bis(μ -hydroxo)-Komplexe treten häufig erst durch Erhöhung der Temperaturen auf bzw. entstehen häufig während der Reaktion eines Cu(I)-Komplexes mit O_2 bei rt^[80].

Aus einer eingeeengten Lösung lässt sich dieser Komplex als blauer Feststoff isolieren. In IR-spektroskopischen Untersuchungen ließ sich in der Tat die typische OH-Valenzsschwingungsbande^[84] von Bis(μ -hydroxo)-Komplexen ($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) finden, welche aber nicht spezifisch genug ist um das Ergebnis abzusichern, da eine Verwechslungsgefahr mit H_2O bzw. Kristallwasser besteht. Einkristalle dieser Verbindung konnten zwar erhalten werden, ließen sich aber nur mit einem enorm schlechten Zuverlässigkeitsfaktor bestimmen, sodass die Struktur nicht ins Detail gelöst werden konnte.

Nichts desto trotz deuten sowohl die erhaltenen Spektren und der Reaktionsverlauf darauf hin dass es sich bei Verbindung **43** um die (μ - η^2 : η^2 -peroxo)- und bei Verbindung **44** um die Bis(μ -hydroxo)-Spezies des Bipiperidin-Kupferkomplexes handelt.

Nutzt man Aceton statt THF als Lösungsmittel, wird der Reaktionsverlauf etwas verändert. Die Bildung des Zwischenproduktes kann nicht mehr beobachtet werden. Es lässt sich nur

der langsame Abbau der Bis(μ -oxo)-Spezies feststellen (Abbildung 3-80). Gleichartige Solventeffekte sind Literaturbekannt^[39,85].



**Abbildung 3-80: Zeitaufgelöste TTSF-Spektren; Zersetzung $[\text{Cu}_2(\text{BP})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$;
 $c = 6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; LM = Aceton; $T = -80^\circ\text{C}$; $t = 60 \text{ min}$ (3600 s)**

Die Verwendung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{SbF}_6$ zur Komplexdarstellung brachte gleiche Ergebnisse wie mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{OTf}$ und werden somit nicht gesondert erwähnt. Da erfahrungsgemäß Perchlorat-Salze gute Kristallisationseigenschaften besitzen, wurde versucht durch den Einsatz von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ die Kristallisation, welche für die instabilen Oxo-Komplexe bei -80°C durchgeführt wurde, zu verbessern. Dennoch konnten bis jetzt keine messbaren



Abbildung 3-81: mikrokristalliner violetter Feststoff mit ClO_4^-

Einkristalle erhalten werden. Nach Erwärmung der tiefgekühlten Komplexlösung auf Raumtemperatur, ließ sich ein Farbumschlag nach violett beobachten. Kurz darauf schied sich ein mikrokristalliner Feststoff in gleicher Farbe aus der Lösung ab. Die Umkristallisation des violetten Präzipitats (Abbildung 3-81) ließ sich aufgrund seiner schlechten Löslichkeit einzig aus sehr polaren Medien (z.B. Methanol) verwirklichen. Ausreichende Löslichkeit wurde jedoch erst durch Erhitzen des Lösungsmittels erreicht. Die entstandene

Lösung hatte im Unterschied zum Feststoff eine grüne Färbung. Aus der methanolischen Lösung konnten durch abkühlen und Einengen dunkelgrüne Einkristalle isoliert werden.

Durch die erhaltene Struktur **45** (Abbildung 3-82) wird deutlich, dass durch das Lösen der violetten Mikrokristalle in Methanol nicht die ursprüngliche Komplexform erhalten werden kann. Das Lösungsmittel genauer Methanolat koordiniert an das Kupfer und tauscht somit gegen einen möglichen Sauerstoff- bzw. Hydroxo-Liganden aus.

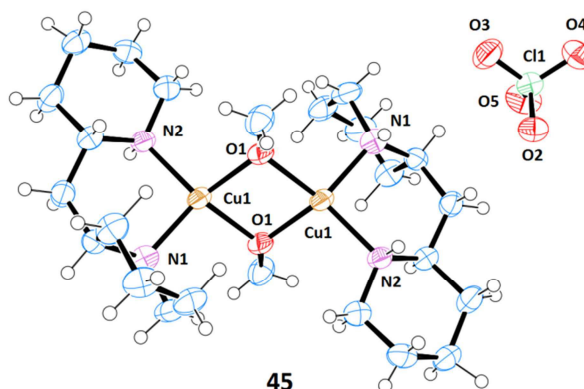


Abbildung 3-82: Molekülstruktur $[\text{Cu}_2(\text{racBP})_2(\mu\text{-methoxy})_2](\text{ClO}_4)_2$

Das IR-Spektrum des violetten Feststoffs zeigte im Bereich zwischen 1000 und 750 cm^{-1} und um 500 cm^{-1} interessante Banden, die jedoch aufgrund ihrer Vielzahl mehreren denkbaren Oxo-Komplexen zugeordnet werden können (Abbildung 3-83). Im Vergleich zum noch nicht mit O_2 versetzten Cu(I)-Komplex (schwarzes Spektrum), lassen sich etliche neue Banden bei dem violetten Komplex registrieren. Einige davon könnten Oxo-Komplexe indizieren.

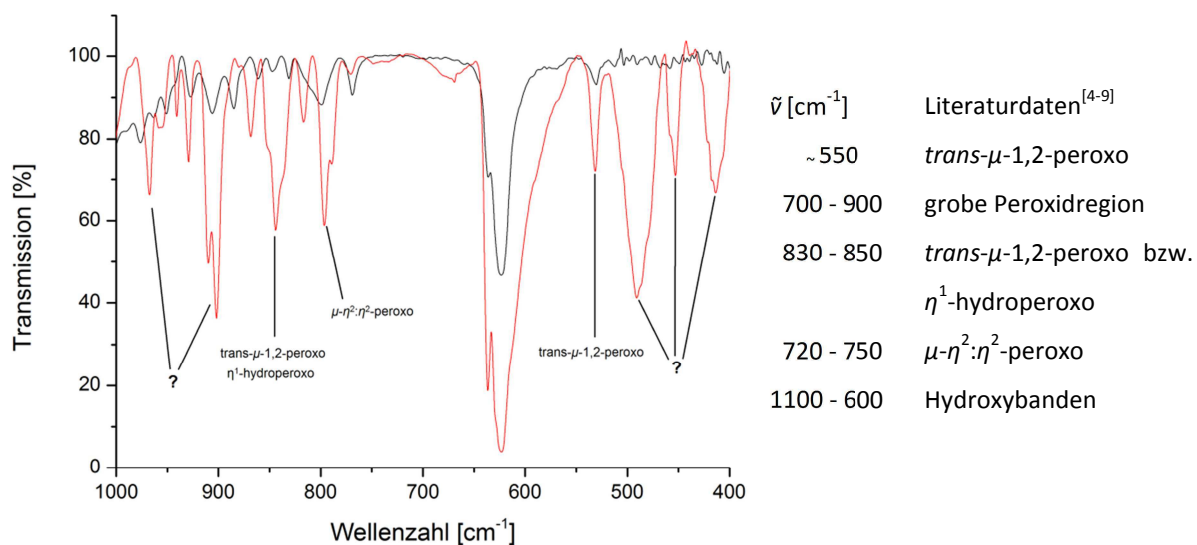


Abbildung 3-83: IR-Spektren [Cu(BP)]ClO₄ (schwarz); violetter Feststoff (rot)

Um diesen Befund zu präzisieren wurde die Reaktion des Cu(I)-Komplexes des Bis-Piperidins mit ¹⁸O₂ durchgeführt. Falls es sich bei dem violetten Komplex um einen Typ der „O₂-Addukt“-Komplexe handelt, sollte die zugehörige(n) Schwingungsbande(n) im IR-Spektrum verschoben sein. Durch den Isotopeneffekt sind die O-O-Banden um $\Delta \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ und Cu-O-Banden um $\Delta \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ hin zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Bei den IR-Schwingungsbanden des durch die Reaktion mit ¹⁸O₂ erhaltenen violetten Feststoffs ließen sich keine Differenzen ermitteln (Abbildung 3-84). Infolgedessen ist die Struktur des violetten Komplexes bis dato ungeklärt.

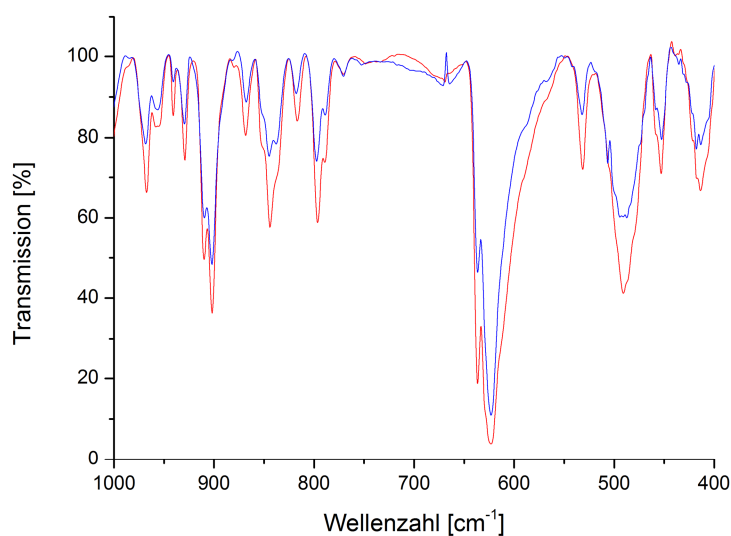


Abbildung 3-84: IR-Spektren violetter Feststoff $^{16}\text{O}_2$ (rot); violetter Feststoff $^{18}\text{O}_2$ (blau)

Nach einer Umkristallisation aus kaltem Methanol konnte nach einiger Zeit wiederum grüne und vereinzelte etwas dunklere grüne Kristalle isoliert werden. Die helleren Kristalle ergaben nach der Untersuchung ebenfalls Struktur **45**. Die Untersuchung der wenigen dunklen zeigten die Struktur **46** (Abbildung 3-85).

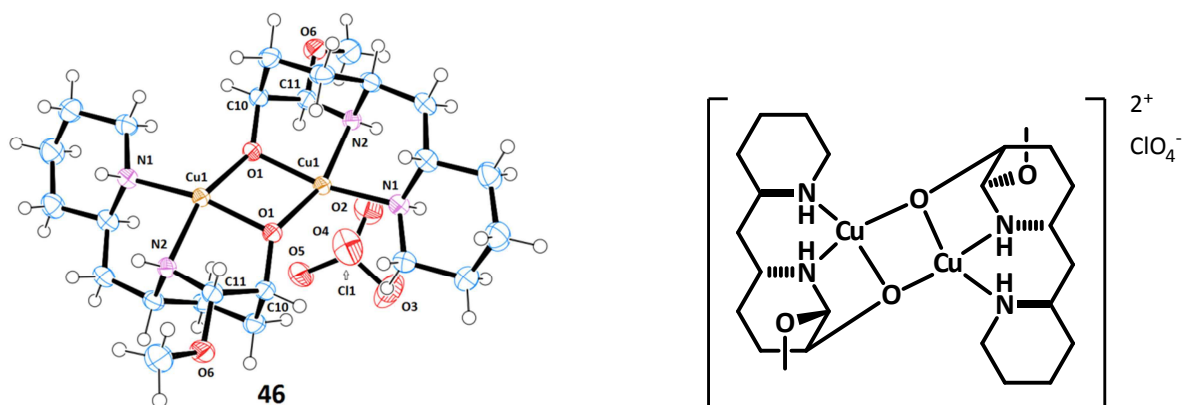


Abbildung 3-85: Molekülstruktur $[\text{Cu}_2(\text{racBPx})_2](\text{ClO}_4)_1^+$

Offensichtlich wurde ein Teil der Liganden an irgendeinem Punkt während der Reaktion mit O_2 von einer aktivierten Spezies am C10-Kohlenstoff (Nummerierung aus den Kristalldaten zu Verbindung **46**) hydroxyliert (Abbildung 3-86).

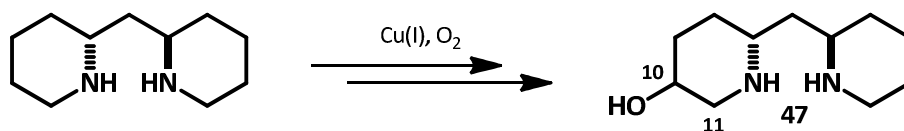


Abbildung 3-86: Hydroxylierung zum postulierten Zwischenprodukt **47**

Anschließend wird die Verbindung **47** am C11 Kohlenstoff durch das Lösungsmittel Methoxyliert (Abbildung 3-88). Vermutlich verläuft diese Reaktion über ein zuvor gebildetes Imin, welches anschließend nukleophil von Methanolationen angegriffen wird (Abbildung 3-87).

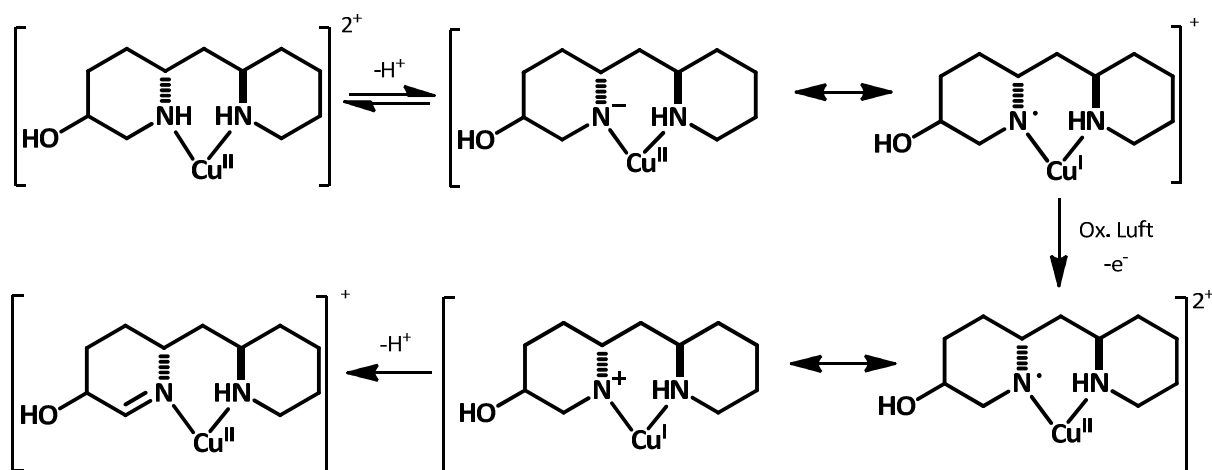


Abbildung 3-87: Mechanismus der Iminbildung^[86]

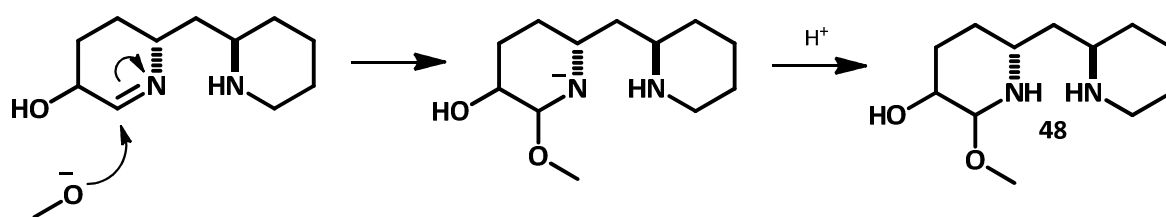


Abbildung 3-88: Bildung des Liganden 48

Die Methoxygruppe wird offensichtlich selektiv nur neben der Hydroxygruppe eingeführt. Daraus lässt sich schließen, dass die Iminbildung zwischen dem C11-Kohlenstoff und dem N2-Stickstoff durch die Hydroxyfunktion aktiviert wird.

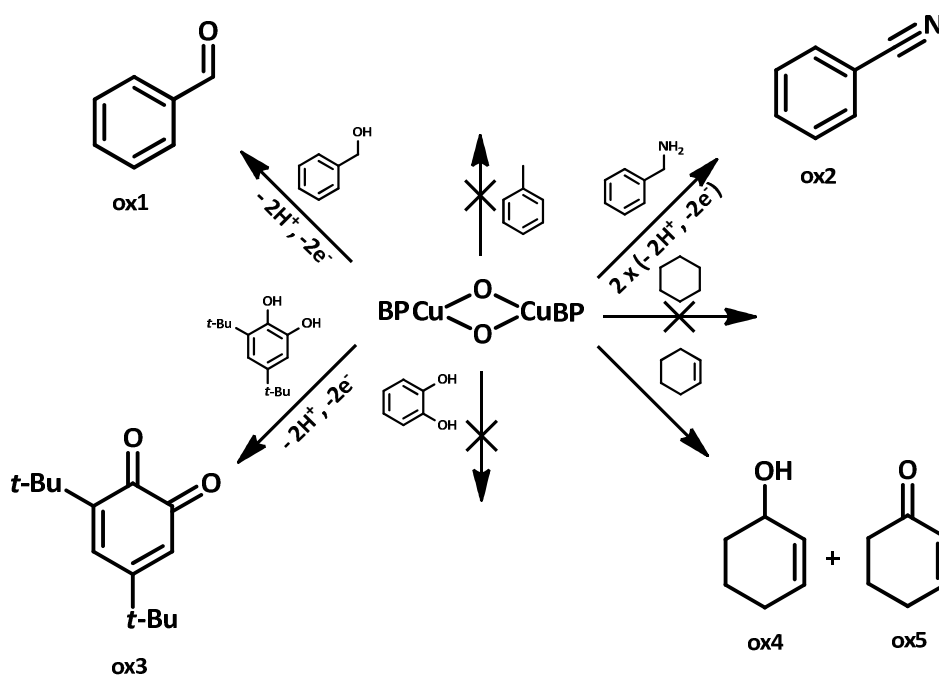
3.2.13 Oxidationsversuche mit $[\text{Cu}_2(\text{BP})_2(\mu\text{-O})_2]$

Wie in Abschnitt 1.2 erwähnt sind Kupfer-„O₂-Addukt“-Komplexe besonders interessant aufgrund des aktivierten Sauerstoffs und der daraus resultierenden Eignung als mildem Oxidationsmittel für organische Verbindungen. Je nach Gestalt können diese Addukte sowohl als Ein- als auch als Zweielektronenoxidantien reagieren. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele^[37,80,82,87,88] von Oxidationsprozessen mittels Bis(μ -oxo)- bzw. (μ - η^2 : η^2 -peroxo)-Komplexen, wodurch ihre Reaktionsprozesse relativ gut erforscht sind. Die Oxidation läuft dabei sehr häufig zuerst über einen Angriff an eine C-H-Bindung ab. Die daraus resultierende H-Atom-Abstraktion kann sowohl Intra-^[87] als auch Intermolekular^[80,82,88] verlaufen. Ob die Bis(μ -oxo)- oder (μ - η^2 : η^2 -peroxo)-Spezies für die H-Atom-Abstraktion verantwortlich ist, ist wegen den Gleichgewichtsprozessen zwischen den Spezies noch nicht abschließend geklärt. Ergebnis einer solchen H-Atom-Abstraktion, kann zum einen die Oxidation einer Hydroxygruppe zu einer Carbonylfunktion, als auch die Bildung einer neuen Doppelbindung durch zwei Abstraktionen sein. Weiterhin besteht über einen anderen Mechanismus die Möglichkeit einer Sauerstoffübertragung, welche in einer Hydroxylierung bzw. in einer neuen Carbonylfunktion resultiert.^[80] Da diese Reaktionen in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -80 °C durchgeführt werden, ist es im Prinzip erst einmal nicht problematisch, dass der identifizierte $[\text{Cu}_2(\text{BP})_2(\mu\text{-O})_2]$ nicht lange stabil war und als Folge nicht isoliert wurde. Die Oxidationsversuche konnten direkt bei bzw. nach der Komplexdarstellung durchgeführt werden.

Für die Oxidationsexperimente wurden in einer Glovebox wenige Milliliter einer $[\text{Cu}(\text{BP})]\text{OTf}$ -Komplexlösung mit einem Überschuss (1 – 2 eq.) des zu Oxidierenden Substrates versetzt. Um den reaktiven Komplex herzustellen wurde wie üblich verfahren, und die Lösung bei ca. -80°C mit Sauerstoff versetzt. Die sofortige Farbänderung indizierte dabei das Entstehen des „O₂-Addukt“-Komplexes. Nach kurzer Reaktionszeit bei ca. -80°C wurde auf rt auftauen gelassen. Während des Auftauprozesses färbte sich in die Lösung blau. Anschließend wurde diese wässrig bzw. ammoniakalisch aufgearbeitet und mittels GC/MS die Ausbeute bestimmt.

3.2.13.1 Oxidationsergebnisse

Bei der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd bzw. 3,5-Di-*t*-butylcatechol zu 3,5-Di-*t*-butylchinon finden jeweils zwei H-Atom-Abstraktionen statt. Die Umsetzung dieser Substrate verläuft somit in einem Verhältnis des Oxidationsmittels zu dem jeweiligen Edukt von 1:1. Da bei der Oxidation des Benzylamins zum Benzonitril vier H-Atom-Abstraktionen ablaufen, werden zwei Äquivalente des „O₂-Addukt“-Komplexes benötigt. Die Allylische Oxidation (Hydroxylierung), wie sie bei Cyclohexen abläuft, ist von benzyllischen Hydroxylierungen^[89] und Hydroxylierungen von Arenen^[90] bekannt. Für diese Reaktion bedarf es ein Äquivalent der Bis(μ -oxo)-Spezies. Die Weiteroxidation zum Enon ist gleichbedeutend mit einer zweiten H-Atom-Abstraktion, somit wird ein zusätzliches Äquivalent des Bis(μ -oxo)-Komplexes benötigt. In Oxidationsversuchen mit Catechol, Cyclohexan und Toluol konnten keine Umsätze zu Oxidationsprodukten ermittelt werden (Abbildung 3-89 und Tabelle 3-8).

Abbildung 3-89: Oxidationen mit $[Cu(BP)]OTf + O_2$

Substrat	LM	T [°C]	t [min]	Produkt	Ausbeute _{GC} [%]
3,5-Di- <i>t</i> -butylcatechol	THF	-80 → 25	10	ox3	49 %
Catechol	THF	-80 → 25	10	-	-
Benzylalkohol	THF	-80 → 25	10	ox1	41 %
Benzylamin	THF	-80 → 25	10	ox2	84 %
Cyclohexan	THF	-80 → 25	10	-	-
Cyclohexen	THF	-80 → 25	10	ox4, ox5 [*]	77 % [*]
Toluol	THF	-80 → 25	10	-	-

Tabelle 3-8: Oxidationen mit [Cu(BP)]OTf + O₂;

^{*} 16 % Hydroxylierung = 1 eq. Oxo-Komplex, 30.5 % Enonbildung = 2 eq. Oxo-Komplex

3.2.14 Test mit BTHC

Die Darstellung des Liganden Erfolgte wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben.

Der Ligand BTHC wurde zur Komplexierung als Diastereomerengemisch eingesetzt. Dieses Vorgehen wurde zum einen durch die Tatsache Begründet, das bei dem strukturähnlichen Bis-Piperidin keine signifikanten Unterschiede zwischen der racemischen und der *meso*-Form im Reaktionsverhalten der jeweiligen Komplexe festgestellt werden konnten, und zum anderen die Diastereomerentrennung des BTHC mit großem Aufwand und Ligandverlusten einhergeht.

Die Darstellung des BTHC-Komplexes erfolgte, indem gelöstes [Cu(CH₃CN)₄]OTf zu der farblosen Lösung des Liganden getropft wurde. Die entstandene Komplexlösung war farblos bis leicht gelblich. Nach dem Einleiten von O₂ in die auf ca. -80 °C gekühlte Komplexlösung, konnte nur sehr langsam eine Farbänderung der Lösung beobachtet werden. Zuerst zeigte die Lösung schwach grüne Farbe die dann langsam nach rot umschlug. Während des Erwärmens trat eine intensive Lilafärbung der Lösung auf. Die Reaktion des BTHC-Cu(I)-Komplexes mit O₂ wurde mittels einer Stopped-Flow-UV/VIS-Messung verfolgt.

In der Messzeit von zwei Minuten kann der Aufbau von drei schwachen Absorptionsbanden beobachtet werden (ca. 350 nm, ca. 480 nm, ca. 660 nm). Bei gleichen Reaktionsbedingungen wurde in einem dazu parallel durchgeführten Experiment nach etwa derselben Zeit die Farbe der Komplexlösung fotografiert (Abbildung 3-90).

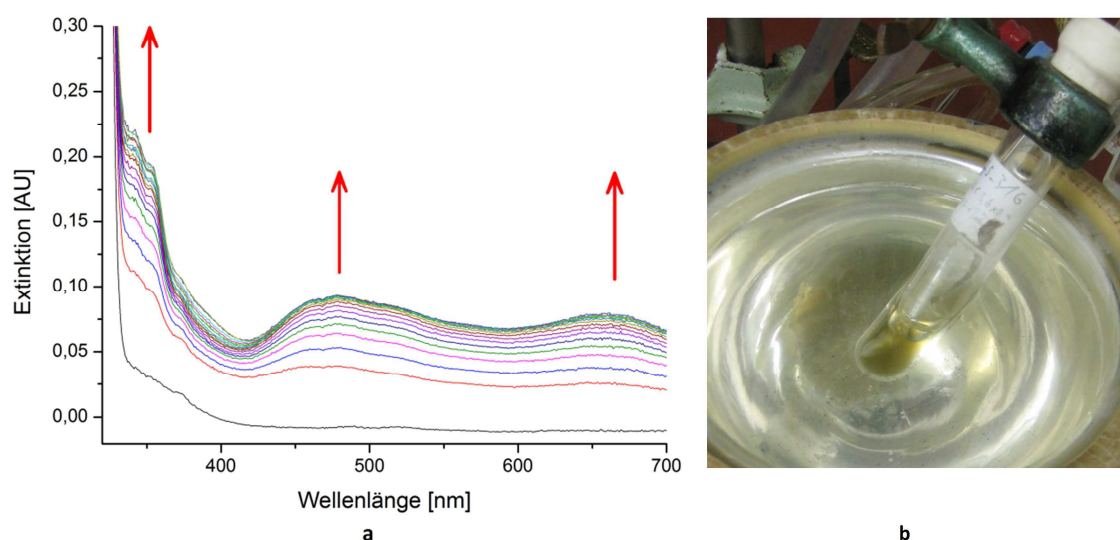
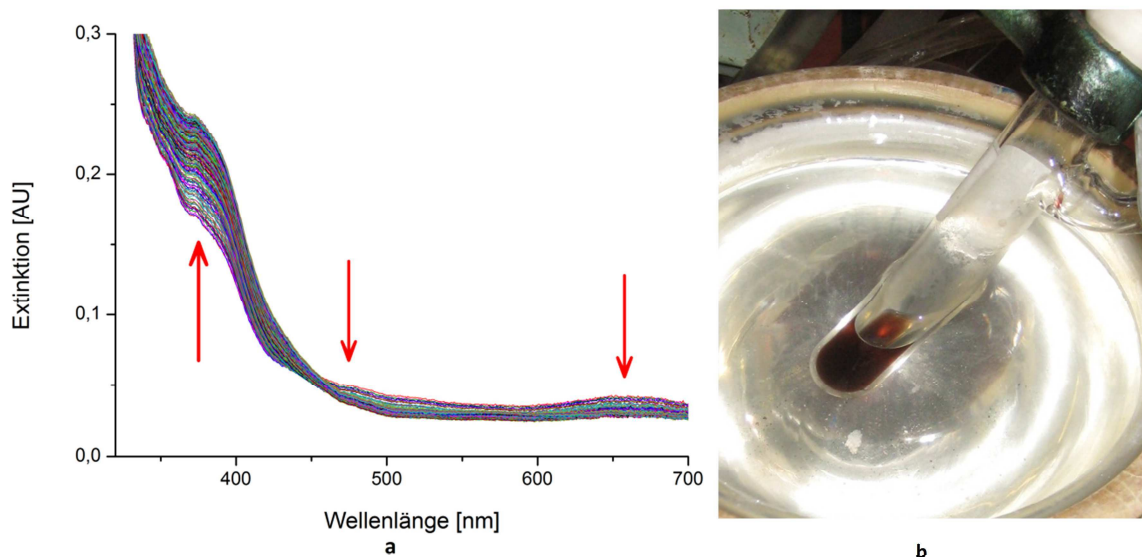


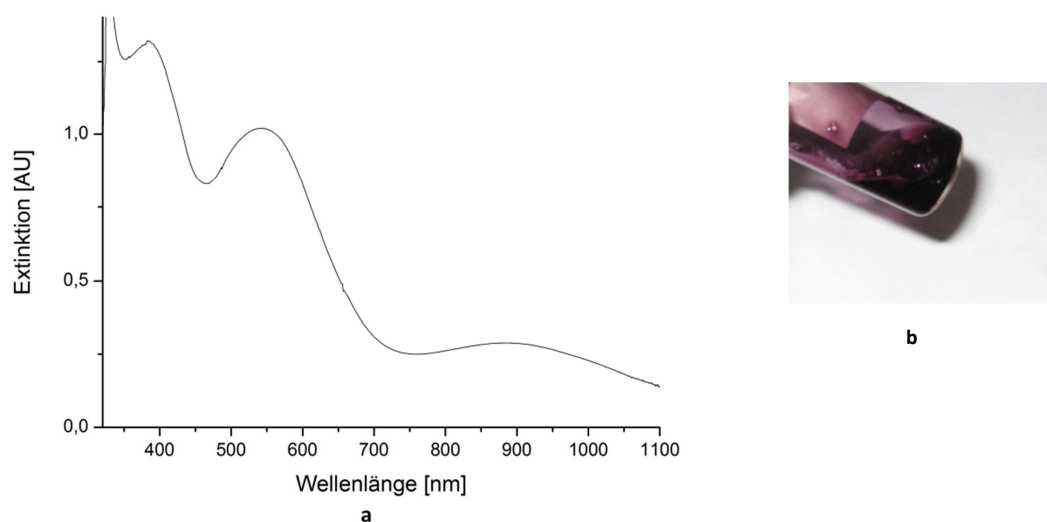
Abbildung 3-90: BTHC-Cu(I) + O₂, in THF bei -80 °C; a) Zeit aufgelöste TTSF-Spektren 0 – 2 min; b) Foto der Lösung nach ca. 2 min

Ab einer Messzeit von fünf Minuten lässt sich der Abbau der beiden breiten Banden bei ca. 480 nm und bei ca. 660 nm beobachten. Gleichzeitig bildet sich langsam eine neue Absorptionsbande bei ca. 370 nm, welche die weitere Beobachtung der Bande bei ca. 350 nm aus Abbildung 3-90 verhindert. Die Farbe der Lösung des im Dewargefäß weitergeführten Parallelexperimentes wurde nach ca. zehn Minuten nochmals fotografiert (Abbildung 3-91).



**Abbildung 3-91: BTHC-Cu(I) + O₂, in THF bei -80 °C; a) Zeitaufgelöste TTSF-Spektren 10 – 37 min;
b) Foto der Lösung nach ca. 10 min**

Lässt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wird der Aufbau der Bande bei 370 nm beschleunigt und zwei weitere Banden bei ca. 550 nm und 890 nm werden ausgebildet. (Abbildung 3-92)



**Abbildung 3-92: BTHC-Cu(I) + O₂, in THF bei rt; a) UV-VIS-Spektrum;
b) Foto der Lösung**

Wird die BTHC-Cu(I)-Komplexlösung direkt bei Raumtemperatur mit Sauerstoff versetzt, entstehen sehr schnell die zwei starken Absorptionsbanden bei ca. 380 und ca. 550 nm zusammen mit der schwachen Bande bei ca. 890 nm (Abbildung 3-93). Die Spektren aus

Abbildung 3-90 und 3-91 lassen sich bei Raumtemperatur nicht mehr beobachten. Die Lösung besitzt eine Haltbarkeit von einigen Stunden bei rt und einigen Tagen bei -80 °C.

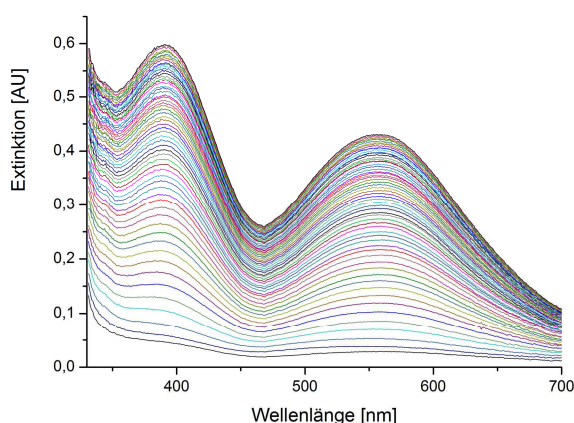


Abbildung 3-93: BTHC-Cu(I) + O₂, in THF bei rt; Zeitaufgelöste TTSF-Spektren 0 – 7 min;

Eine Zuordnung der Spektren anhand von Literaturdaten konnte nicht vollzogen werden. Es konnten nicht ausreichend Übereinstimmungen mit bekannten Cu/O₂-Intermediaten gefunden werden. Die in Abbildung 3-90 gezeigten Spektren zeigen zwar mit den zwei schwachen Banden zwischen 450 und 650 nm Ähnlichkeit mit typischen Superoxo-Komplexen, weichen jedoch zu weit von den bekannten Literaturwerten^[33,34] ab, um einen Vergleich zu untermauern.

Im weiteren Reaktionsverlauf (Abbildung 3-91) deutet sich mit der Entstehung der Bande bei ca. 370 nm die Bildung einer Bis(μ -oxo)-Spezies an, die zweite charakteristische Bande bei ~300 nm wird jedoch durch Absorptionsbanden des Liganden überdeckt.

Die Banden des violetten Komplexes konnten wiederum keinem bekannten Cu/O₂-Intermediat zugeordnet werden. Sollte sich zwischenzeitlich ein Bis(μ -oxo)-Komplex gebildet haben (Abbildung 3-91) und die Absorptionsbande bei 370 nm (Abbildung 3-92) noch von dieser Spezies stammen, dürfte es sich hierbei um ein Gemisch aus zwei oder mehr Intermediaten handeln.

In Folge dieser ungeklärten Koordinationsverhältnisse, wurde auf jegliche Angabe zu dem konzentrationsabhängigen Extinktionskoeffizienten ϵ verzichtet und keine Tests zur Verwendung als Oxidationsmittel durchgeführt. IR-Messungen des violetten Komplexes (Komplexgemisches) hatten keinen Erfolg, da schon bei Kontakt mit dem KBr-Trägermaterial die violette Verbindung braun wurde.

3.3 Lumineszenzeigenschaften von Derivaten der methylenverbrückten N-Heterocyclen

Viele organische Substrate lassen sich zu photochemischen Reaktionen anregen. Eine photochemische Anregung kommt zu Stande, wenn durch Aufnahme von Lichtquanten ein Elektron von einem bindenden Orbital in ein antibindendes Orbital angehoben wird. Da die Energielücke zwischen einem bindenden σ -Orbital und einem antibindenden σ^* -Orbital deutlich größer ist, als die zwischen dem bindenden π -Orbital und dem antibindenden π^* -Orbital, ist die Präsenz von Doppel- oder Dreifachbindungen im Molekül eine Voraussetzung.^[91] Diese angeregten Zustände relaxieren auf verschiedenen Wegen. In Folge der durch die Anregung veränderte Elektronenkonfiguration und Molekülgeometrie, können diese Moleküle chemische Reaktionen eingehen. Beispielsweise wird durch die Anhebung von Elektronen aus einem bindenden in ein antibindendes Orbital die entsprechende Bindung geschwächt, was zu einem Bindungsbruch führen kann. Beispiel hierfür ist die Initiierung der radikalische Bromierung mit elementarem Brom. Eine andere Variante ist die strahlungslose Desaktivierung, in der die Energie in Freiheitsgrade der Schwingung, Rotation und Translation übergeht, sowie Desaktivierung durch stoßinduzierte Energieübertragung auf andere Moleküle. Die letzte Möglichkeit der Energieabgabe ist die Photoemission.^[92] Anhand eines Jablonski-Diagrammes^[93] (Abbildung 3-94) lassen sich die Prozesse der Absorption und der Photoemission schematisch beschreiben.

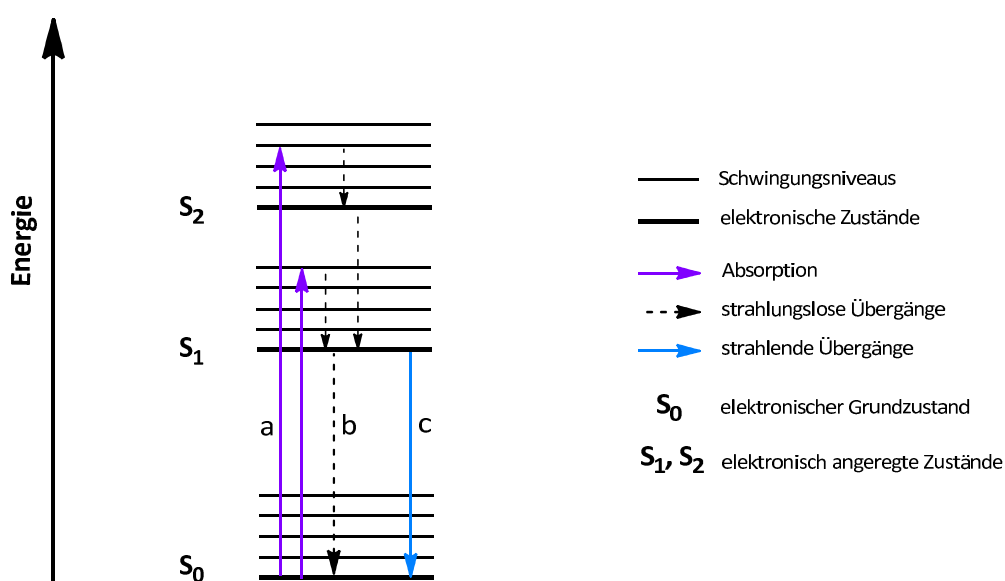


Abbildung 3-94: Jablonski-Diagramm

Durch eine Absorption von Licht geeigneter Wellenlänge kann ein Elektron aus dem Grundzustand S_0 in einen energetisch höheren Zustand S_n angehoben werden. Dieser Elektronenübergang findet nach dem Franck-Condon-Prinzip (Abbildung 3-95) vertikal statt.^[94] In Folge der sehr schnellen Zustandsänderung, die innerhalb von 10^{-15} s abläuft, kann keine Änderung der Kernabstände, die für eine Schwingung ca. 10^{-13} s benötigen, erfolgen. Dementsprechend finden die Elektronenübergänge bevorzugt in Schwingungsniveaus statt, in denen bei gegebenem Kernabstand das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktion maximal ist.

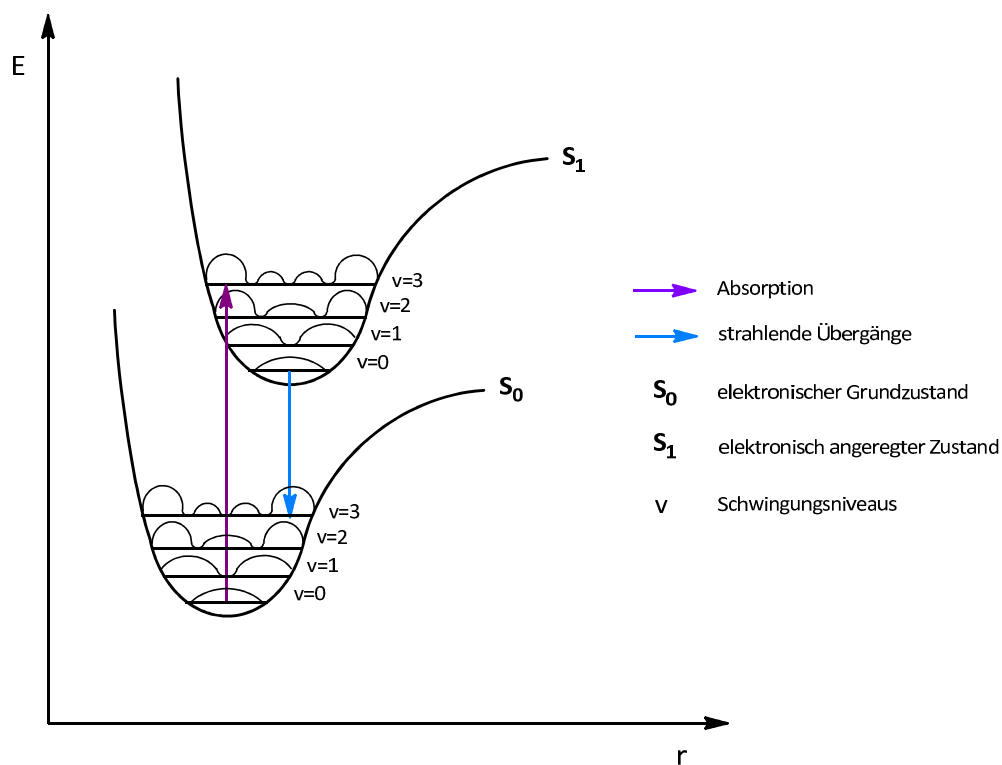


Abbildung 3-95: Franck-Condon-Prinzip: Potentialkurven S_0 und S_1 -Zustände mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Schwingungsniveaus

Mit deutlich geringerer Wahrscheinlichkeit können auch Übergänge in andere Schwingungsniveaus erfolgen. Zusammen mit den bevorzugten bzw. intensiven Übergängen ergibt sich hieraus die Struktur des entsprechenden Absorptionsspektrums. Angeregte Zustände in höheren Schwingungsniveaus ($v \geq 1$) sind nur kurz stabil ($10^{-13} - 10^{-11}$ s) und relaxieren strahlungslos in den Schwingungszustand $v = 0$, der eine vergleichsweise hohe

Lebensdauer besitzt ($10^{-10} - 10^{-7}$ s). Aus einem solchen S_1 -Zustand in einen S_0 -Zustand ist eine strahlungsfreie Relaxation zwar möglich, aber aufgrund eines größeren Energieunterschieds als zwischen S_2 zu S_1 weniger wahrscheinlich. Stattdessen wird die Energie durch die Emission von Photonen (Fluoreszenz) abgegeben. Diese Übergänge finden wiederum analog der Absorption vertikal statt (Franck-Condon-Prinzip), was dazu führt, dass sich die Fluoreszenzbanden zu den Absorptionsbanden wie Bild zu Spiegelbild verhalten. Angesichts der vorangegangenen strahlungsfreien Relaxation aus höheren Schwingungsniveaus, besitzt das emittierte Licht eine geringere Energie (größere Wellenlänge) als das absorbierte. Diese Energiedifferenz wird als Stokes-Verschiebung (Stokes-Shift) bezeichnet.^[91]

Besitzen Moleküle statt einer diskreten Doppel- oder Dreifachbindung mehrere konjugierte Doppelbindungen, wird die Energielücke zwischen dem bindenden π -Orbital und dem antibindende π^* -Orbital verringert. Das führt dazu, dass die HOMO-LUMO-Energielücke geringer wird, und diese Moleküle bei größer werdendem π -System mit energieärmere Licht (langwelligerem Licht) angeregt werden können (Abbildung 3-96).^[95]

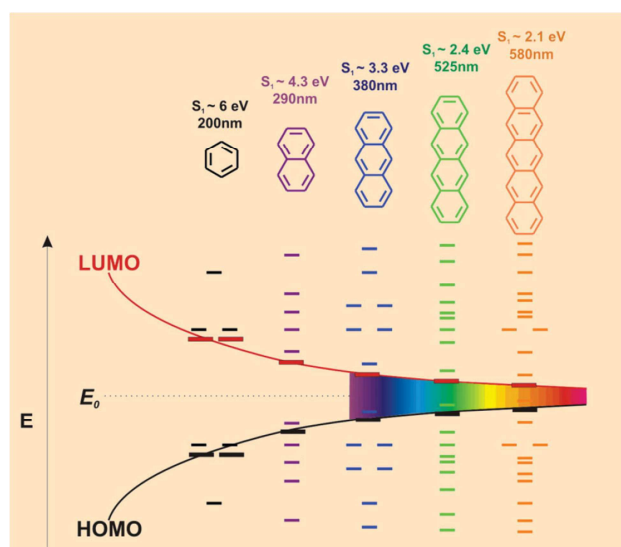


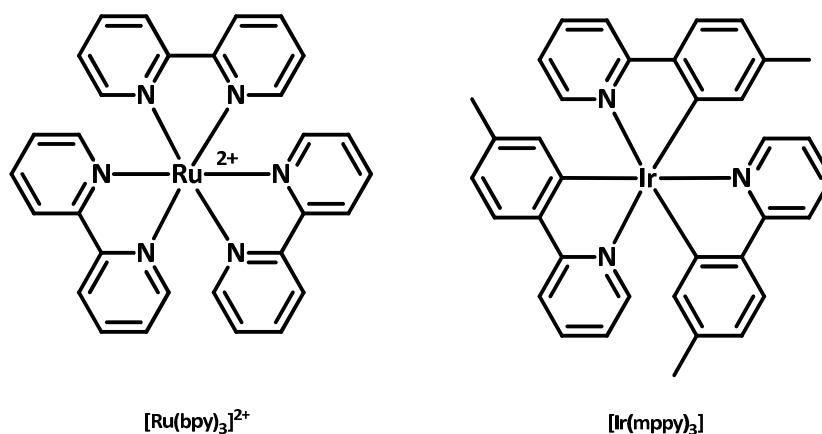
Abbildung 3-96: Schematische Darstellung der HOMO-LUMO-Lücke bei Vergrößerung des konjugierten π -Systems anhand anellierter Benzolderivate^[95] und der daraus resultierenden Rotverschiebung des Anregungslichtes (bathochromer Effekt)

In Folge des zuvor erwähnten Zusammenhangs zwischen absorbiertem und emittiertem Licht, lässt sich aus der Vergrößerung des π -Systems zusätzlich zu der bathochromen Verschiebung des Anregungslichtes ein bathochromer Effekt auf die Fluoreszenz postulieren.

Die Eigenschaften und Anwendung fluoreszierender Moleküle und Verbindungen sind Gegenstand der aktuellen Forschung, z. B. bei der selektiven Markierung von Biomolekülen zur Analytik biochemischer Prozesse.^[96] Ein weiteres Beispiel sind Leuchtstoffe für die Verwendung in organischen LEDs (OLED).^[95,97]

Sowohl anorganische LEDs als auch OLEDs beruhen auf dem Konzept der „Festkörper-Beleuchtung“ (solid-state lightning, SSL)^[98]: Sie sind aus verschiedensten Halbleitermaterialien aufgebaut, die bei elektrischer Anregung sichtbares Licht emittieren (Elektrolumineszenz, EL). LEDs sind aus mehreren Elementen kombiniert (z. B. Ga, In, N, P, Si, As) wohingegen OLEDs aus organischen Halbleitern^[99] aufgebaut sind.^[100]

OLEDs besitzen gegenüber anorganischen LEDs eine gesteigerte Effizienz, was sich im Verbrauch von weniger Energie bei vergleichsweise hoher Helligkeit widerspiegelt.^[95] Durch die Möglichkeit einer extrem dünnen und flexiblen Bauweise sind erstmals biegsame Displays realisierbar. Als Emitterschicht sind häufig leitende, π -konjugierte Polymere im Einsatz.^[101] Im Jahr 2000 wurde für wegweisende Arbeiten der Nobelpreis an A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA und A. G. MACDIARMID verliehen.^[102] Werden als Emitterschicht in OLEDs statt leitender Polymere kleine Moleküle eingesetzt, spricht man von small molecule OLEDs (SMOLED). In diesem Bereich sind Verbindungen mit N-heterocyclischen Strukturen sehr weit verbreitet. Typische Beispiele für Leuchtstoffe sind Übergangsmetallkomplexe von 2,2'-Bipyridin- und 2-Phenylpyridinderivaten (Abbildung 3-97).^[103]

Abbildung 3-97: [Ru(bpy)₃]²⁺ und [Ir(mppy)₃]

3.3.1 Das fluoreszierende Ligandensystem

In Abschnitt 3.2 wurde das Ligandensystem der methylenverbrückten N-Heterocyclen schon auf ein tripodales System erweitert. Durch das Anbringen von Phenyl- bzw. Pyridylresten konnten so ein bi- bzw. tridentater Ligand erzeugt werden (Abbildung 3-98).

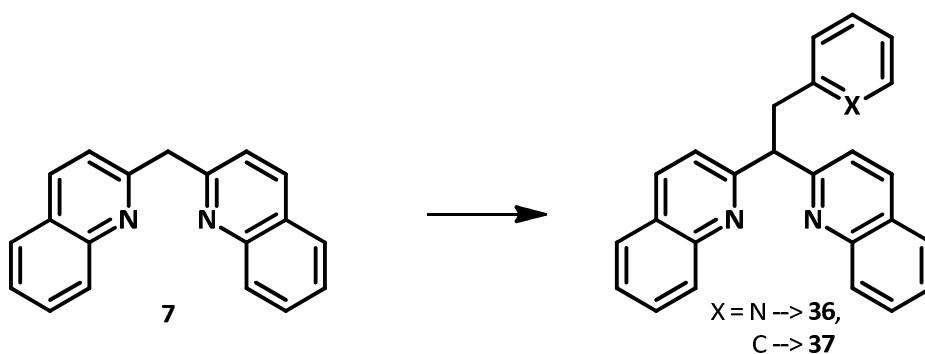


Abbildung 3-98: Tripodale Liganden, bi- und tridentat

Eine andere Möglichkeit ein tripodales Ligandensystem aufzubauen, ergab sich durch die oxidierte Variante **50** des Bis-Chinolins **7** (Abbildung 3-60). Am Brückenkopf sollte sich durch eine Verknüpfung zum Imin eine Vielzahl organischer Reste anbringen lassen (Abbildung 3-99).

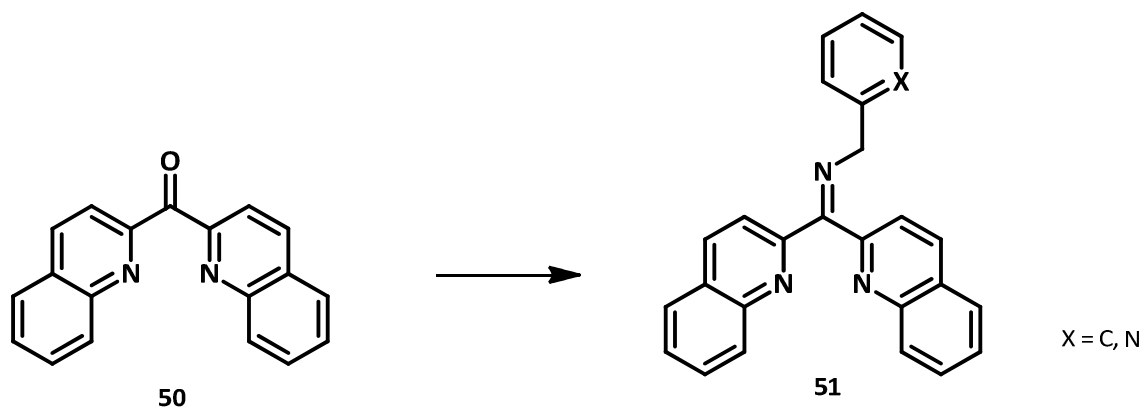


Abbildung 3-99: Tripodale Liganden, tri- und tetradentat

Durch den zusätzlichen N-Donor an dem Brückenkopf sollten auf diesem Weg tri- bzw. tetradentate Liganden darstellbar sein. In ersten Experimenten mit Pycolylamin einen tripodalen „Iminliganden“ wie **51** zu synthetisieren, konnte die Zielverbindung jedoch nicht isoliert werden. Sowohl NMR-Experimente als auch HRMS-Messungen deuteten auf ein von den eigentlichen Erwartungen abweichendes Produkt hin. Diese Verbindung zeigte bei Anregung mit UV-Licht eine stark blaue Fluoreszenz.

Statt eines tripodalen Liganden **51** wurde nach einer intramolekularen Cyclisierung das Imidazolderivat **52** erhalten (Abbildung 3-100).

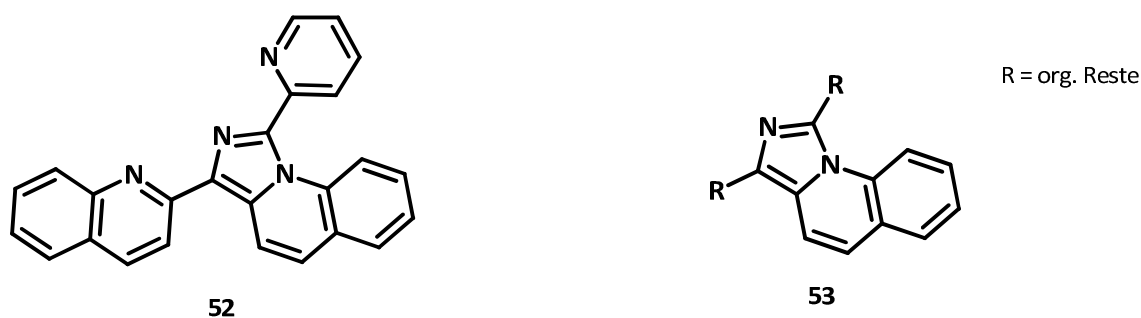


Abbildung 3-100: Cyclisiertes Imidazolderivat; 1,3-disubstituierte Imidazo[1,5a]chinoline

Ein vergleichbarer Reaktionsverlauf wurde 1986 schon von A. P. KRAPCHO und J. R. POWELL beobachtet. Sie konnten auf diesem Weg 1,3-disubstituierte Imidazo[1,5a]pyridine

darstellen und diskutierten mechanistisch eine Cyclisierung mit anschließender Luftoxidation (Abbildung 3-101).^[104]

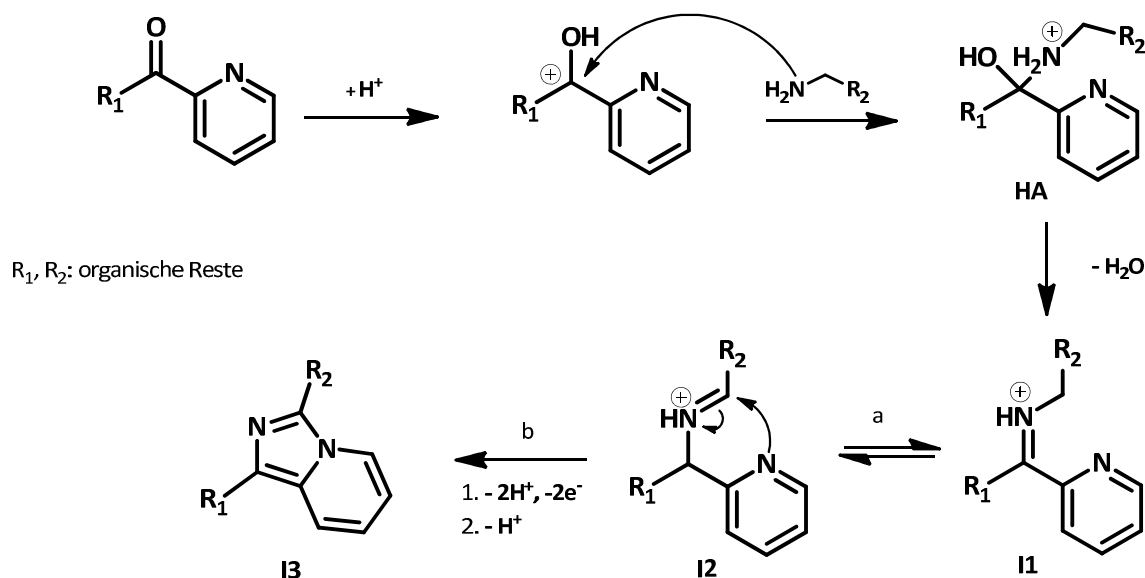


Abbildung 3-101: Möglicher Mechanismus der Cyclisierung zum 1,3-disubstituierten Imidazo[1,5a]pyridin

In einer säurekatalysierten Reaktion wird nach einem nukleophilen Angriff des Amins das protonierte Halbaminal **HA** gebildet, welches anschließend Wasser eliminiert. Das protonierte Imin **I1** wird zu dem korrespondierendem isomeren Imin **I2** umgelagert (a), welches nach Cyclisierung gefolgt von einer Luftsauerstoffoxidation mit anschließender Deprotonierung (b) das 1,3-disubstituierte Imidazo[1,5a]pyridin bildet **I3** (Abbildung 3-101).

Der Reaktionsverlauf lässt sich analog auf die Darstellung von 1,3-disubstituierter Imidazo[1,5a]chinoline **53** übertragen. Infolge dieser ungewöhnlichen Reaktion und der daraus resultierenden lumineszierenden Substrate, wurde mein Interesse an dieser Verbindungsklasse geweckt. Die außergewöhnlich stark blaue Fluoreszenz dieser Substanzen ist auf die Imidazo[1,5a]pyridin- bzw. Imidazo[1,5a]chinolinkerne zurückzuführen.^[105]

Vor dem Hintergrund, dass diese Substrate potentiell als Leuchtstoffe Anwendung finden könnten, wurden einfache Varianten von Imidazopyridinen und -chinolinen hergestellt und ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht.

3.3.2 Syntheseweg der Imidazo[1,5a]derivate PhPIP, DPIP, PhCIC und PCIC

Die Darstellung der Verbindungen kann aus den entsprechenden Diheteroaryl-Ketonen erfolgen, wobei im Gegensatz zum Dipyridylketon das Dichinoylketon kommerziell nicht verfügbar ist. Das Dichinoylketon lässt sich jedoch einfach durch eine Oxidation mit Luftsauerstoff per Kupfer(II)chlorid aus Bis-Chinolin herstellen (Abbildung 3-102).^[41] Komplextiertes Kupfer(II) wird mittels NH_3 -Lösung von dem Produkt entfernt.

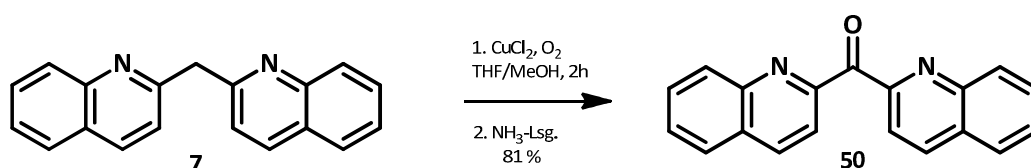


Abbildung 3-102: Darstellung des Dichinoylketon

Der erste Schritt der Synthese stellt eine säurekatalysierte Umsetzung der Carbonylverbindung unter Dean-Stark Bedingungen zum entsprechenden Imin dar, welches unter diesen Bedingungen größtenteils direkt weiter reagiert. Nach einer Cyclisierung und Luftsauerstoffoxidation kann das Imidazo[1,5a]pyridin- bzw. Imidazo[1,5a]chinolinderivat erhalten werden (Abbildung 3-103).

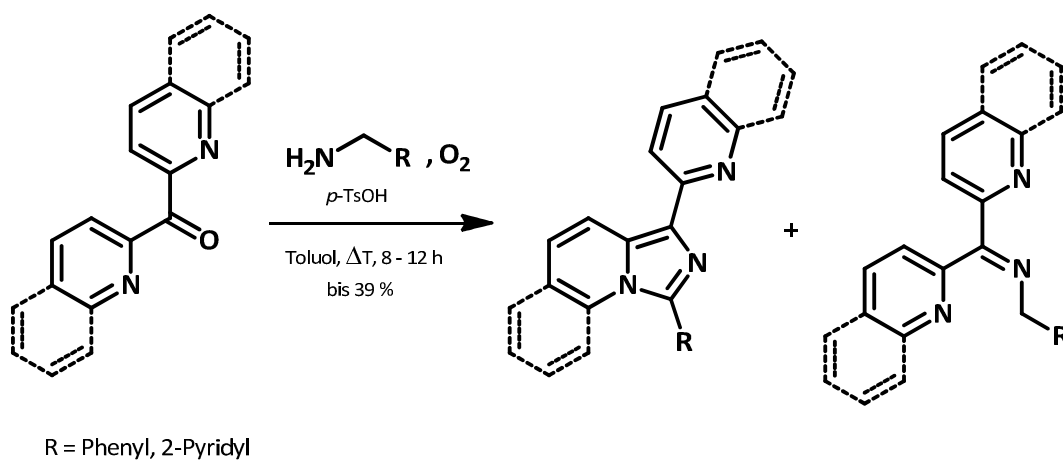
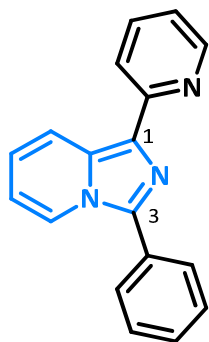
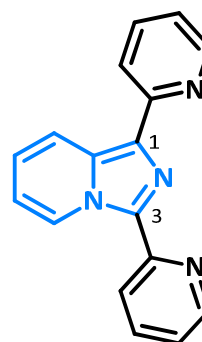


Abbildung 3-103: Darstellung der Imidazolderivate

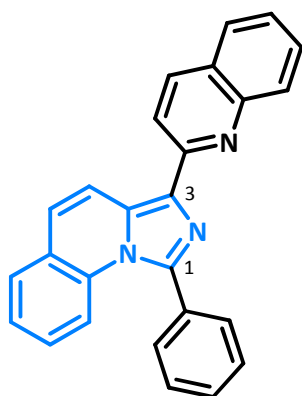
Das nicht cyclisierte Imin, welches unter diesen Voraussetzungen als Nebenprodukt betrachtet wird, kann anschließend flashchromatografisch entfernt werden. Als Edukt in der Synthese sind eine Reihe von Amins substraten denkbar. Wichtige Voraussetzung ist, dass die gewählten Substrate am *alpha*-Kohlenstoff noch zwei Wasserstoffe besitzen, um die oxidative Cyclisierung nicht zu unterbinden. In dieser Arbeit wurden Amine gewählt (Benzylamin und α -Picolylamin), die zu einem Arylrest (Phenyl bzw. Pyridyl) an der Stelle R in Abbildung 3-103 führten. Aus der damit verbundenen Vergrößerung des konjugierten π -Systems resultiert allgemein eine bathochrome Verschiebung im Vergleich mit einem Alkylrest an dieser Position.

3-phenyl-1-(pyridin-2-yl)imidazo[1,5-*a*]pyridin - PhPIP

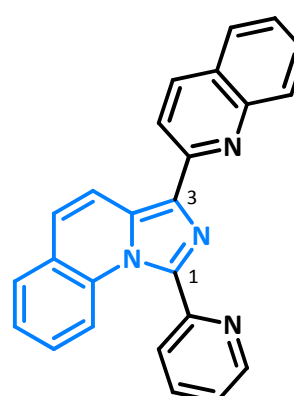
54

1,3-di(pyridin-2-yl)imidazo[1,5-*a*]pyridin - DPIP

55

Abbildung 3-104: Imidazo[1,5*a*]pyridine PhPIP und DPIP1-phenyl-3-(chinolin-2-yl)imidazo[1,5-*a*]chinolin - PhCIC

56

1-(pyridin-2-yl)-3-(chinolin-2-yl)imidazo[1,5-*a*]chinolin - PCIC

57

Abbildung 3-105: Imidazo[1,5*a*]chinoline PhCIC und PCIC

Anstelle der Phenyl bzw. Pyridyl Reste lassen sich in der C3 Position des Imidazopyridins- bzw. C1 Position des Imidazochinolinderivats Substituenten anfügen, mit denen modifizierte bathochrome oder hypsochrome Effekte realisierbar sein sollten. Das Substrat **54** konnte nicht in ausreichender Reinheit von dem Nebenprodukt getrennt werden, sodass auf spektroskopische Untersuchungen verzichtet wurde.

Überführt man die Verbindungen in die korrespondierenden Hydrochloride, sind sie in einem polaren Solvens gut löslich. Aus einer Lösung des DPIP-dihydrochlorides in Acetonitril konnten hellgelbe, kristalline Nadeln zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung isoliert werden (Abbildung 3-106).

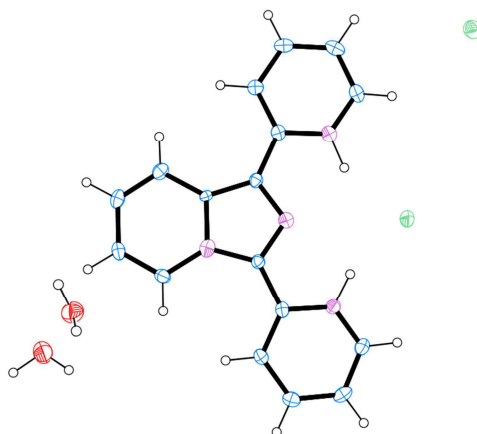


Abbildung 3-106: DPIP x 2 HCl + 2 H₂O

Die protonierte Form von DPIP **55** liegt in der Kristallstruktur planar vor, wobei ferner in der Elementarzelle zwei Wassermoleküle eingelagert sind.

3.3.3 Absorptionsspektren der Imidazolderivate

Die Messung der Absorptionsspektren der einzelnen Imidazolderivate erfolgte gelöst in Cyclohexan. Die Extinktionsmaxima liegen im violetten bzw. nahen UV Bereich. Die Verbindungen mit dem Pyridylrest am C1 des Imidazokerns besitzen zwei erwähnenswerte Extinktionsmaxima (PCIC **57** bei 369 und 390 nm; DPIP **55** bei 368 und 382 nm), wobei die Maxima bei knapp 370 nm jeweils den höheren Extinktionskoeffizienten besitzen (Abbildung 3-107).

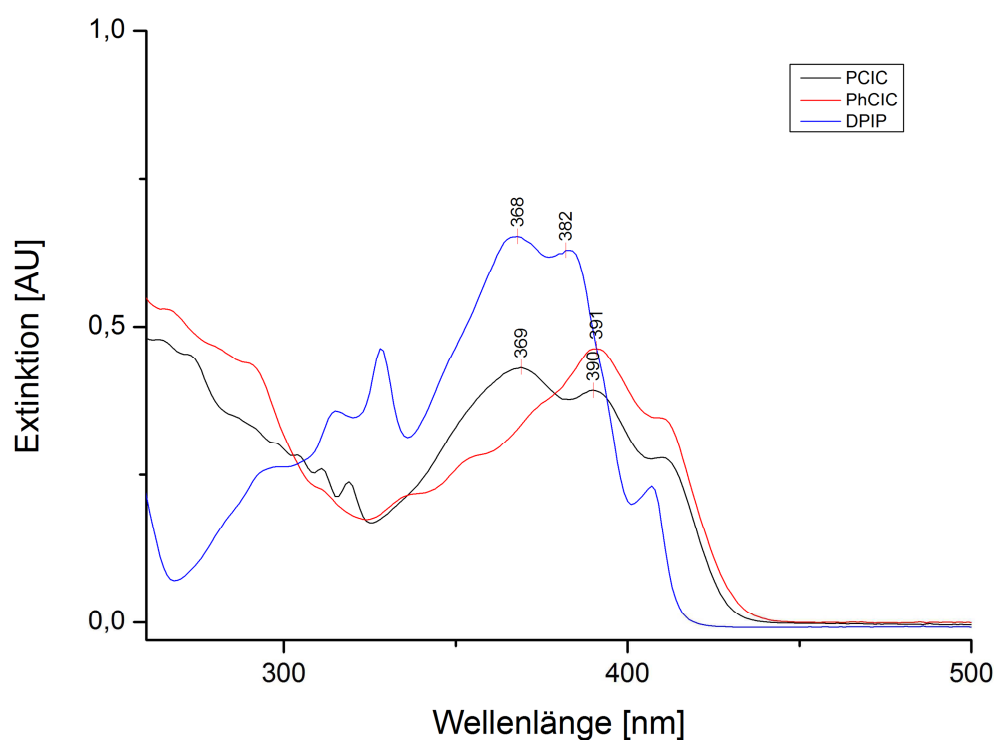


Abbildung 3-107: Absorptionsspektren DPIP, PhCIC, PCIC; $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L in Cyclohexan

Imidazolderivat	$\lambda_{\text{max,Ex}}$ [nm]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
DPIP	368 + 382	2608 + 2536*
PhCIC	391	1930*
PCIC	369 + 390	1727 + 1625*

Tabelle 3-9: Extinktionsmaxima der Verbindungen DPIP, PhCIC, PCIC

* siehe Kalibriergeraden Datenanhang 7.1

3.3.4 Fluoreszenzspektren der Imidazolderivate

Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren der einzelnen Imidazolderivate erfolgte gelöst in Cyclohexan. Bei den Messungen zeigte sich, dass man durch die Anregung der Wellenlängen mit den höchsten Extinktionskoeffizienten noch nicht das Maximum der Emission erreicht hat. Für die jeweilige optimale Emission der Verbindungen, müssen zur Anregung die Wellenlängen der Maxima bei 382 nm (DPIP **55**) bzw. 390 nm (PCIC **57**) herangezogen werden. Die Substrate emittieren hauptsächlich Licht des blauen Wellenlängenbereichs^[106] von etwa 430 - 490 nm (Abbildung 3-108), wobei DPIP mit einer starken Emissionsbande bei 411 nm noch einen erwähnenswerten Anteil an violettem Licht emittiert. Die beiden Verbindungen (PCIC, PhCIC) hingegen emittieren im Vergleich deutlich mehr Grünanteil (> 490 nm) (siehe Tabelle 3-13).

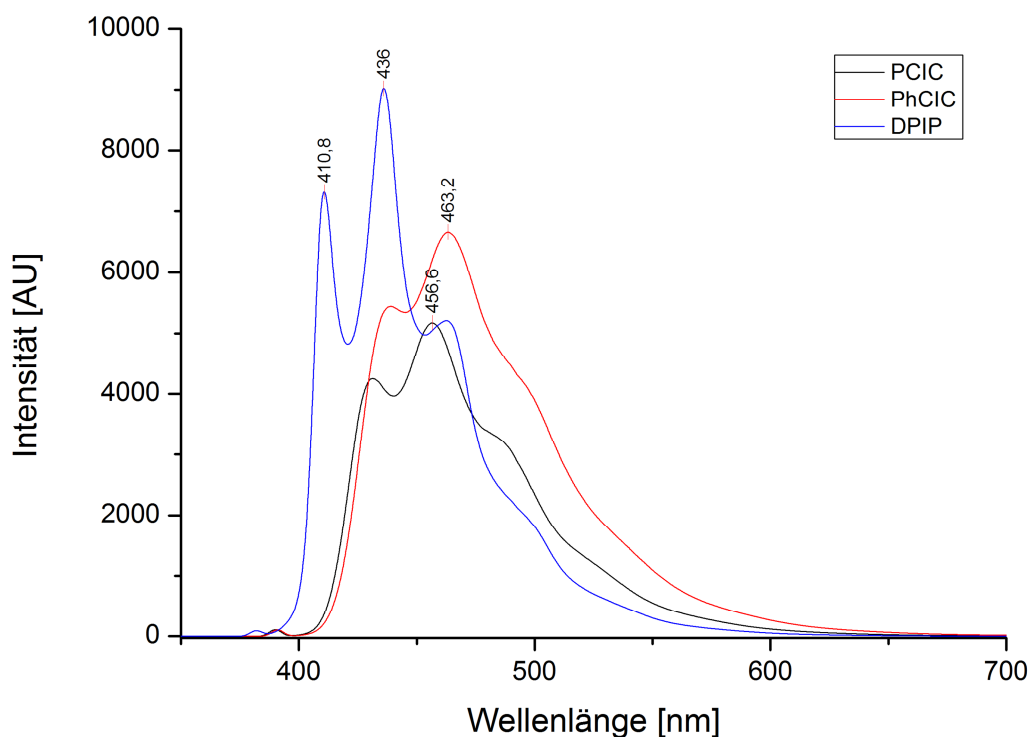


Abbildung 3-108: Fluoreszenzspektren DPIP, PhCIC, PCIC; 1×10^{-5} mol/L in Cyclohexan

Ligand	$\lambda_{\text{max,Em}}$ [nm]	EmB ^a $\geq$ 90 % [nm]
DPIP	(411) 436	400 - 500
PhCIC	463	420 - 540
PCIC	457	415 - 530

Tabelle 3-10: Emissionsmaxima der Liganden DPIP, PhCIC, PCIC;

a = Bestimmung des Hauptemissionsbereichs (über 90 %) mittels Origin 8.6

3.3.5 Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute

Die Effizienz von Fluorophoren lässt sich mit der Quantenausbeute ausdrücken. Diese gibt das Verhältnis von absorbierten zu emittierten Photonen an und wird in der Regel anhand von Vergleichsmessungen gegen einen literaturbekannten Standard ermittelt.^[91]

Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde mittels Gl. 3-1 gegen einen Fluoreszenzstandard mit bekannter Quantenausbeute bestimmt.^[107]

$\Phi_P = \Phi_S \frac{E_S F_P n_P^2}{E_P F_S n_S^2}$	$\Phi_P; \Phi_S$	-	Fluoreszenzquantenausbeute
	$E_P; E_S$	-	Extinktion
	$F_P; F_S$	-	Fläche unter der Kurve
	$n_P; n_S$	-	Brechungsindex des Lösungsmittels

Gleichung 3-1: Formel für die Berechnung der Quantenausbeute mittels Standard;

P = Probe, S = Standard

Für die Bestimmung sollten Probe und Standard nach Möglichkeit im gleichen Wellenlängenbereich sowohl absorbieren und als auch emittieren. Dementsprechend wurde als Standard Chininsulfat gewählt.

Standard	$\lambda_{\max, \text{Ex}}$ [nm]	Anwendungsbereich [nm]	Lösungsmittel	n	Φ
Chininsulfat	347	400 - 600	0.5 M H ₂ SO ₄	1.339	0.546

Tabelle 3-11: Daten Chininsulfat^[108]

Die Messungen für die Bestimmung der Quantenausbeute wurden mit einer Konzentration von 1×10^{-5} mol/L durchgeführt. Die Messungen der Absorptionsspektren ergaben zum Teil sehr kleine Extinktionswerte für diese Konzentration, welche durch kleine Schwankungen schnell zu großen Fehlern führen könnten. Somit wurden die Extinktionswerte mittels Kalibriergerade von verschiedenen Konzentrationen korrigiert (siehe Datenanhang 7.1). Die Berechnung der Fläche unter der Kurve sowie die damit verbundene Bestimmung der Quantenausbeute wurde mit dem Programm JASCO SPECTRA MANAGER des Messgerätes durchgeführt (Tabelle 3-12).

Probe	$\lambda_{\max, \text{Ex}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	E [AU]	Fläche	n^a	Φ
DPIP 55	382	3242	0.2536	520379	1.426	0.31
PhCIC 56	391	3977	0.1930	556369	1.426	0.43
PCIC 57	390	3759	0.1625	398960	1.426	0.37
<i>Chininsulfat</i>	347		0.0644	238583	1.339	0.546

Tabelle 3-12: Quantenausbeute Φ (Φ_{ges}); a = n_D^{20} von Cyclohexan (1.426), 0.5 M H₂SO₄ (1.339)^[109]

Für eine bessere Einschätzung des emittierten Lichtspektrums wurde die Quantenausbeute für bestimmte Wellenlängenbereiche der Substrate berechnet und zusätzlich als Anteil an der „Gesamtquantenausbeute“ Φ_{ges} angegeben (Tabelle 3-13).

Probe	EmB ^b [nm]	Fläche	Φ_{EmB}	$\Phi_{\text{EmB}}/\Phi_{\text{ges}}$ [%]
DPIP 55	395 [*] - 430	154452	0.092	29.7
PhCIC 56	395 [*] - 430	36086	0.028	6.5
PCIC 57	395 [*] - 430	47044	0.044	11.9
DPIP 55	430 - 490	302063	0.180	58.1
PhCIC 56	430 - 490	333784	0.258	60.0
PCIC 57	430 - 490	246562	0.229	61.9
DPIP 55	490 - 570	64448	0.038	12.2
PhCIC 56	490 - 570	167367	0.129	30.0
PCIC 57	490 - 570	97102	0.090	24.3

Tabelle 3-13: Quantenausbeute Φ_{EmB} für bestimmte Wellenlängenbereiche

^b: Emissionsbereiche für Violett: 395^{*} – 430 nm (* aufgrund der Anregungswellenlänge ab 395 nm);

Blau: 430 – 490 nm; Grün: 490 – 570 nm^[106]

Aus Tabelle 3-13 ist ersichtlich, dass bei allen drei Verbindungen ca. 60 % des emittierten Lichts im blauen Spektralbereich liegt. Bei Verbindung **55** liegt noch ein beträchtlicher Anteil im violetten Bereich (knapp 30 %), wohingegen bei den Verbindungen **56** und **57** ein großer Anteil (30 % bzw. 24 %) des emittierten Lichts im grünen Spektralbereich liegt.

Die Verbindungen **55**, **56** und **57** sollten aufgrund ihrer N-Donoratome gut als Liganden geeignet sein. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften der fluoreszierenden Verbindungen durch eine Koordination von Metallionen zu beeinflussen und so potentiell eine Modifizierung des Emissionsverhaltens zu erreichen. Als Zentralatom wurde Zn(II) gewählt, da es in Vorversuchen das einzige Metallion war, welches nicht zu einer starken Fluoreszenzlöschung führte.

3.3.6 Synthese der Koordinationsverbindungen von DPIP, PhCIC und PCIC mit Zinkchlorid

Zur Darstellung der Zinkchlorid-Komplexe der Liganden, wird die jeweilige Dichlormethanolösung mit methanolischer Zinkchloridlösung versetzt (Abbildung 3-109).

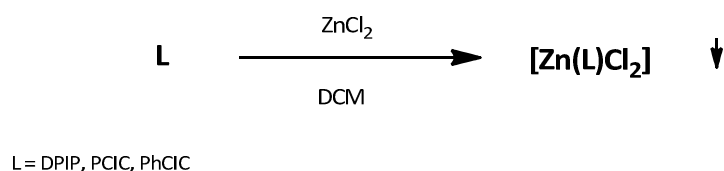


Abbildung 3-109: Darstellungsschema der fluoreszierenden Zinkkomplexe

Nach der Zugabe bildete sich ein feiner, hellgelber Niederschlag, der sich nach einer gewissen Alterung in ausreichendem Maß filtrieren ließ. Für die Entfernung des Liganden sowie überschüssigen ZnCl_2 , wurde der Feststoff mehrmals mit Dichlormethan und anschließend mit Wasser gewaschen. Dem Ligand PhCIC **56** fehlt im Unterschied zu **55** und **57** ein N-Donor zur Koordination und somit könnten sich etwas andere Koordinationsverhältnisse ergeben.

Die Komplexe erwiesen sich jedoch als schwierig zu untersuchen: Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit konnten keine NMR-Proben aufgegeben werden und eine Kristallisation der Komplexe gestaltete sich als diffizil. Des Weiteren konnten weder aussagekräftige CHN-Analysen, noch EI-MS oder ESI-MS Messungen erhalten werden. Aus diesem Grund ließen sich die Zusammensetzungen der PhCIC **56** und PCIC **57** Komplexe nicht gesichert bestimmen. Einzig eine Kristallisation des DPIP **55** Komplexes $[\text{Zn}(\text{DPIP})\text{Cl}_2]$ aus Methanol war erfolgreich (Abbildung 3-110).

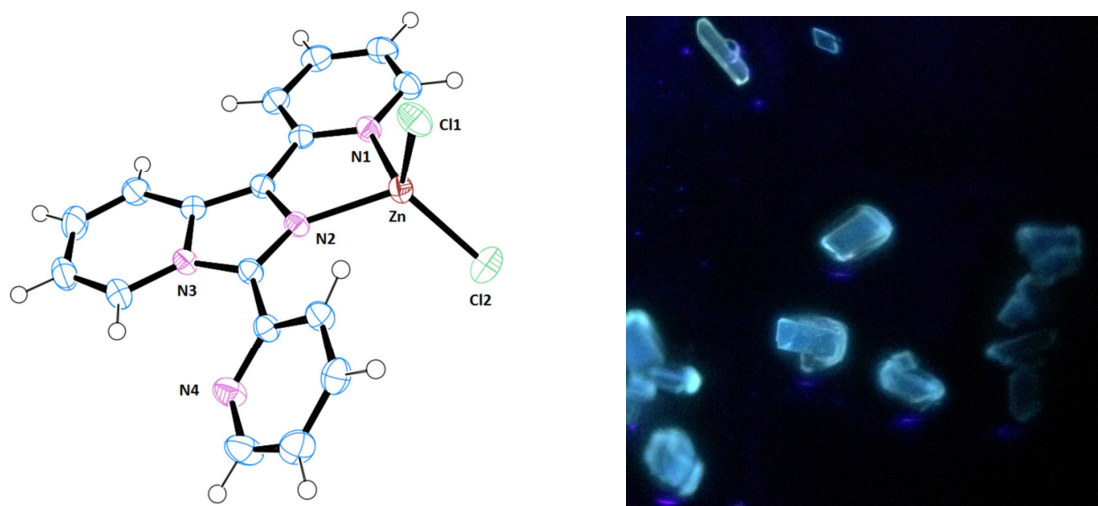


Abbildung 3-110: Molekülstruktur [Zn(DPIP)Cl₂]; Foto der Kristalle unter UV-Licht (405 nm)

Das Zink ist in der Molekülstruktur (Abbildung 3-110) tetraedrisch koordiniert. Der theoretisch tridentate Ligand koordiniert mit nur zwei der N-Donoratome an dem Metall, darunter der N2-Stickstoff aus der Imidazo[1,5a]pyridin-Untereinheit. Die Molekülstruktur zeigt zwar, dass nur einer der Pyridylreste mit dem Zinkion koordiniert, aber in Lösung ist ein schneller Austausch der Pyridylarme möglich. Ähnliches Verhalten wurde schon bei anderen Systemen beobachtet.^[110]

Von dieser Struktur abgeleitet wurde ein Verhältnis L:M von 1:1 für alle drei dargestellten Zinkkomplexe angenommen.

3.3.7 Absorptionsspektren der Zinkkomplexe

Im Unterschied zu den Liganden wurde die Messung der Absorptionsspektren der entsprechenden Zinkkomplexe (Abbildung 3-111) in Methanol durchgeführt, da die Löslichkeit in Cyclohexan zu gering war. Die Extinktionsmaxima liegen im violetten bzw. nahen UV Bereich.

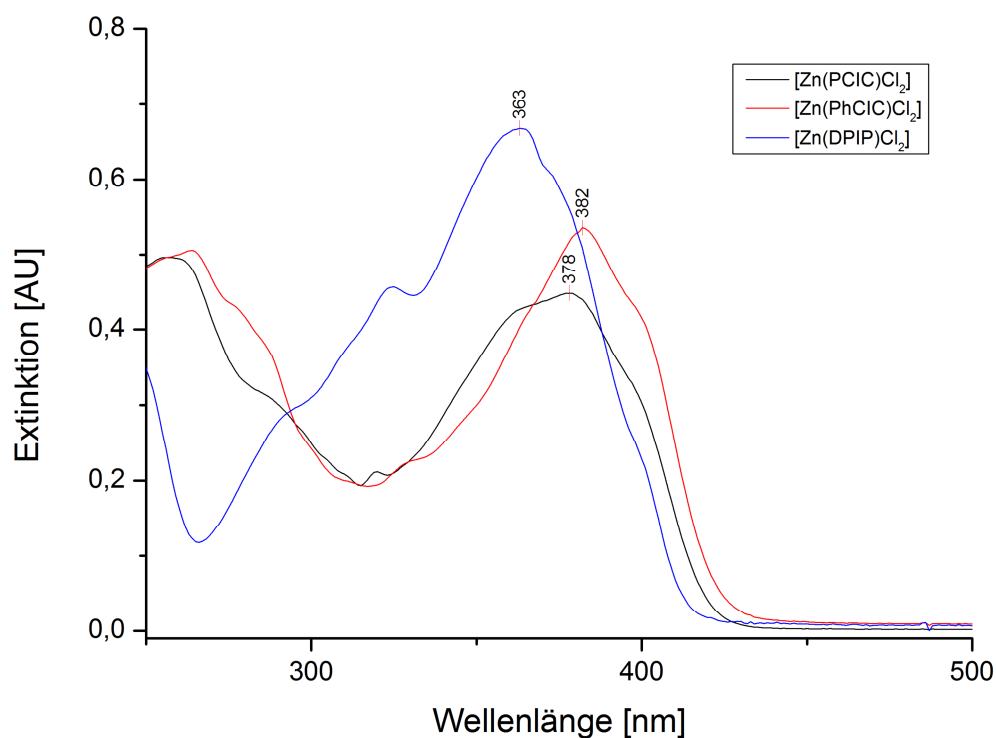


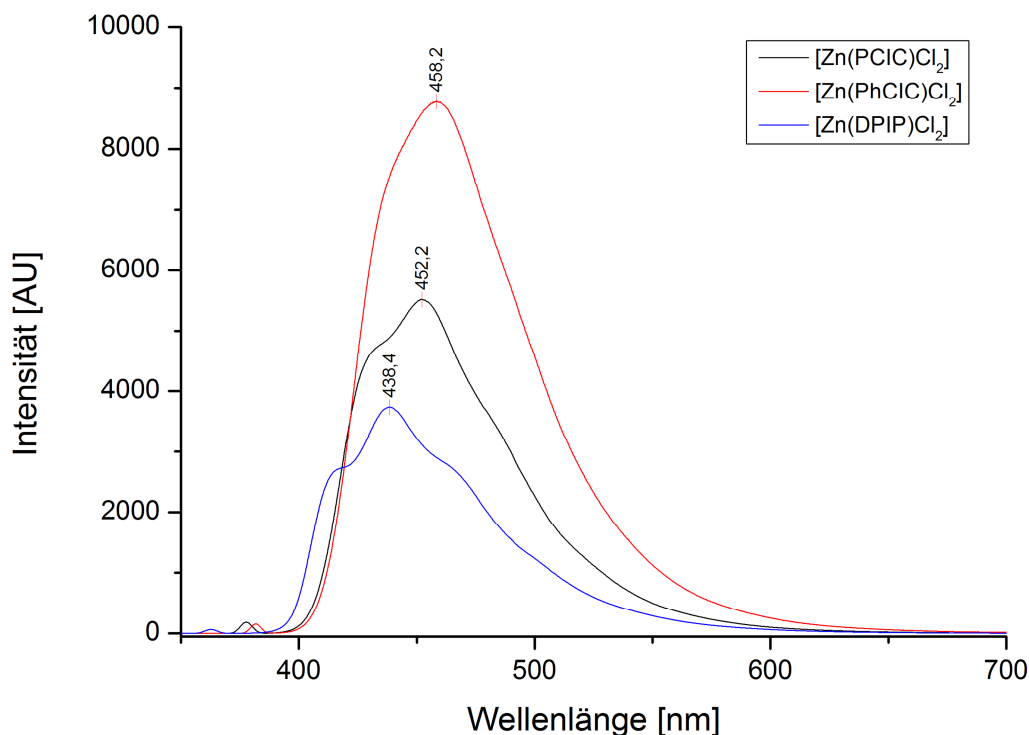
Abbildung 3-111: Absorptionsspektren $[\text{Zn}(\text{DPIP})\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{PhClC})\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{PClC})\text{Cl}_2]$; $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L in Methanol

Komplex	$\lambda_{\text{max,Ex}}$ [nm]	ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
$[\text{Zn}(\text{DPIP})\text{Cl}_2]$	363	2671
$[\text{Zn}(\text{PhClC})\text{Cl}_2]$	382	2142
$[\text{Zn}(\text{PClC})\text{Cl}_2]$	378	1792

Tabelle 3-14: Extinktionsmaxima der Komplexe $[\text{Zn}(\text{DPIP})\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{PhClC})\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{PClC})\text{Cl}_2]$

3.3.8 Fluoreszenzspektren der Komplexe

Die Messung der Fluoreszenzspektren der einzelnen Komplexe erfolgte gelöst in Methanol. Die Zinkkomplexe (Abbildung 3-112) emittieren hauptsächlich Licht des blauen Wellenlängenbereichs von etwa 430 - 490 nm.



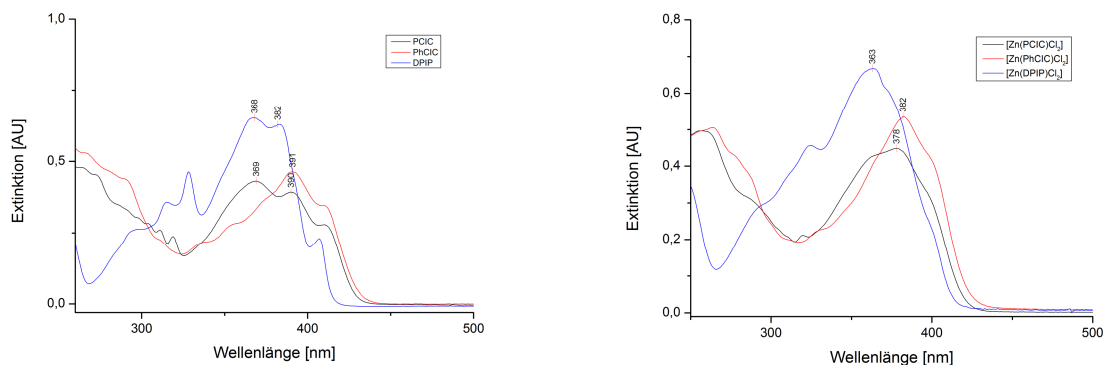
**Abbildung 3-112: Fluoreszenzspektren [Zn(DPIP)Cl₂], [Zn(PhClC)Cl₂], [Zn(PClC)Cl₂];
1 x 10⁻⁵ mol/L in Methanol**

Komplex	$\lambda_{\text{max,Em}}$ [nm]	EmB ^a ≥ 90 % [nm]
[Zn(DPIP)Cl ₂]	438	400 - 515
[Zn(PhClC)Cl ₂]	458	415 - 530
[Zn(PClC)Cl ₂]	452	410 - 520

Tabelle 3-15: Emissionsmaxima der Komplexe [Zn(DPIP)Cl₂], [Zn(PhClC)Cl₂], [Zn(PClC)Cl₂];

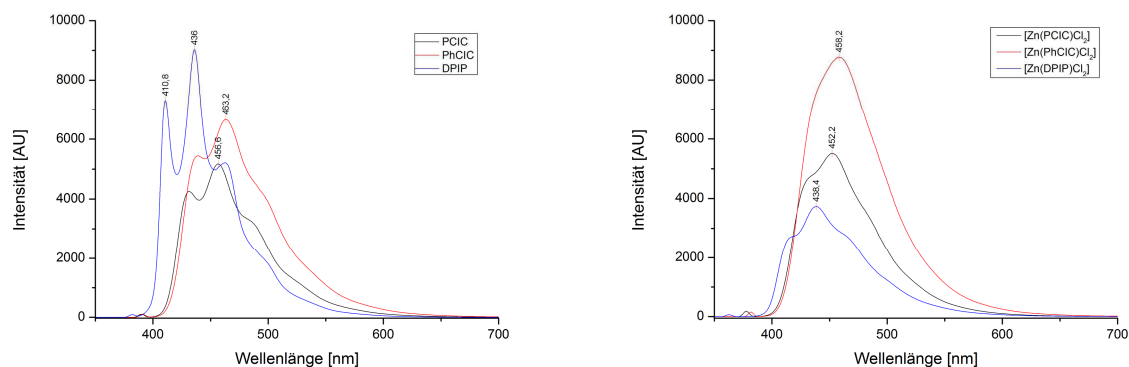
a = Bestimmung des Hauptemissionsbereichs (über 90 %) mittels Origin 8.6

3.3.9 Spektrenvergleich der Liganden 55, 56 und 57 mit den Zinkkomplexen



Ligand	$\lambda_{\text{max,Ex}}$ [nm]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Komplex	$\lambda_{\text{max,Ex}}$ [nm]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
DPIP	368 + 382	2608 + 2536	[Zn(DPIP)Cl ₂]	363	2671
PhCIC	391	1930	[Zn(PhCIC)Cl ₂]	382	2142
PCIC	369 + 390	1727 + 1625	[Zn(PCIC)Cl ₂]	378	1792

Abbildung 3-113 & Tabelle 3-16: Extinktionsmaxima der Liganden DPIP, PhCIC, PCIC (in Cyclohexan) und der Komplexe [Zn(DPIP)Cl₂], [Zn(PhCIC)Cl₂], [Zn(PCIC)Cl₂] (in MeOH)



Ligand	$\lambda_{\text{max,Em}}$ [nm]	EmB ^a ≥ 90 % [nm]	Komplex	$\lambda_{\text{max,Em}}$ [nm]	EmB ^a ≥ 90 % [nm]
DPIP	(411) 436	400 - 500	[Zn(DPIP)Cl ₂]	438	400 - 515
PhCIC	463	420 - 540	[Zn(PhCIC)Cl ₂]	458	415 - 530
PCIC	457	415 - 530	[Zn(PCIC)Cl ₂]	452	410 - 520

Abbildung 3-114 & Tabelle 3-17: Emissionsmaxima der Liganden DPIP, PhCIC, PCIC (in Cyclohexan) und der Komplexe [Zn(DPIP)Cl₂], [Zn(PhCIC)Cl₂], [Zn(PCIC)Cl₂] (in MeOH)

^a = Bestimmung des Hauptemissionsbereichs (über 90 %) mittels Origin 8.6

Sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren zeigen leichte Unterschiede (Abbildung 3-113 und 3-114 sowie Tabelle 3-16 und 3-17) der Extinktionsmaxima und Exktinktionskoeffizienten bzw. der Emissionsbanden und -bereiche zu den zuvor gemessen Verbindungen **55**, **56** und **57**.

Da sich die Komplexe jedoch nur in polaren Lösungsmitteln wie z. B. Methanol in ausreichendem Maße in Lösung bringen ließen, müssen für eine Vergleichbarkeit bzw. Ausschluss von solvatochromatischen Effekten die Substrate **55**, **56** und **57** ebenfalls in Methanol gemessen werden.

3.3.9.1 Absorptionsspektren der Verbindungen **55**, **56** und **57** in MeOH

Die Messungen der Liganden **55**, **56** und **57** wurde bei einer Konzentration von 2.5×10^{-5} mol/L in Methanol durchgeführt.

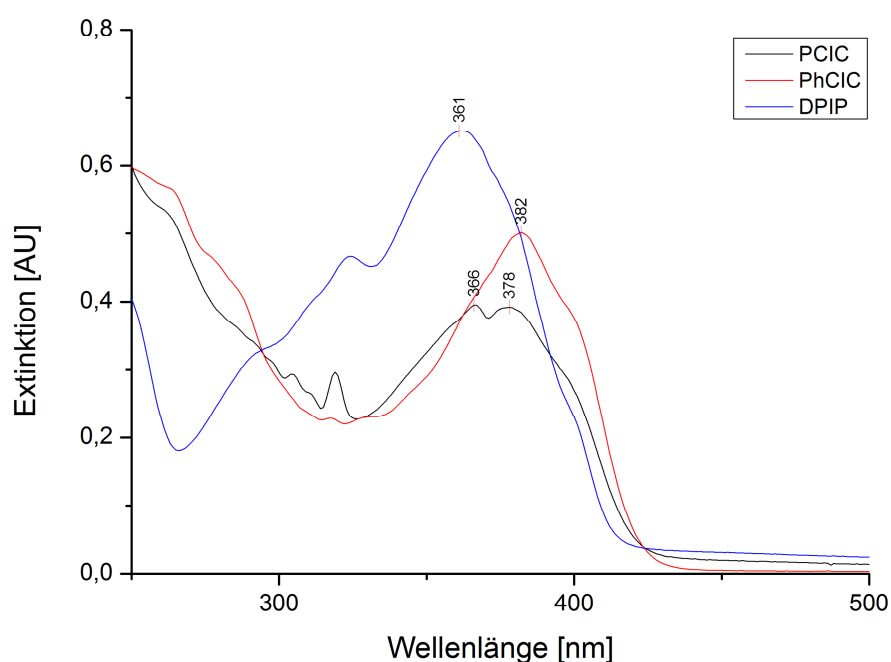


Abbildung 3-115: Absorptionsspektren DPIP, PhCIC, PCIC; 2.5×10^{-5} mol/L in Methanol

Liganden	$\lambda_{\text{max,Ex}}$ [nm]	ϵ [L·mol ⁻¹ cm ⁻¹]
DPIP	361	2605
PhCIC	382	2006
PCIC	366 + 378	1582 + 1568

Tabelle 3-18: Extinktionsmaxima der Liganden DPIP, PhCIC, PCIC; (MeOH)

3.3.9.2 Fluoreszenzspektren der Verbindungen **55**, **56** und **57** in MeOH

Die Messungen der Liganden **55**, **56** und **57** wurde bei einer Konzentration von 1×10^{-5} mol/L in Methanol durchgeführt.

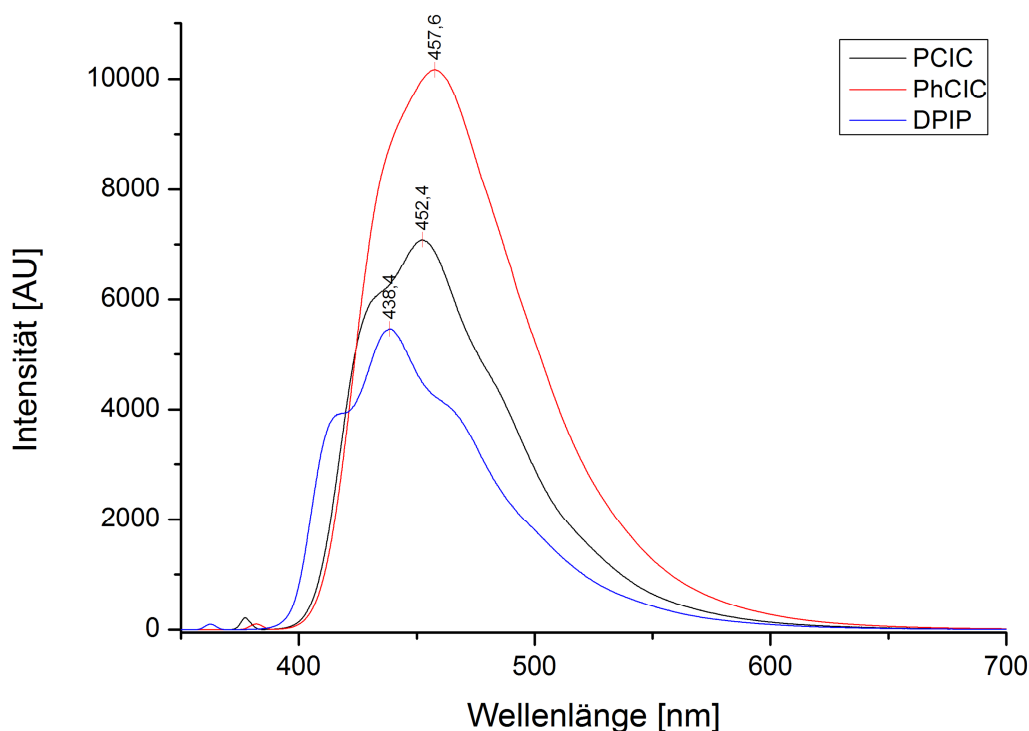


Abbildung 3-116: Fluoreszenzspektren DPIP, PhCIC, PCIC; 1×10^{-5} mol/L in Methanol

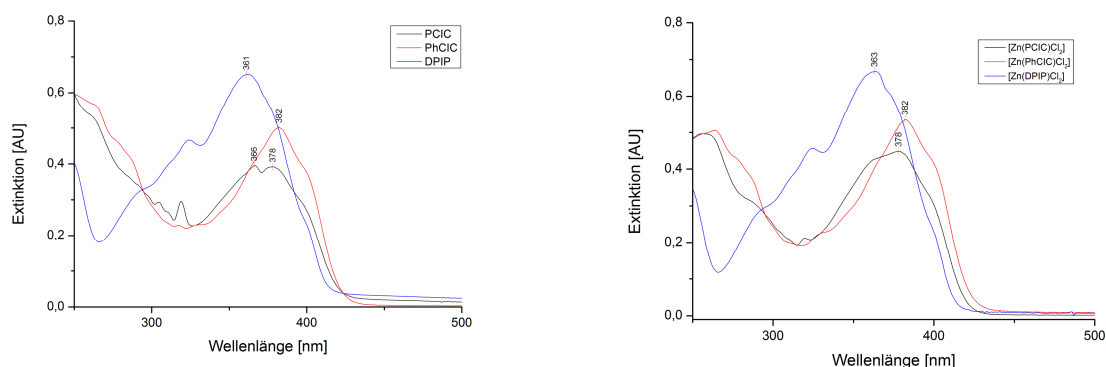
Ligand	$\lambda_{\text{max,Em}}$ [nm]	$\text{EmB}^a \geq 90\%$ [nm]
DPIP	438	400 - 515
PhCIC	458	415 - 530
PCIC	452	410 - 520

Tabelle 3-19: Emissionsmaxima der Komplexe DPIP, PhCIC, PCIC;

a = Bestimmung des Hauptemissionsbereichs (über 90 %) mittels Origin 8.6

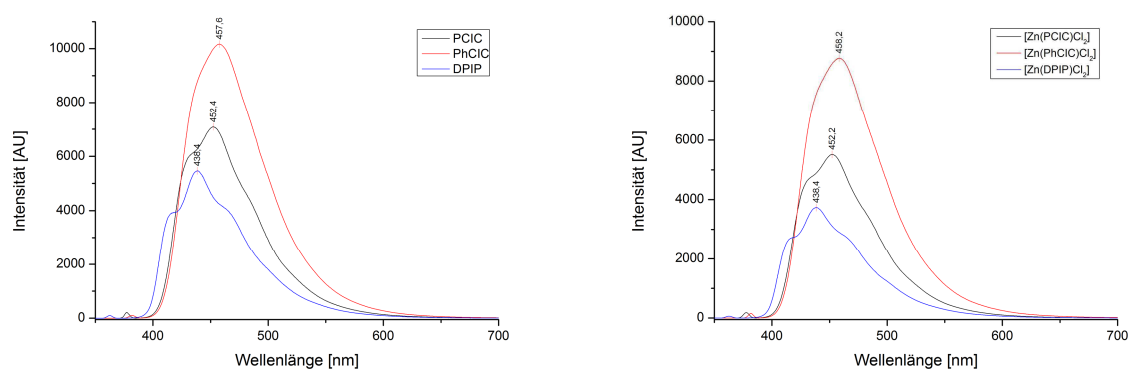
Nach erfolgter Messung der Liganden **55**, **56** und **57** in Methanol zeigte sich (Abbildungen 3-117, 3-118 und Tabellen 3-20, 3-21), dass die zuvor registrierten leichten Unterschiede der Spektren offensichtlich überwiegend durch Lösungsmittelleffekte hervorgerufen wurden. Dementsprechend wurde auf weitere Auswertungen wie die Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute für die Komplexe verzichtet. Grund für die annähernd

gleichen Absorptions- und Emissionsspektren könnte das voll besetzte *d*-Orbital des Zinks sein. Angesichts der Stabilität eines mit 10 Elektronen besetzten *d*-Orbitals kann Zink(II) keine π -Rückbindung zu den Liganden ausbilden und somit keine Elektronendichte in das π -System des Liganden schieben und beeinflussen.



Ligand	$\lambda_{\max, \text{Ex}}$ [nm]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Komplex	$\lambda_{\max, \text{Ex}}$ [nm]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
DPIP	361	2605	[Zn(DPIP)Cl ₂]	363	2671
PhCIC	382	2006	[Zn(PhCIC)Cl ₂]	382	2142
PCIC	366 + 378	1582 + 1568	[Zn(PCIC)Cl ₂]	378	1792

Abbildung 3-117 & Tabelle 3-20: Extinktionsmaxima der Liganden DPIP, PhCIC, PCIC und Komplexe [Zn(DPIP)Cl₂], [Zn(PhCIC)Cl₂], [Zn(PCIC)Cl₂]; jeweils in MeOH



Ligand	$\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm]	EmB ^a ≥ 90 % [nm]	Komplex	$\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm]	EmB ^a ≥ 90 % [nm]
DPIP	438	400 - 515	[Zn(DPIP)Cl ₂]	438	400 - 515
PhCIC	458	415 - 530	[Zn(PhCIC)Cl ₂]	458	415 - 530
PCIC	452	410 - 520	[Zn(PCIC)Cl ₂]	452	410 - 520

Abbildung 3-118 & Tabelle 3-21: Emissionsmaxima der Liganden DPIP, PhCIC, PCIC und Komplexe [Zn(DPIP)Cl₂], [Zn(PhCIC)Cl₂], [Zn(PCIC)Cl₂]; jeweils in MeOH

a = Bestimmung des Hauptemissionsbereichs (über 90 %) mittels Origin 8.6

4. Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Darstellung chiraler Liganden in Anlehnung an das Bisoxazolin

Ein Teil dieser Arbeit bestand darin, C_2 -symmetrische Liganden nach dem Vorbild des Bisoxazolins zu entwerfen und zu synthetisieren. Nach Analogiebetrachtungen schien das Konzept von methylenverbrückten 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinderivaten als naheliegend (Abbildung 4-1).

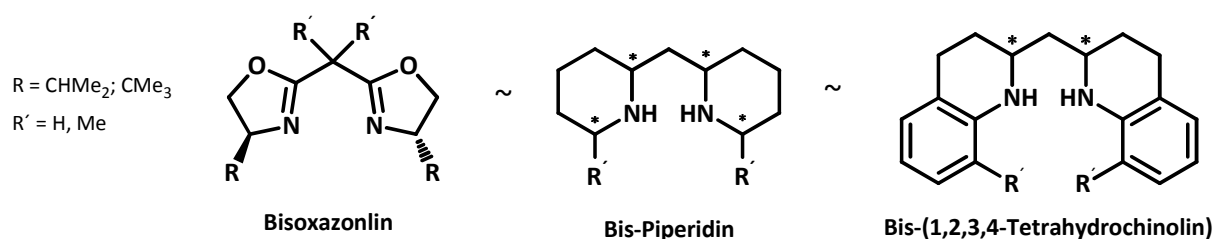


Abbildung 4-1: Analogiebetrachtung von Bisoxazolin über Bis-Piperidin zu Bis-Tetrahydrochinolin

Die Darstellung der chiralen Bis-Tetrahydrochinolin-Liganden konnte durch einen Reduktionsschritt aus den aromatischen Bis-Chinolin-Vorläufern, welche über mehrstufige Synthesen vorab hergestellt wurden, erreicht werden. Um die Enantiomere der BTHC-Liganden in entsprechender Reinheit für die asymmetrische Katalyseanwendungen erhalten zu können, kamen zwei prinzipiell unterschiedliche Verfahren zum Einsatz: Zum einen die Separation des erhaltenen Stereoisomerengemisches nach unselektiver Reduktion des aromatischen Vorläufers und zum anderen asymmetrische Varianten des Reduktionsschrittes.

Mittels chirale HPLC gelang es die Verbindung **4** in die einzelnen Stereoisomere zu trennen. Vorteil dieser Methode war, trotz der Durchführbarkeit in nur kleinem Maßstab, dass die Stereoisomere in einer sehr hohen Reinheit ($ee \approx 99\%$, $de \approx 99\%$) gewonnen werden konnten (Abbildung 4-2).

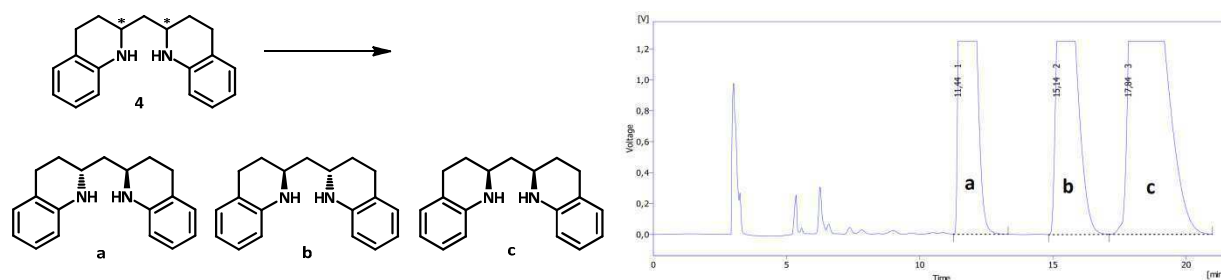


Abbildung 4-2: Trennung der Verbindung 4 mittels chiraler HPLC

Trotz der erfolgreichen Stereoisomerentrennung von Verbindung **4**, war der Nutzen dieser Trennmethode begrenzt. Zum einen konnten bis jetzt keine anderen Derivate des BTHC (**21**, **62**, **63** Abbildung 4.3) auf diese Weise getrennt werden und zum anderen ist diese Art der Trennung nicht die ökonomischste.

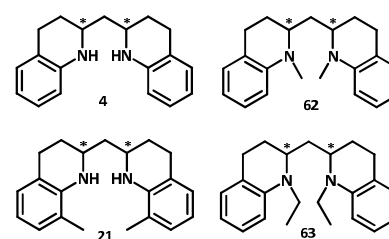
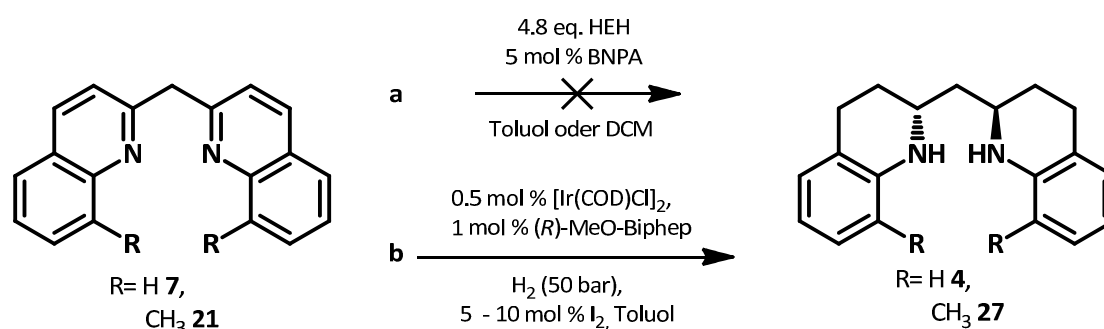


Abbildung 4-3: BTHC-Varianten

Für die asymmetrische Darstellung wurden zwei Methoden ausgewählt, die zur Synthese von chiralen 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinen sehr erfolgreich angewendet wurden.^[52,53] Die Reduktion nach RUEPING^[53] führte auch nach längerer Optimierungsphase nicht zum Erfolg (Abbildung 4-4 a). Es konnte im Wesentlichen nur eine Spaltung des Ligandensystems an dem Brückenkohlenstoff registriert werden. Die Reduktion nach WANG konnte mit vergleichbaren Enantiomerenüberschüssen wie in der Literatur^[52] adaptiert werden (Abbildung 4-4 b).

Abbildung 4-4: Asymmetrische Darstellung der Bis-Tetrahydrochinoline **4** und **27**

Problematisch zeigte sich bei der Reduktion nach WANG einzig, bedingt durch das C_2 -symmetrische System mit zwei stereogenen Zentren, die zusätzliche Bildung eines Diastereomers (meso-Form). Dieses konnte bis jetzt nur mit enormen Ausbeuteverlusten chromatografisch entfernt werden.

Anhand der als Test-Katalyse durchgeführten Cyclopropanierung mit den Liganden (R)-BTHC und (R)-B8MTHC konnte gezeigt werden, dass Liganden dieses Typs grundsätzlich zur asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden können (Abbildung 4-5 und Tabelle 4-1).

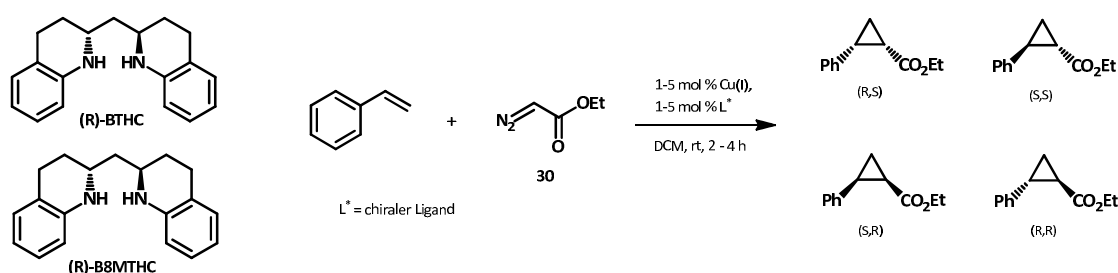


Abbildung 4-5: Asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoessigsäureethylester

Ligand	Enantiomerenüberschuss				Diastereomeren- Verhältnis cis : trans
	cis (R,S) [%]	trans (S,S) [%]	cis (S,R) [%]	trans (R,R) [%]	
(R)-BTHC			20	19	42 : 58
(R)-B8MTHC			3	9	38 : 62

Tabelle 4-1: Asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoester 30 – BTHC und B8MTHC

4.2 Anwendung des methylenverbrückten N-heterocyclischen Ligandensystems zur Darstellung von „O₂-Addukt“-Komplexen

Zur Untersuchung von Cu/O₂-Intermediaten konnten auf der Basis des Bis-Chinolin-Systems **7** die aromatischen Liganden **64**, **35**, **36** und **37** (Abbildung 4-6) erfolgreich synthetisiert werden. Das einleitend durchgeführte Ligandenscreening der aromatischen

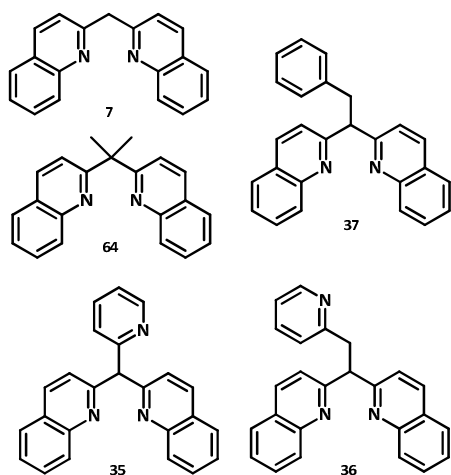


Abbildung 4-6: Aromatische BC-Derivate

Bis-Chinolin-Derivate zeigte jedoch, dass die Verbindungen **7**, **64**, **35**, **36** und **37** eher ungeeignet zur Darstellung von Modellkomplexen für Cu/O₂-Intermediate sind. Sie scheinen keine optimale Beschaffenheit (Flexibilität, sterische und elektronische Faktoren) zur Ausbildung von „O₂-Addukt“-Komplexen zu besitzen und sind an dem arylischen Brückenkohlenstoff (**7**, **35**, **36**, **37**) höchst wahrscheinlich zu oxidationsempfindlich, um ausreichend Stabilität für

etwaige Messungen zu gewährleisten. Dementsprechend wurden die aromatischen Ligandensysteme nicht weiter untersucht und der Blick auf aliphatische Varianten der methylenverbrückten N-Heterocyclen gerichtet.

Mit den Liganden **1** und **4** (Abbildung 4-7) konnten Cu(I)-Komplexe hergestellt werden, die ein interessantes Reaktionsverhalten zeigten, wenn sie mit O₂ versetzt wurden. Mittels Tieftemperatur-

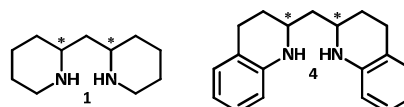
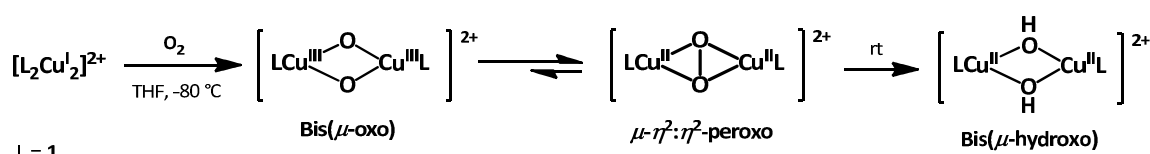


Abbildung 4-7: Aliphatische Varianten

UV/VIS-Untersuchungen in THF konnten dabei für den Liganden **1** relativ gute Aussagen zu dem Reaktionsablauf nach der Zugabe von O₂ erhalten werden. Rasch (0.75 s) nach dem Versetzen mit trockenem Sauerstoff bildete sich zunächst ein Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Komplex, der nur geringe Zeit (Abbau konnte nach ca. 1 – 2 min. festgestellt werden) bei ca. -80 °C stabil war. Anschließend bildete sich langsam (nach ca. 45 min. voll ausgebildet) eine (μ - η^2 : η^2 -peroxo)-Spezies, welche nach Erwärmen zu einem Bis(μ -hydroxo)-Komplex reduziert wurde (Abbildung 4-8).

Abbildung 4-8: Reaktion $[Cu_2(BP)_2]^{2+}$ mit O_2

Außer den UV/VIS-Untersuchungen konnten, bedingt durch die geringe Lebensdauer, keine

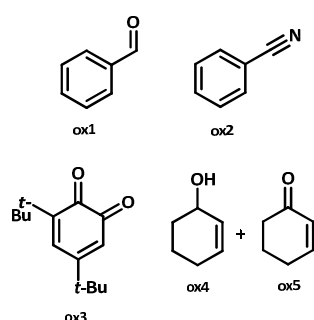


Abbildung 4-9: Ox.-produkte

weiteren Analysen zu den „ O_2 -Addukt“-Komplexen der Reaktion von $[Cu_2(BP)_2]^{2+}$ mit O_2 durchgeführt werden. Infolge des relativ sicheren Entstehens des Bis(μ -oxo)- μ - $\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Gleichgewichts wurden Oxidationsversuche durchgeführt, die von vergleichbaren Systemen bekannt waren. Dabei zeigte sich, dass die BP-Cu/ O_2 -Intermediate prinzipiell in der Lage sind organische Substrate zu oxidieren (Abbildung 4-9 und Tabelle 4-2).

Substrat	LM	T [°C]	t [min]	Produkt	Ausbeute _{GC} [%]
3,5-Di- <i>t</i> -butylcatechol	THF	-80 → 25	10	ox3	49 %
Cyclohexen	THF	-80 → 25	10	ox4, ox5*	77 %*
Benzylalkohol	THF	-80 → 25	10	ox1	41 %
Benzylamin	THF	-80 → 25	10	ox2	84 %

Tabelle 4-2: Oxidationen mit $[Cu(BP)]OTf + O_2$

* 16 % Hydroxylierung = 1 eq. Oxo-Komplex, 30.5 % Enonbildung = 2 eq. Oxo-Komplex

Die Tieftemperatur-UV/VIS-Untersuchungen, die mit Verbindung **4** durchgeführt wurden, deuteten zwar auf die Ausbildung von „ O_2 -Addukt“-Komplexen hin, eine eindeutige Identifizierung und Zuordnung der spektroskopischen Signale war jedoch nicht möglich. Aus den erhaltenen UV-VIS-Spektren ließ sich aber ableiten, welche Cu/ O_2 -Intermediate möglicherweise im Reaktionsverlauf gebildet wurden. Nach der Zugabe des trockenen Sauerstoffs zu der $[Cu(BTHC)]^+$ -Lösung deuteten die erhaltenen Spektren auf das Entstehen

eines η^2 -Superoxo-Komplexes hin, welcher langsam zu einem Bis(μ -oxo)-Komplex reagiert. Dieser schien bei tiefer Temperatur (ca. $-80\text{ }^\circ\text{C}$) einige Minuten stabil zu sein. Die erhaltenen Spektren der Komplexlösung nach dem Erwärmen konnten bis jetzt nur dahingehend gedeutet werden, dass ein Gemisch aus mehreren Cu/O₂-Spezies vorlag (Abbildung 4-10).

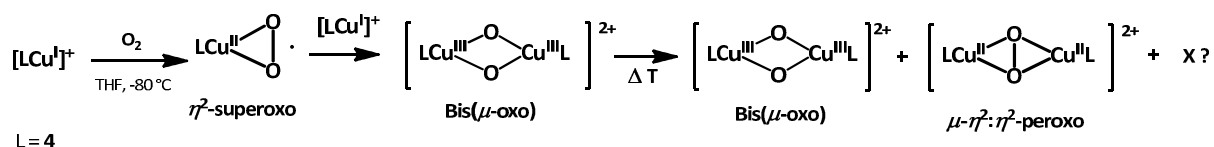


Abbildung 4-10: Möglicher Reaktionsverlauf [Cu(BTHC)]⁺ mit O₂

Weitere aussagekräftige Analysen konnten bis jetzt nicht von den Cu/O₂-Intermediaten des Reaktionsverlaufs von [Cu(BTHC)]⁺ mit O₂ durchgeführt werden. In Folge der ungeklärten Koordinationsverhältnisse, wurde auf Oxidationsversuche wie bei den Komplexen von Bis-Piperidin **1** verzichtet.

4.3 Lumineszenzeigenschaften der Imidazolderivate

Aus aromatischen, C_2 -symmetrischen N-Heterocyclen konnten erfolgreich Systeme synthetisiert werden, die interessante Eigenschaften der Lumineszenz zeigten. Diese Imidazolderivate wurden aus den entsprechenden Arylketonen durch eine ungewöhnliche Cyclisierung mit nachfolgender Luftsauerstoffoxidation erhalten (Abbildung 4-11). Lumineszierende organische Moleküle sind aufgrund ihres möglichen Einsatzes als Emitterschicht bzw. als Fluoreszenzmarker

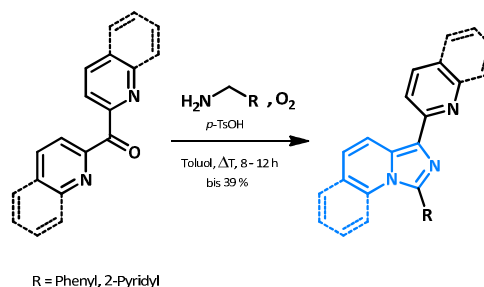


Abbildung 4-11: Darstellung der Imidazolderivate

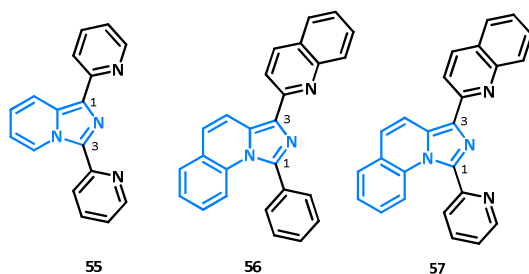


Abbildung 4-12: Imidazolderivate 55, 56 und 57

interessante Verbindungen der aktuellen Forschung. Zur Charakterisierung der hergestellten Substrate **55**, **56** und **57** wurden sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektren aufgenommen, und anschließend die Fluoreszenzquantenausbeute für diese Substrate gegen einen Standard bestimmt (Abbildung 4-13

und Tabelle 4-3).

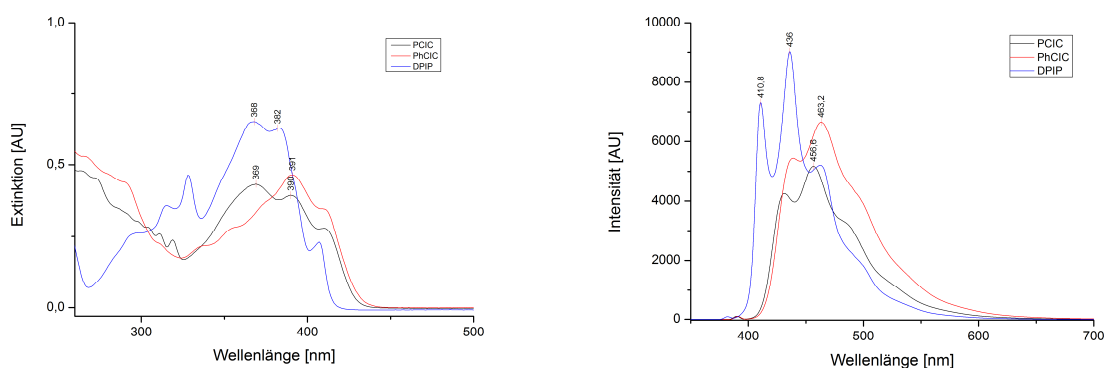


Abbildung 4-13: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen DPIP 55, PhCIC 56, PCIC 57

Ligand	$\lambda_{\text{max,Ex}}$ [nm]	ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{max,Em}}$ [nm]	EmB ^a $\geq$ 90 % [nm]	Φ
DPIP	368 + 382	2608 + 2536	(411) 436	400 - 500	0.31
PhCIC	391	1930	463	420 - 540	0.43
PCIC	369 + 390	1727 + 1625	457	415 - 530	0.37

Tabelle 4-3: UV-VIS-Daten der Verbindungen DPIP 55, PhCIC 56, PCIC 57

a = Bestimmung des Hauptemissionsbereichs (über 90 %) mittels Origin 8.6

Weiterhin wurden auch Komplexe der Verbindungen **55**, **56** und **57** mit ZnCl₂ dargestellt und mittels UV-VIS-Spektren(Absorption/Emission) charakterisiert. Es konnten aber keine Effekte des Zn(II)-Zentralteilchens auf die Liganden festgestellt werden. Infolge der fehlenden π -Rückbindung zu den Liganden wird keine Elektronendichte in das π -System der Liganden geschoben und somit die Absorptions- und Emissionseigenschaften des π -Elektronensystems der Imidazolderivate nicht wesentlich durch das Metallion beeinflusst.

4.4 Ausblick

Es wurde gezeigt, dass das Strukturmotiv der C_2 -symmetrischen, methylenverbrückten N-Heterocyclen in einem breiten Spektrum von Themengebieten aussichtsreiche Einsatzmöglichkeiten besitzt:

Die in Abschnitt 3.1 besprochenen chiralen Liganden des BTHC-Typs zeigten Potential zum Einsatz als Liganden in der asymmetrischen Katalyse. Die enantiomerenreine Gewinnung stellt noch ein erhebliches Problem dar. Des Weiteren ist die Optimierung des sterischen Anspruchs dieses Systems ein Fokus für nachfolgende Experimente. In ersten Versuchen in dieser Arbeit sollte das System, gemäß der in Abschnitt 3.1.6 vorgestellten Syntheseroute, auf einen BTHC-Liganden mit Isopropylresten an C8-Position erweitert werden. Der vorletzte Schritt der Kondensation von

65 und **66** zu BC **67** konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden (Abbildung 4-14). Dementsprechend setzt eine Erweiterung auf derartige Systeme die Anpassung der Syntheseroute voraus.

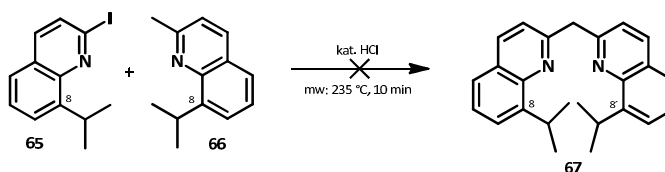


Abbildung 4-14: Syntheseversuch B8-*i*PrC **67**

Mit den in Abschnitt 3.2 besprochenen Liganden Bis-Piperidin **1** und BTHC **4** gelang es Cu/O_2 -Intermediate darzustellen. Im Falle von **1** konnten diese UV/VIS-spektroskopisch charakterisiert werden. Die mit dem Liganden **4** erzeugten Intermediate ließen sich UV/VIS-spektroskopisch nur unzureichend interpretieren. Da infolge der geringen Stabilität der Komplexe beider Liganden (BP **1** und BTHC **4**) weitere Untersuchungen, außer Tieftemperatur UV/VIS, bis jetzt ohne Erfolg waren, könnten in nachfolgenden Experimenten auf der Basis dieser beiden Liganden Derivate synthetisiert werden, die Cu/O_2 -Intermediate

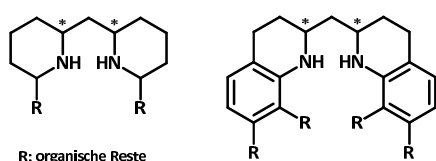


Abbildung 4-15: Ligandenderivatisierung

mehr Stabilität verleihen. Dies könnte erreicht werden, indem man die Liganden **1** und **4** so verändert, dass sie einen „käfigartigen“ Charakter bekommen, und den koordinierten Sauerstoff so „abschirmen“ (Abbildung 4-15).

Die in Abschnitt 3.3 vorgestellten Imidazo-Verbindungen zeigten Lumineszenzeigenschaften, die sie z. B. als Emitterschicht in OLEDs interessant machen könnten. In nachfolgenden Experimenten sollte die grundlegende Tauglichkeit zur Elektrolumineszenz der Verbindungen **55**, **56** und **57** getestet werden. Ausgehend von diesen Ergebnissen kann es dann interessant sein, an die Substrate geeignete Substituenten (+/- I-Effekt; +/- M-Effekt) anzubringen und somit die elektronischen Eigenschaften zu modifizieren. Auch die Darstellung von Komplexen nach dem Vorbild von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und $[\text{Ir}(\text{mppy})_3]$ sind denkbar. Die guten Koordinationseigenschaften der Verbindungen **55**, **56** und **57** wurden durch die Komplexierung mit ZnCl_2 schon aufgezeigt (Abbildung 4-16).

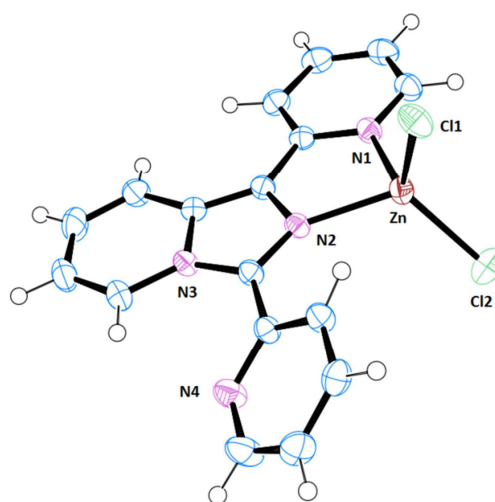


Abbildung 4-16: Molekülstruktur $[\text{Zn}(\text{DPIP})\text{Cl}_2]$;

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Für Reaktionen, die unter Inertgasatmosphäre durchgeführt wurden, kamen nur ausgeheizte Glasgeräte und absolutierte Lösungsmittel zum Einsatz. Hierbei wurde Argon 5.0 der Firma AIR LIQUIDE verwendet.

Für Reaktionen in der Mikrowelle wurde ein Discover Microwellenreaktor der Firma CEM GMBH (Kamp-Lintfort) benutzt.

5.1.1 Verwendete Lösungsmittel

Die Lösungsmittel *tert*-Butylmethylether, Dichlormethan, Diethylether, Ethylacetat, Methanol, Pentan sowie Tetrahydrofuran wurden durch einfache Destillation gereinigt. Alle weiteren Lösungsmittel wurden ohne weiteren Reinigungsschritt verwendet.

Trockene Lösungsmittel:

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden entweder nach Literaturvorschrift getrocknet, destilliert und unter Argon aufbewahrt, oder einer Trocknungsanlage SPS-800 der Firma MBRAUN (Garching) entnommen. Es wurden folgende Lösungs- und entsprechende Trockenmittel eingesetzt:

- | | |
|--------------------|--|
| - Tetrahydrofuran: | 1. LiAlH_4 ; 2. Kalium – oder SPS-800 |
| - Diethylether: | LiAlH_4 – oder SPS-800 |
| - Dichlormethan: | SPS-800 |
| - Ethanol | 1. Natrium mit Diethylphthalat;
2. anschließende Aufbewahrung auf Molsieb 3 Å |

5.1.2 Chromatographie

Zur säulenchromatographischen Isolation von Substanzen wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 – 0.065 mm) der Firma MERCK KGAA verwendet.

Für die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden DC-Platten der Firma Merck (SiO_2 60 F_{254}) mit einer Schichtdicke von 0.2 mm verwendet. Die Detektion erfolgte hauptsächlich optisch durch Licht der Wellenlängen $\lambda = 254$ nm und 366 nm, sowie durch Verwendung des folgenden Anfärbereagenzes:

- Permanganat-Lösung (3 g KMnO_4 , 250 mg NaOH, 20 g K_2CO_3 in 300 ml H_2O)

5.1.3 HPLC

HPLC Analytik wurde an den Anlagen der Firma MERCK HITACHI (Pumpe L-6200A, UV/VIS Detektor L-4200) und der Firma KONTRON (Pumpe 420/422, UV/VIS Detektor 432) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software Clarity der Firma DATAPEX (Prag, Tschechien). Folgenden Säule wurden zur Trennung verwendet:

DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD - Chiralpak IC (0.46 cm x 25 cm)

Für die semi-präparative Trennung wurde die Anlage der Firma MERCK HITACHI (Pumpe L-6200A, UV/VIS Detektor L-4200) mit folgender Säule verwendet:

DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD - Chiralpak IC (1 cm x 25 cm)

Die Trennung erfolgte mit isokratischem Laufmittel. Da die vorhandene Apparatur die einzelnen Lösungsmittelkomponenten unzuverlässig mischte wenn sie unter 3 Vol. % lagen, wurde die mobile Phase direkt als Lösungsmittelgemisch verwendet.

Die besten Ergebnisse wurden mit folgenden Lösungsmittelgemischen erhalten.

- BTHC : *Analytik*: 98.5 % Hexan, 1.38 % *i*-Propanol, 0.12 % *n*-Butylamin
Trennung : 98.5 % Pentan, 1.38 % *i*-Propanol, 0.12 % *n*-Butylamin
- B8MTHC : 98.7 % Pentan, 0.98 % *i*-Propanol, 0.35 % *n*-Butylamin

Einige Chromatogramme wurden noch vor den endgültig verwendeten Lösungsmittelzusammensetzungen aufgenommen. Dadurch kommt es zum Teil zu verschiedenen Retentionszeiten der gleichen Substanz in verschiedenen Teilen der Arbeit. Abweichend verwendete Lösungsmittel sind dementsprechend angegeben.

5.1.4 Massenspektrometrie

Exakte Massen wurden an einem MAT 95 Sektorfeld-Massenspektrometer mit Direkteinlass und Elektronenstoßionisation (EI) der Firma THERMO FINNIGAN MAT GMBH (Bremen) durch Herrn Dr. E. Röcker, bzw. an einem MicroToF (ESI) der Firma BRUKER DALTONICS (Bremen) durchgeführt. Massenkalisierung an dem MicroToF erfolgte unmittelbar vor der jeweiligen Probenmessung mit Natriumformiat-Clustern.

5.1.5 GC-MS

GC-Massenspektren mit Elektronenstoßionisation wurde an folgenden Geräten durchgeführt:

GC_a-MS: Automass 615GC mit Detektor Automass System II (ATI UNICAM) bzw. HEWLETT PACKARD HP 6890 mit dem Detektor HP MSD5973.

GC_b-MS: HEWLETT PACKARD HP 5890 (mit kurzer Säule) mit dem Detektor MSD 5972

Es kamen Kapillarsäulen vom Typ OV-5 (5 % Diphenyl-, 95 % Dimethylpolysiloxan) zum Einsatz.

5.1.6 Chirale Gaschromatographie

Chirale Chromatographie wurde an folgenden Geräten durchgeführt:

GC_{c1}-MS: HEWLETT PACKARD HP 5890 mit Hydrodex β -6-TBDM-Säule (30 m)

- Methode: 120 °C für 40 min;
Ramp: 10 °C / min $\rightarrow$ 250 °C, 5 min halten.

GC_{c2}-MS HEWLETT PACKARD HP 5890 mit Hydrodex γ -DIMOM -Säule (30 m)

- Methode: 100 °C für 10 min;
Ramp1: 2 °C / min $\rightarrow$ 180 °C;
Ramp2: 10 °C / min $\rightarrow$ 240 °C, 5 min halten.

Die Identifikation der verschiedenen Cyclopropan-Stereoisomere wurde anhand einer Vergleichsreaktion mit dem Bisoxazolin **49** vollzogen. Da aus der Literatur^[4] bekannt ist, welche Enantiomere bevorzugt gebildet werden, ließen sich die Peaks zweifelsfrei zuordnen.

5.1.7 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem FT/IR-4100 der Firma JASCO (Tokio, Japan) oder von Frau G. Stammer mittels IFS48 Spektrometer der Firma BRUKER OPTICS aufgenommen. Die Messung der Substanz erfolgte als Kaliumbromid-Pressling. Die Präparation (Mörsern und Füllen des Presswerkzeugs) von sauerstoffempfindlichen Proben erfolgt in einer Glovebox. Durch geeignetes Abdichten des Presswerkzeugs kann der KBr-Pressling außerhalb der Glovebox erzeugt und anschließend gemessen werden. Die Intensitäten der IR-Banden werden wie folgt gekennzeichnet: br = breit, vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach.

5.1.8 UV/VIS-Spektroskopie

Die Aufnahmen der UV/VIS-Spektren erfolgten mit einem Spektrometer Agilent 8453 der Firma AGILENT TECHNOLOGIES. Das verwendete UV/VIS-Gerät verfügt über ein Diodenarray-System und ermöglicht damit, komplette UV/VIS-Spektren von 190 nm bis 1100 nm aufzunehmen.

5.1.9 Optische Rotationsdispersion

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Liganden BTHC, B8MTHC erfolgte an einem Polarimeter P-2000 der Firma JASCO, wobei zur Auswertung die Software JASCO Spectra Manager verwendet wurde.

Da die Moleküle nicht literaturunbekannt sind und somit keine Vergleichsdaten herangezogen werden konnten, wurden die ORD-Werte von Herrn J. P. Wagner theoretisch ermittelt. Die dem zugrunde liegende Konformerensuche wurde mit MMFF-Kraftfeld mit der Software Spartan '10 v1.1.0 der Firma WAVEFUNCTION, INC. (Irvine USA) berechnet. Die erhaltenen Konformere wurden auf M06-2x/6-31G** optimiert und mittels Frequenzrechnung als Minima charakterisiert. Mit der Software Gaussian '09 der Firma GAUSSIAN, INC. (Wallingford, USA) wurde die Boltzmannverteilung der Konformere bei 298 K ermittelt. Die ORD wurde für verschiedene Wellenlängen berechnet.

5.1.10 Fluoreszenzspektroskopie

Die Aufnahmen von Fluoreszenzspektren erfolgte mittels FP-8300 der Firma JASCO, wobei zur Auswertung die Software JASCO Spectra Manager verwendet wurde. Messbereich: 200 – 750 nm (Extinktion) und 200 – 900 nm (Emission). Anregungslichtquelle: Xe-Lampe (150 W) / Monochromator.

5.1.11 UV/VIS-Tieftemperatur-Stopped-Flow-Spektroskopie

Die Tieftemperatur-Stopped-Flow Messungen wurden dem Gerät KINET Asyst SF-61DX2 der Firma HiTECH SCIENTIFIC (Bradford-on-Avon, United Kingdom) durchgeführt. Messbereich: 300 – 700 nm. Anregungslichtquelle: Xe-Lampe.

5.1.12 NMR-Spektroskopie

Die Kernmagnetresonanz-Spektren wurden mit den Geräten Avance II 200 MHz „Microbay“, Avance II 400 MHz WB und Avance III 600 MHz der Firma BRUKER BIOSPIN GMBH durch Frau Stammler, Frau Pospiech bzw. Frau Dr. Hausmann aufgenommen.

Die angegebenen relativen Verschiebungen beziehen sich bei ^1H -Messungen mit Deuteriochloroform auf den zugegebenen Standard Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm), oder auf das Lösungsmittel und sind in der δ -Skala in ppm angegeben. Bei der Verwendung von Deuteriumoxid erfolgte die Kalibrierung auf das Natriumsalz der 3-(Trimethylsilyl)-propionsäure D4 ($\delta = 0.00$ ppm). Bei den ^{13}C -Messungen erfolgte die Kalibration auf das Lösungsmittel Deuteriochloroform bzw. bei D_2O auf das Natriumsalz der 3-(Trimethylsilyl)-propionsäure D4.^[111]

<u>Lösungsmittel</u>	<u>$\delta(^1\text{H})$ [ppm]</u>	<u>$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]</u>
CDCl_3 (+TMS)	7.26 (0.00)	77.16 (0.00)
D_2O (+TSP)	4.79 (0.00)	- (0.00)

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm MestReC der Firma MESTRELAB RESEARCH. Die Angaben bezüglich der Spinmultiplizitäten für ^1H -NMR-Spektren bedeuten:

s: Singulett, **d**: Dublett, **t**: Triplett, **q**: Quartett, **m**: Multiplett, **dd**: Dublett eines Dubletts, **dt**: Dublett eines Tripplets.

Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden Protonenbreitbandentkoppelt aufgenommen (CPC = Composite Plus Decoupling), wobei die Multiplizitäten der ^{13}C -NMR-Signale mit DEPT-90 bzw. DEPT-135 (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer) ermittelt wurden. Die Messungen wurden standardgemäß bei 298 K durchgeführt.

Die für die Auswertung im Experimentalteil vorgenommene Nummerierung, welche ausschließlich für die NMR-Spektren verwendet wurde, ist zum Teil willkürlich vergeben worden und entspricht somit nicht der IUPAC-Empfehlung. Die Zuordnung einzelner Signale

erfolgte entweder per 2D-NMR Spektroskopie oder in Anlehnung an Spektren, welche mit der Software ChemBioDraw 12.0 (CAMBRIDGE SOFT) simulierte wurden.

5.1.13 Kristallstrukturanalyse

Die röntgenkristallographischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

STOE Imaging Plate Diffraction System I durch Herrn G. Koch und Dr. C. Würtele.

BRUKER Nonius Kappa CCD Diffraktometer mit FR591 Rotating Anode durch Herrn Dr. C. Würtele, J. Becker und Frau S. Löw.

Folgende Programme wurden verwendet: BRUKER AXS Collect (2009) (Datenerfassung), Denzo/Scalepack 1997 (Absorptionskorrektur), Denzo/Scalepack 1997 (Datenreduktion), SHELXS-2012 (Strukturlösung), SHELXL-2012 (Strukturverfeinerung) und ORTEP-3 V. 2.02 (graphische Darstellung).

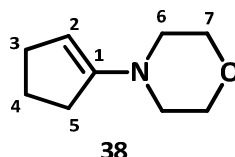
5.1.14 CHN-Analyse

Die Proben wurden mit einer UMX-2 der Firma METTLER-TOLEDO eingewogen und die Elementaranalysen mit einem CARLO ERBA 1106 CHN von Herrn R. Meurer bzw. Frau A. Bernhardt durchgeführt.

5.2 Darstellung der Liganden

5.2.1 Darstellung von Bispiperidin

5.2.1.1 Darstellung von 4-Cyclopentenylmorpholin



153.22 g/mol

Zu einer Lösung aus 84.12 g Cyclopentanon (1 mol) und 87.12 g Morpholin (1 mol, 1 eq.) in 200 mL Toluol wird eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben und 24 h unter Dean-Stark-Bedingungen erhitzt. Man wäscht nach beendeter Reaktion mit Wasser (3 x 30 mL) und extrahiert die vereinigten wässrigen Phasen mit Diethylether (30 mL). Die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man destilliert den Rückstand bei vermindertem Druck über eine Vigreuxkolonne. Bei ca. 100 °C und einem Druck von 10 mbar wird das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten.

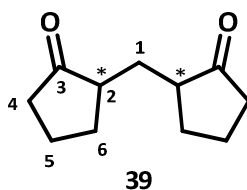
Ausbeute: 76.6 g (0.5 mol, 50 %).

Sdp: 95-100 °C (10 mbar).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.40 (s, 1H, C-2), 3.71-3.63 (m, 4H, C-7), 2.85-2.81 (m, 4H, C-6), 2.32-2.22 (m, 4H, C-3, C-5), 1.92-1.79 (m, 2H, C-4) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 151.6 (C-1), 98.2 (C-2), 66.6 (C-7), 49.0 (C-6), 31.2 (C-5), 30.2 (C-3), 22.4 (C-4) ppm.

5.2.1.2 Darstellung von Bis(cyclopentan-1-on-2-yl)methan



180.24 g/mol

Man erhitzt eine Lösung aus 76.6 g 4-Cyclopentenylmorpholin (0.5 mol, 2 eq.) und 7.5 g Paraformaldehyd (0.25 mol) in 10 mL Dioxan für 6 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird die Lösung über Nacht rühren gelassen. Man gibt ca. 50 mL halbkonz. HCl zu der braunen Lösung und extrahiert mit Diethylether (3 x 30 mL). Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. NaHCO₃-Lsg. gewaschen. Man extrahiert die wässrige Phase mit Diethylether (2 x 25 mL), trocknet mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird als weißer Feststoff nach Destillation im Ölpumpenvakuum (ca. 0.1 mbar) bei 110 °C erhalten.

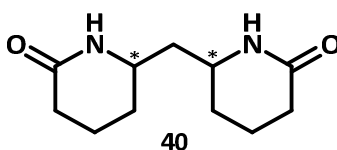
Ausbeute: 60.1 g (0.334 mol, 67 %) – als 1:1 Gemisch der Diastereomere.

Sdp: 109 -114 °C (0.1 mbar).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.50 – 1.25 (m) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 220.5 (C-6), 47.1 und 46.7 (C-2), 37.9 (C-5), 30.2 und 30.0 (C-3), 29.8 und 29.5 (C-1), 20.5 (C-4) ppm.

5.2.1.3 Darstellung von 6,6'-Methyldipiperidin-2-on



210.27 g/mol

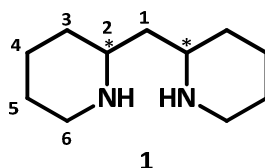
Zu einer Lösung aus 15.8 g Diketon **39** (79 mmol) in Chloroform wird 45 mL konz. H_2SO_4 zugegeben. Man gibt bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ portionsweise 12.4 g NaN_3 (190 mmol 2.4 eq.) innerhalb von 1.5 h zu und rührt noch 1 h unter Kühlung weiter. Das entstehende Gas wird durch eine Waschflasche mit 10%iger NaOH abgeleitet um enthaltenes HN_3 zu neutralisieren. Im Anschluss wird auf rt erwärmt und 1 h gerührt. Danach wird die Temperatur innerhalb von 2 h vorsichtig hoch geregelt bis das Reaktionsgemisch siedet. Man erhitzt die Lösung weiter unter Rückfluss, bis die Gasentwicklung beendet ist (ca. 6 h). Es wird konz. NH_3 -Lsg unter Eiskühlung zugegeben, bis ein pH-Wert von 7 erreicht ist. Man filtriert das Reaktionsgemisch und wäscht den beigen Feststoff mit wenig Wasser und Dichlormethan. Für eine weitere Reinigung kann der Feststoff in wenig Butylamin aufgerührt und filtriert werden und wird sodann mit etwas Produktverlust als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.2 g (43.7 mmol, 55 %) – als 1:1 Gemisch der Diastereomere.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3194 (s), 2942 (m), 1669 (vs), 1640 (vs), 1481 (s), 1454 (m), 1412 (m), 1386 (s), 1349 (m), 1332 (m), 1311 (m), 1176 (w), 1124 (w), 961 (w), 844 (w, br), 655 (w) cm^{-1} .

CHN-Analyse: ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$):	berechnet	C 62.83,	H 8.63,	N 13.32,
	gefunden	C 61.54,	H 8.64,	N 13.17.

5.2.1.4 Darstellung von Bis(piperidin-2-yl)methan (BP)



182.31 g/mol

Man gibt 4.2 g LiAlH_4 (110 mmol 2.5 eq) unter Eiskühlung in 130 mL trockenes THF. Anschließend wird 9.2 g Diamid **40** (43.7 mmol) zugegeben und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion tropft man bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 2.5 g KOH (45 mmol) in 15 mL H_2O zu der Lösung. Nach beendeter Zugabe wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Man extrahiert aus dem Rückstand mit 100 mL THF das Produkt. Der restlich Rückstand wird mit 100 mL THF kurz unter Rückfluss gerührt und filtriert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff nach Destillation im Ölpumpenvakuum (ca. 0.1 mbar) bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Ausbeute: 5.6 g (30.1 mmol, 69 %) – als 1:1 Gemisch der Diastereomere.

Sdp: $90\text{ }^\circ\text{C}$ (0.1 mbar).

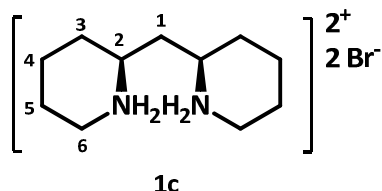
Diastereomerengemisch:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.00 - 2.90$ (m), $2.55 - 2.48$ (m), $1.75 - 0.95$ (m) ppm.

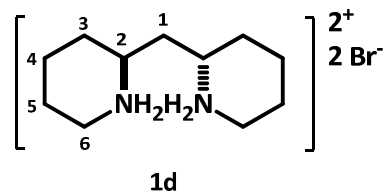
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.3$ und 53.4 (C-2), 47.0 (C-6), 45.0 (C-1), 33.7 (C-3), 26.7 (C-5), 24.9 (C-4) ppm.

HRMS (ESI+): berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2^+$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 183.1856; gefunden 183.1854 m/z.

5.2.1.5 Diastereomerentrennung von Bis (6-Methylpiperidin-2-yl)methan durch Hydrobromidfällung

*meso*-Form

344.13 g/mol



Racemat

Eine Lösung aus 5 g Bispiperidine **1** (27.4 mmol) in 20 mL Ethanol wird mit einem leichten Überschuss an HBr (48 %) bei 0 °C versetzt. Man entfernt das Lösungsmittel, überführt den weißen Feststoff in einen 500 mL Kolben und gibt bis zur vollständigen Lösung Ethanol hinzu. Durch langsame Zugabe von *tert*-Butymethylether werden die Salze mittels fraktionierender Kristallisation voneinander getrennt. Das schlechter löslichere Racemat scheidet sich als erstes aus der Lösung ab. Man vereinigt die Mischfraktionen und wiederholt den Vorgang zweimal.

Ausbeute: (nach drei Fällungen)

Racemat: 2.06 g (6 mmol; 22 %).

- entspricht 44 % des enthaltenen Racemats

meso-Form: 1.38 g (4 mmol; 12 %).

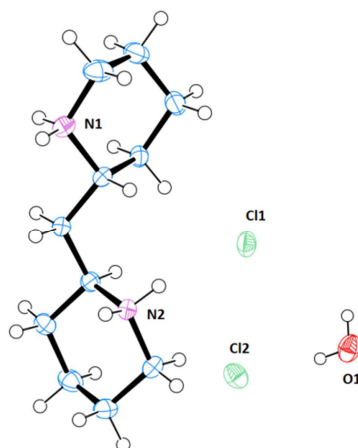
- entspricht 24 % der enthaltenen *meso*-Form

¹H-NMR (400 MHz, D₂O): (Diastereomere) δ = 3.50 – 3.28 (m), 3.12 – 2.98 (m), 2.11 – 1.39 (m) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): (Racemat) δ = 52.7 (C-2), 44.8 (C-6), 36.9 (C-1), 27.5 (C-3), 21.7 (C-5), 21.1 (C-4) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): (*meso*) δ = 52.8 (C-2), 45.0 (C-6), 37.4 (C-1), 28.5 (C-3), 21.6 (C-5), 21.3 (C-4) ppm.

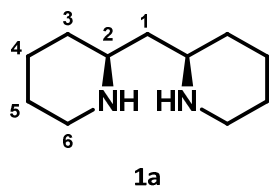
Kristallstruktur: (Daten siehe Anhang 7.10) BP_{meso} x 2 HCl



Raumgruppe: triklin, P-1

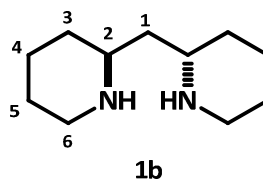
R = 2.9 %

5.2.1.6 Freisetzung von Bis (6-methylpiperidin-2-yl)methan aus dem Hydrochlorid bzw. Hydrobromid.



meso-Form

182.31 g/mol



Racemat

Das jeweilige Hydrobromid (**1c** und **1d**) wird in 30 mL verd. NaOH aufgenommen, worauf sofort das freie Diamin ausfällt. Man extrahiert die Suspension mit Dichlormethan (2 x 20 mL). Die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält das Bispiperidinisomer als weißen Feststoff.

Ausbeute: quantitativ

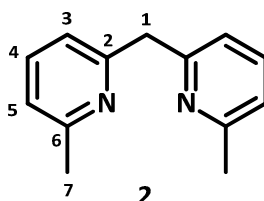
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): (Diastereomere) δ = 3.00 – 2.90 (m), 2.55 – 2.48 (m), 1.75 – 0.95 (m) ppm.

¹³C-NMR_{meso} (100 MHz, CDCl₃): (*meso*) δ = 55.3 (C-2), 46.9 (C-6), 44.9 (C-1), 33.6 (C-3), 26.6 (C-5), 24.8 (C-4) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): (Racemat) δ = 53.4 (C-2), 47.0 (C-6), 44.7 (C-1), 33.4 (C-3), 26.5 (C-5), 24.7 (C-4) ppm.

HRMS (ESI⁺): berechnet für C₁₁H₂₂N₂⁺ [M + H]⁺ 183.1856; gefunden 183.1854 m/z.

5.2.2 Darstellung von Bis(6-methylpiperidin-2-yl)methan



198.26 g/mol

Zu einer Lösung aus 5.36 g (50 mmol) 2,6 Lutidin in 25 mL abs. Diethylether wird unter Inertgasbedingungen bei -10 °C 34.5 mL *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 55 mmol, 1.1 eq.) langsam zugegeben. Man lässt auf rt erwärmen und 15 min rühren. Der Diethylether wird im Ölpumpenvakuum entfernt und eine Lösung aus 4.65 α -Picolin (50 mmol, 1 eq.) und 10.7 g 2.6 Lutidin (100 mmol, 2 eq.) zugegeben. Man erhitzt die Lösung 4 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird Wasser (50 mL) zu dem Reaktionsgemisch gegeben, mit DCM (2 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Aus dem braunen Rückstand wird nach fraktionierender Destillation im Ölpumpenvakuum ein gelbes Öl bei ca. 115 °C und einem Druck von 0,1 mbar erhalten.

Ausbeute: 2.9 g (14.8 mmol; 30 %)

Sdp: ca. 115 °C (0,1 mbar).

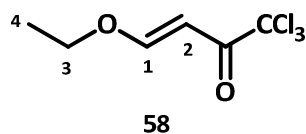
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 7.48 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, C-4), 6.89 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, C-5, C-3) 4.28 (s, 2H, C-1) 2.52 (s, 6H, C-7) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ = 158.9 (C-6), 157.9 (C-2), 136.8 (C-4), 120.9 und 120.5 (C-3, C-5), 47.2 (C-1), 24.3 (C-7) ppm.

HRMS (ESI⁺): berechnet für C₁₃H₁₅N₂⁺ [M + H]⁺ 199.1230; gefunden 199.1235 m/z; berechnet für C₁₃H₁₄NaN₂⁺ [M + Na]⁺ 221.1049; gefunden 221.1055 m/z; berechnet für C₂₆H₂₈NaN₂⁺ [2M + Na]⁺ 419.2206; gefunden 419.2199 m/z.

5.2.3 Darstellung Bis-Chinolin (BC)

5.2.3.1 Darstellung von 1,1,1-Trichlor-4-ethoxybut-3-en-2-on^[112]



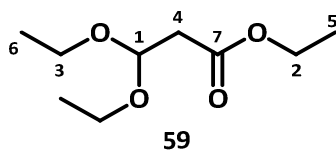
217.48 g/mol

Zu 37 g Trichloracetylchlorid (0.203 mol) wird unter Schutzgasbedingungen bei 0°C 30 g Ethylvinylether (0.416 mol, 2.05 eq.) getropft (1 h). Es wird über Nacht gerührt und auf rt aufwärmen gelassen. Der Rest des Ethylvinylethers wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Um die Eliminierung von HCl zu starten vermindert man den Druck (30 mbar !) und erhitzt das Ölbad auf 140 °C. Das während der Reaktion eliminierte HCl-Gas wird in einer Kühlfalle aufgefangen. Nach beendeter Reaktion (2 h) destilliert man den schwarzen Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonnen. Bei 118 °C und 15 mbar wird das Produkt als leicht gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 38.55 g (0.177 mol, 87 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.88 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H, H-1), 6.17 (d, *J* = 12.1, 1H, H-2), 4.12 (q, *J* = 7.1, 2H, H-3), 1.41 (t, *J* = 7.0, 3H, H-4) ppm.

GC_α-MS (EI, 70 eV): *t_R* 10.2 min, 153 m/z (Fragment).

5.2.3.2 Darstellung von Ethyl-(3,3diethoxypropionat)^[113]

190.24 g/mol

Zu einer Suspension von 15.2 g (0.11mol, 0.1 eq.) wasserfreiem K_2CO_3 in 250 mL abs. Ethanol wird unter Inertgasbedingungen bei 0 °C 239 g **58** (1.1 mol) getropft (1 h) und lässt unter Rühren über Nacht auf rt aufwärme. Man gibt 500 mL Pentan zu dem Reaktionsgemisch, filtriert und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Anschließende Destillation ergibt bei 10 mbar und 80 °C das Produkt als farblose Flüssigkeit.

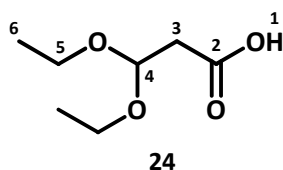
Ausbeute: 192 g (1.01 mol, 92 %).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.93 (t, J = 6.0 Hz, 1H, H-1), 4.14 (q, J = 7.1 Hz, 2H, H-2), 3.59 (m, 4H, H-3), 2.64 (d, J = 6.0 Hz, 2H, H-4), 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 3H, H-5) 1.18 (t, J = 7.1 Hz, 6H, H-6) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 170.1 (C-7), 99.8 (C-1), 62.0 (C-3), 60.6 (C-2), 40.1 (C-4), 15.3 (C-6), 14.3 (C-5) ppm.

GC_a-MS (EI, 70 eV): t_R 8.2 min, 161 m/z, (Fragment).

5.2.3.3 Darstellung von 3,3-Diethoxypropionsäure



162.18 g/mol

Zu 92 g **59** (484 mmol) wird 500 mL NaOH (10 %) gegeben und 2 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt, mit halbkonzentrierter HCl vorsichtig bis zu einem pH = 1 angesäuert und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der abgetrennten organischen Phase mit Na₂SO₄, kann man das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer als leicht gelbes Öl erhalten.

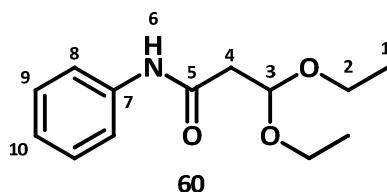
Ausbeute: 71.5 g (441 mmol, 91 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 9.93 (s, 1H, H-1), 4.94 (t, *J* = 5.8 Hz, 1H, H-3), 3.61 (m, 4H, H-5), 2.70 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, H-3), 1.19 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, H-6) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 175.7 (C-2), 99.4 (C-4), 62.6 (C-5), 39.8 (C-3), 15.2 (C-6) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): t_R 8.1 min, 133 m/z, (Fragment).

5.2.3.4 Darstellung von 3,3-Diethoxy-N-phenylpropanamid



237.29 g/mol

Zu einer Lösung von 71 g **24** (438 mmol, 1.2 eq.) und 34 g (365 mmol) Anilin in 500 mL Dichlormethan wird bei 0 °C langsam eine Lösung aus 4.5 g (36.5 mmol, 0.1 eq.) DMAP und 90 g (438 mmol, 1.2 eq.) DCC in 200 mL Dichlormethan gegeben. Man rührt noch 30 min. bei 0 °C. Nach Rühren über Nacht bei rt wird zu der Suspension 300 mL Diethylether gegeben und der Feststoff filtriert. Man rührt das Produkt kräftig mit 300 mL Pentan auf und gibt zum Herauslösen der Verunreinigungen wenig Dichlormethan (10 mL) zu. Nach Filtration kann das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

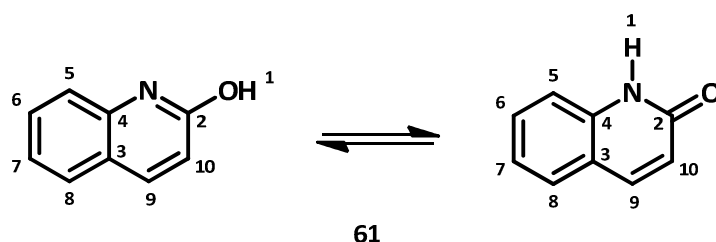
Ausbeute: 65 g (274 mmol, 75 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (s, 1H, H-6), 7.50 (d, 2H, H-8), 7.30 (t, J = 7.9 Hz, 2H, H-9), 7.08 (t, J = 7.3 Hz, 1H, H-10), 4.86 (t, J = 5.2 Hz, 1H, H-3), 3.67 (m, 4H, H-2), 2.72 (d, J = 5.2 Hz, 2H, H-4), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 6H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 167.6 (C-5), 138.1 (C-7), 129.1 (C-9), 124.2 (C-10), 119.8 (C-8), 100.2 (C-3), 62.9 (C-2), 43.1 (C-4), 15.4 (C-1) ppm.

GC_σ-MS (EI, 70 eV): t_R 14.5 min, 237 m/z.

5.2.3.5 Darstellung von 2-Chinolinon (2-Hydroxychinolin)



145.16 g/mol

Man löst 64 g **60** (270 mmol) in 300 mL konz. H_2SO_4 und lässt 3 h bei rt rühren. Anschließend wird die Lösung vorsichtig auf 1000 mL Eis gegossen und der entstandene Niederschlag mit einer Glasfritte filtriert. Man wäscht den Feststoff so lange mit Wasser, bis das Filtrat neutral ist. Das Filtrat wird 2 x mit DCM (je 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phase mit Na_2SO_4 entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und vereinigt die Feststoffe. Der beige Feststoff wird im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet.

Ausbeute: 30,1 g (207 mmol, 77 %).

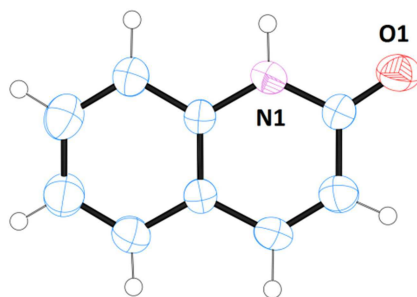
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 12.93 (s, 1H, H-1), 7.83 (d, J = 9.5 Hz, 1H, H-9), 7.52 (m, 3H, H-5, H-6, H-8), 7.22 (m, 1H, H-7), 6.74 (d, J = 9.5 Hz, 1H, H-10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 164.9 (C-2), 141.2 (C-4), 138.6 (C-9), 130.8 (C-6), 127.8 (C-8), 122.8 (C-5), 121.4 (C-7), 120.0 (C-3), 116.0 (C-10) ppm.

$\text{GC}_\alpha\text{-MS}$ (EI, 70 eV): t_R 13.5 min, 145 m/z.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3127 (w), 3093 (w), 3043 (w), 3014 (w), 2961 (w), 2934 (w), 2888 (w), 2848 (w), 1652 (s), 1600 (m), 1556 (m), 1501(w), 1469 (w), 1428 (s), 1397(w), 1350 (w), 1283 (w), 1263 (w), 1214 (w), 1136 (w), 1119(w), 1028 (w), 836 (m), 758 (m), 618 (w), 532 (w), 506 (w) cm^{-1} .

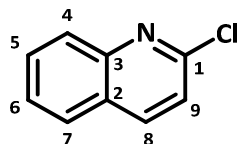
Kristallstruktur: (Daten siehe Anhang 7.9)



Raumgruppe: orthorhombisch, $P2_12_12_1$

R = 4.2 %

5.2.3.6 Darstellung von 2-Chlorchinolin



163.60 g/mol

Man erhitzt eine Lösung aus 29.5 g **61** (203 mmol) und 250 mL Phosphoroxychlorid 30 min unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird die Lösung langsam auf 1.5 L HCl-saures (pH = 1) Eiswasser gegossen. Man neutralisiert unter Eiskühlung mit NaOH-Lsg. bis das Produkt vollständig aus der Lösung ausfällt. Es wird mit Dichlormethan (4 x 200 mL) extrahiert und die abgetrennt organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration der Lösung über eine Glasfritte mit Kieselgel und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, erhält man das Produkt als beigen Feststoff.

Ausbeute: 30.3 g (185 mmol, 91 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (m, 2H, H-8, H-7), 7.74 (m, 2H, H-4, H-5), 7.54 (m, 1H, H-6), 7.34 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H-9) ppm.

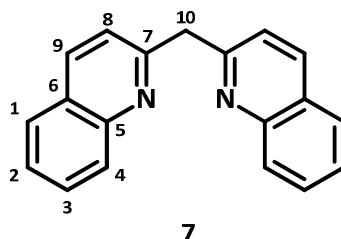
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 150.7 (C-1), 147.9 (C-3), 139.0 (C-8), 130.7 (C-5), 128.7 (C-7), 127.7 (C-4), 127.1 (C-6), 126.9 (C-2), 122.4 (C-9) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): t_R 11.2 min, 163 m/z.

Schmelzpunkt: 32 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3097 (w), 3056 (w), 1618 (m), 1586 (m), 1564 (m), 1497 (s), 1455 (w), 1421 (m), 1336 (w), 1294 (m), 1136 (s), 1096 (s), 941 (m), 851 (m), 816 (s), 779 (m), 753 (m), 743 (m), 633 (w), 597 (m), 477 (m), 435 (w) cm⁻¹.

5.2.3.7 Darstellung von Di(chinolin-2-yl)methan (Bis-Chinolin, BC)



270.33 g/mol

Man löst 250 mg 2-Chlorchinolin (1.53 mmol) in 438 mg Chinaldin (3.06 mmol, 2 eq.) und gibt 1-2 Tropfen etherische HCl hinzu, worauf ein Niederschlag entsteht. Die Suspension wird in einer Synthesemikrowelle (offenes System, Schlenkrohr mit Rückflusskühler) 10 min lang bei 235 °C gerührt. Der erhaltene dunkelrote Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und mit verd. NaOH-Lsg. ausgeschüttelt, worauf sich die organische Phase von rot nach orange färbt. Man versetzt die organische Phase mit methanolischer CoCl_2 -Lsg. (ca. 1.2 eq), worauf das Bis-Chinolin als schwerlöslicher Cobaltkomplex ausfällt. Nach kurzem Rühren wird filtriert und der Komplex mit Dichlormethan (10 mL) und Aceton (10 mL) gewaschen. Man suspendiert den Komplex in 25 mL Dichlormethan und schüttelt mit Ammoniak-Lsg. aus. Die abgetrennte organische Phase wird mit NaSO_4 getrocknet und eingeeengt, bis ein öliger Rückstand übrig bleibt. Man erhält das Produkt als orangeroten Feststoff nach Entfernung übrig gebliebener Reste des Chinaldin im Ölpumpenvakuum ($< 2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar) unter leichter Erwärmung.

Ausbeute: 294 mg (1.01 mmol, 71 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.11 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-9), 8.03 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-1), 7.73 (m, 4H, H-3, H-4), 7.50 (m, 2H, H-2), 7.41 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H-8), 4.73 (s, 2H, H-10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 159.5 (C-7), 147.9 (C-5), 136.5 (C-9), 129.5 (C-3), 129.0 (C-4), 127.5 (C-1), 126.9 (C-6), 126.1 (C-2), 121.9 (C-8), 49.1 (C-10) ppm.

$\text{GC}_b\text{-MS}$ (EI, 70 eV): t_R 16.8 min, 269 m/z.

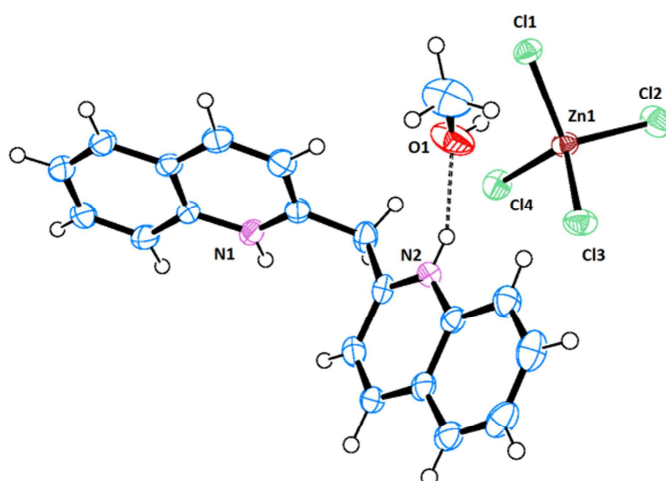
HRMS (ESI+): berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2^+ [\text{M} + \text{H}]^+$ 271.1230; gefunden 271.1227 m/z.

Schmelzpunkt: 101-102 °C.

CHN-Analyse: (C₁₉H₁₄N₂): berechnet C 84.42, H 5.22, N 10.36,
 gefunden C 84.76, H 5.23, N 10.38.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 (m), 3039 (m), 2923 (w), 1618 (m), 1594 (s), 1562 (m), 1503 (s), 1424 (s), 1375 (w), 1329 (w), 1314 (m), 1199 (w), 1187 (w), 1139 (m), 1112 (w), 1018 (w), 939 (w), 842 (m), 832 (m), 823 (s), 815 (m), 786 (s), 773 (s), 762 (s), 749 (s), 617 (m), 478 (w) cm⁻¹.

Kristallstruktur H₂BC[ZnCl₄] (Daten siehe Anhang 7.3):

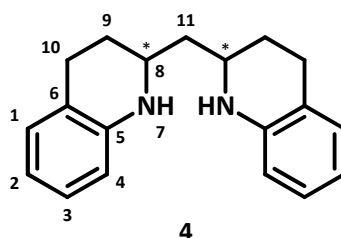


Raumgruppe: monoklin, P2₁/n

R = 3.8 %

5.2.4 Darstellung BTHC und Derivate

5.2.4.1 Darstellung von Bis(1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan (BTHC) – Diastereomere



278.39 g/mol

Zu einer Lösung aus 500 mg **7** (1.85 mmol) in 11.25 mL Methanol/Eisessig (1:8) wird bei 15 °C 600 mg NaBH₃CN zugegeben. Man hält die Temperatur zwischen 13 und 17 °C und gibt noch zweimal nach je 1.5 h je 300 mg NaBH₃CN zu. Nach beendeter Reaktion (4 – 5 h) wird mit NaOH-Lsg. (10 %ig) aufgearbeitet und mit Dichlormethan extrahiert. Man trocknet die organische Phase mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird als leicht gelblicher Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : TBME = 1 : 1 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: 370 mg (1.33 mmol, 72 %) – als 1:1 Gemisch der Diastereomere.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): (Diastereomere) δ = 7.01 (t, J = 7.1 Hz, 4H, H-1, H-3), 6.67 (t, J = 7.4 Hz, 2H, H-2), 6.52 (d, J = 8.14 Hz, 2H, H-4), 4.01 (s, 2H, H-7), 3.63-3.44 (m, 2H, H-8), 2.98-2.70 (m, 4H, H-10), 2.13-1.91 (m, 2H, H-11), 1.84-1.64 (m, 4H, H-9) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): (Racemat) δ = 144.5 (C-5), 129.5 (C-3), 126.9 (C-1), 121.5 (C-6), 117.6 (C-2), 114.7 (C-4), 48.8 (C-8), 42.5 (C-11), 28.7 (C-9), 26.6 (C-10) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): (Meso) δ = 144.3 (C-5), 129.5 (C-3), 126.9 (C-1), 121.4 (C-6), 117.5 (C-2), 114.6 (C-4), 49.1 (C-8), 43.6 (C-11), 28.5 (C-9), 26.2 (C-10) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 19.1 min; 278 m/z.

HRMS (ESI+): berechnet für C₁₉H₂₃N₂⁺ [M + H]⁺ 279.1856; gefunden 279.1855 m/z.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3380 (s), 3369 (s), 2945 (m), 2917 (s), 2837 (m), 1605 (s), 1582 (s), 1488 (s), 1431 (m), 1378 (m), 1354 (s), 1313 (s), 1286 (m), 1275 (s), 1254 (s), 1179 (m), 1125 (m), 1103 (m), 1033 (w), 1003 (w), 989 (w), 933 (w), 744 (s), 714 (m) cm^{-1} .

HPLC: (Chiralpak IC) LM: 98.5 % *n*-Hexan, 1.38 % *i*-PrOH, 0.12 % BuNH₂

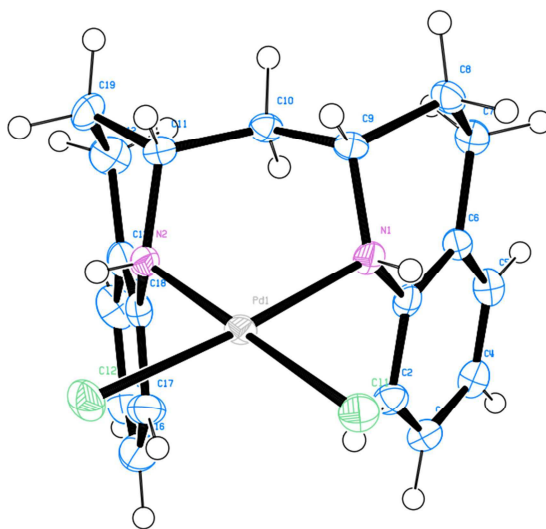
BTHC_{RR}: t_R 5.0 min,

BTHC_{SS}: t_R 6.0 min,

BTHC_{RS}: t_R 7.1 min.

CHN-Analyse: (C ₁₉ H ₂₂ N ₂):	berechnet	C 81.97,	H 7.97,	N 10.06,
	gefunden	C 80.66,	H 7.82,	N 9.87.

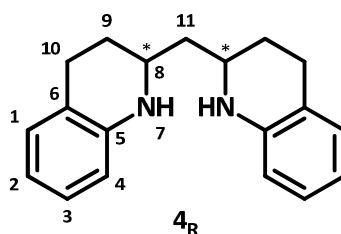
Kristallstruktur [Pd(BTHC_{meso})]Cl₂: (Daten siehe Anhang 7.20)



Raumgruppe: triklin, P-1

R = 4.0 %

5.2.4.2 Asymmetrische Darstellung von Bis(1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan (BTHC) – (R)-Enantiomer



278.39 g/mol

In einer Glovebox wird 3.4 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.005 mmol) mit 6.4 mg (R)-MeO-Biphep (0.011 mmol) in 5 mL Toluol gelöst und ca. 30 min gerührt. Man gibt die Mischung in einen Autoklav in welchen 270 mg BC (1.0 mmol) mit 12.7 mg I_2 (0.05 mmol) vorgelegt wurden. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur unter einem Wasserstoffdruck von ca. 50 bar 15 – 18 h gerührt. Nach beendeter Reaktion gibt man 20 mL Dichlormethan zu der Lösung und rührt 15 min mit 5 mL gesättigter NaHCO_3 -Lsg. auf. Anschließend wäscht man die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 15 mL), trocknet die vereinigten organischen Phasen mit NaSO_4 und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird als leicht gelblicher Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO_2 , Pentan : TBME = 10 : 1 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: 156 mg (0.56 mmol, 56 %)

Stereoisomerenverhältnisse:

ee: 98 % BTHC_{RR} ,

de: 58 % BTHC_{Rac} .

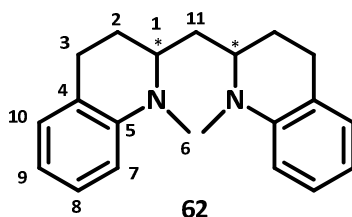
Optische Rotationsdispersion: BTHC_{RR}

	berechnet:	gemessen:
Wellenlänge	$[\alpha]_{\lambda}^T$	$[\alpha]_{\lambda}^T$
633	39.0	+ 72.5
589	44.6	+ 86.5
578	46.7	+ 89.9
546	51.1	+ 102.5

¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃): (Racemat) δ = 144.5 (C-5), 129.5 (C-3), 126.9 (C-1), 121.5 (C-6), 117.6 (C-2), 114.7 (C-4), 48.8 (C-8), 42.5 (C-11), 28.7 (C-9), 26.6 (C-10) ppm.

Analytik (Rest): Siehe 5.2.4.1

5.2.4.3 Darstellung von Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan



306.44 g/mol

Man suspendiert 20 mg NaH (0.83 mmol, 2.4 eq.) in 2 – 3 mL trockenem THF und gibt diese Suspension zu einer Lösung aus 100 mg BTHC (0.36 mmol) in 5 mL THF und lässt 2 h rühren. Man gibt 120 mg Methyljodid (55 μ L, 0.85 mmol, 2.4 eq.) zu und lässt weitere 4 h rühren. Man gibt 50 mL Wasser zu dem Reaktionsgemisch, extrahiert mit DCM (25 mL), trocknet mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : TBME = 1 : 1 (v:v)) wird das Produkt als gelblicher Feststoff erhalten.

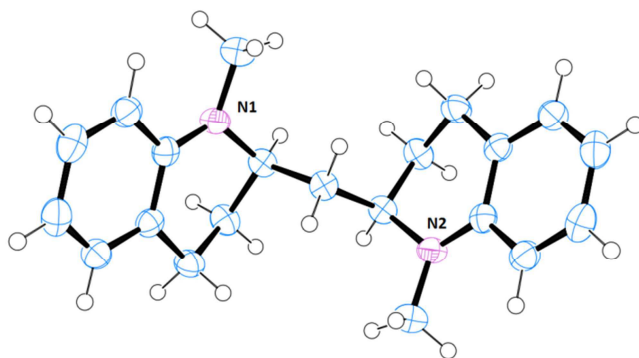
Ausbeute: 49 mg (0.16 mmol, 44 %) – als 1:1 Gemisch der Diastereomere.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): (Diastereomere) δ = 7.12 (dd, J = 7.6 Hz, J = 12.0 Hz, 2H, H-8), 7.03 (m, 2H, H-10), 6.65 (t, J = 7.3 Hz, 2H, H-9), 6.57 (m, 2H, H-7), 3.42 (m, 2H, H-1), 3.00 – 2.71 (m, 4H, H-3), 2.93 (d, J = 9.3 Hz, 6H, H-6), 2.07 – 1.73 (m, 6H, H-2 und H-11) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): (Diastereomere) δ = 145.3 und 145.1 (C-5), 128.9 (C-8), 127.4 und 127.2 (C-10), 121.7 und 121.4 (C-4), 115.8 (C-9), 111.3 und 111.0 (C-7), 56.6 und 55.4 (C-1), 39.0 und 37.9 (C-6), 34.9 und 29.6 (C-11), 25.6 und 23.9 (C-2), 23.6 und 23.5 (C-3) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 19 - 20 min, zwei Peaks (Diastereomere); 306 m/z.

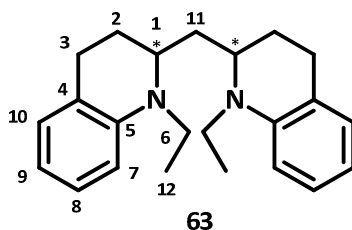
HRMS (ESI⁺): berechnet für C₂₁H₂₇N₂⁺ [M + H]⁺ 307.2169; gefunden 307.2174 m/z.

Kristallstruktur: (R)-Isomer (Daten siehe Anhang 7.14)

Raumgruppe: orthorhombisch, *Iba*2

R = 3.9 %

5.2.4.4 Darstellung von Bis(1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan



334.50 g/mol

200 mg Bis-Chinolin (0.74 mmol) werden in 5 mL Eisessig bei rt gelöst. Man gibt 400 mg NaBH₄ (10.6 mmol) in 4 Portionen innerhalb von ca. 4 h zu der Lösung und lässt noch eine weitere Stunde rühren. Nach beendeter Reaktion (5 – 6 h) wird mit NaOH-Lsg. (10 %ig) aufgearbeitet und mit Dichlormethan (100 mL) extrahiert. Man trocknet die organische Phase mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Leichter flüchtige Nebenprodukte werden im Feinvakuum mittels Ölpumpe entfernt. Das Produkt wird als leicht gelber Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : TBME = 9 : 1 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: 145 mg (0.43 mmol, 59 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): (Diastereomere) δ = 7.08 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H-8), 7.01 (d, J = 7.3 Hz, 2H, H-10), 6.61 (m, 4H, H-9 und H-7), 3.44 (m, 4H, H-6), 3.13 (m, 2H, H-1), 2.80 (m, 4H, H-3) 1.84 (m, 6H, H-2 und H-11), 1.16 (m, 6H, H-12) ppm.

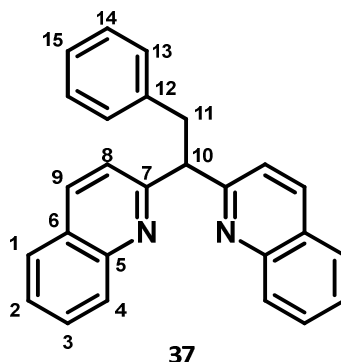
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): (Diastereomere) δ = 144.1 und 143.9 (C-5), 129.3 und 129.2 (C-8), 127.3 und 127.1 (C-10), 121.9 und 121.2 (C-4), 115.4 und 115.0 (C-9), 112.1 und 110.9 (C-7), 53.8 und 53.3 (C-1), 45.6 und 44.4 (C-6), 37.1 und 33.5 (C-11), 25.5 und 23.9 (C-2), 23.8 und 23.7 (C-3), 12.8 und 12.7 (C-12) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 19.0 und 19.7 min, zwei Peaks (Diastereomere); 334 m/z.

HRMS (ESI⁺): berechnet für C₂₃H₂₄N₂⁺ [M + H]⁺ 335.2482; gefunden 335.2486 m/z;
berechnet für C₂₃H₂₃N₂Na⁺ [M + Na]⁺ 357.2301; gefunden 357.2303 m/z.

5.2.5 Darstellung Brückensubstituierte Bis-Chinoline

5.2.5.1 Darstellung von Benzyl-Bis-Chinolin (BnBC) – 2,2'-(2-Phenylethan-1,1-diyl)dichinolin



360.45 g/mol

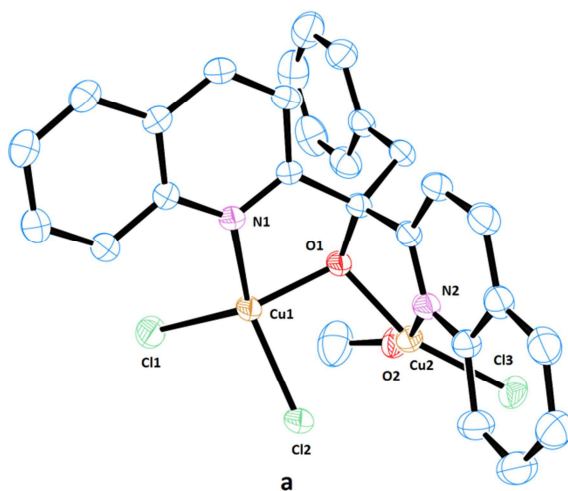
Zu einer Lösung aus 400 mg Bis-Chinolin (1.48 mmol) in 10 mL THF wird bei -78 °C unter Inertgasbedingungen 1 mL *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.1 eq.) zugegeben und 30 min gerührt. Man lässt ohne Kühlbad kurz auf -10 °C aufwärmen, kühlt anschließend wieder auf -78°C ab und gibt 305 mg Benzylbromid (1.78 mmol, 1.2 eq.) zu. Es wird über Nacht rühren und auftauen gelassen. Man gibt 50 mL Wasser zu dem Reaktionsgemisch, extrahiert mit DCM (50 mL), trocknet die org. Phase mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : TBME = 2 : 1 (v:v)) wird das Produkt als wachsartiger, hellroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 400 mg (1.11 mmol, 75 %).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 8.04 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H-9), 7.86 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-1), 7.58 (m, 4H, H-3, H-4), 7.38 (m, 4H, H-2, H-14), 7.14 (m, 2H, H-8), 7.00 (m, 3H, H-13, H-15), 4.92 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H-10), 3.75 (d, J = 7.6 Hz, 2H, H-11) ppm.

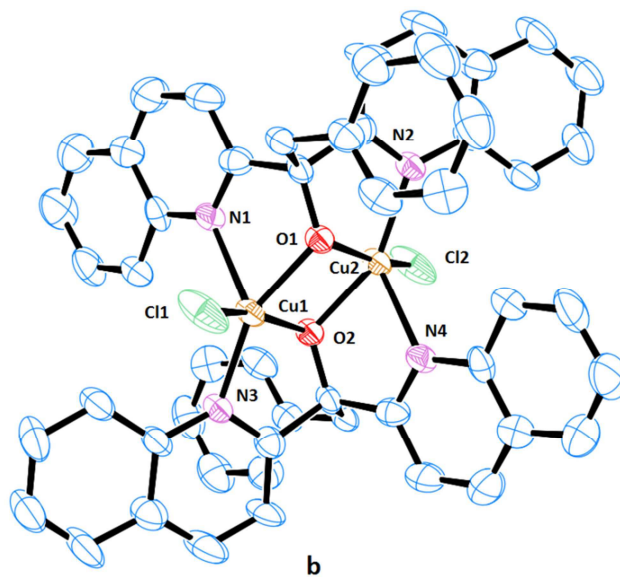
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 162.2 (C-7), 147.9 (C-5), 140.4 (C-9), 136.3 (C-12), 129.44 u. 129.40 u. 129.35 (C-3, C-4, C-14), 128.2 u. 127.6 u. 127.2 (C-1, C-6, C-13) 126.1 u. 125.9 (C-2, C-13), 121.9 (C-8), 59.2 (C-10), 40.2 (C-11) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 36 – 37 min, 360 m/z.

Kristallstruktur: 37a (Daten siehe Anhang 7.4)

Raumgruppe: triklin, P-1

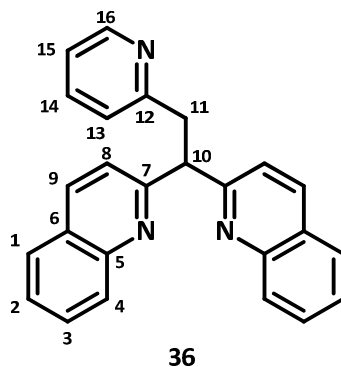
R = 4.1 %

Kristallstruktur: 37b (Daten siehe Anhang 7.17)

Raumgruppe: trigonal, R-3 :H

R = 8.4 %

5.2.5.2 Darstellung von Picolyl(Bis-Chinolin) (PicBC) – 2,2'-(2-(Pyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl)dichinolin



361.44 g/mol

Vorbereitung der α -Picolylbromid-Lsg.: 1 g (5 mmol, 3 eq.) α -Picolylbromid Hydrobromid wird in abs. THF mit 180 mg NaH (7.5 mmol, 4.5 eq.) suspendiert und über Nacht rühren gelassen.

Zu einer Lösung aus 360 mg Bis-Chinolin (1.33 mmol) in 10 mL THF wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Inertgasbedingungen 0.92 mL *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.1 eq.) zugegeben und 30 min gerührt. Man lässt ohne Kühlbad kurz auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufwärmen, kühlt anschließend wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab und gibt die vorbereitete α -Picolylbromid-Lsg. ohne Feststoff zu. Es wird über Nacht rühren und auftauen gelassen. Man gibt 50 mL Wasser zu dem Reaktionsgemisch, extrahiert mit DCM (100 mL), trocknet die org. Phase mit Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Nach flashchromatografischer Isolation (SiO_2 , Pentan : TBME = 1 : 5 (v:v)) wird das Produkt als wachsartiger, hellroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 308 mg (0.85 mmol, 64 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.46 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H-16), 8.11 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H-9), 7.94 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-1) 7.65 (m, 4H, H-3, H-4), 7.52 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-2) 7.43 (m, 2H, H-8), 7.33 (m, 1H, H-15), 7.13 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-12) 5.36 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H-10) 4.05 (d, J = 7.7 Hz, 2H, H-11) ppm.

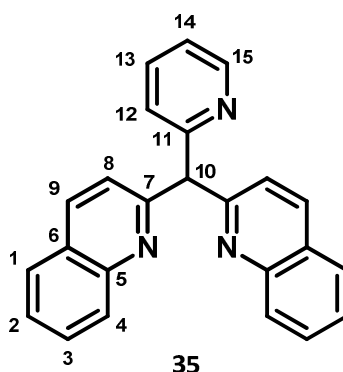
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 162.0 u. 161.1 (C-7, C-12) 149.2 (C-5), 147.9 (C-16), 136.2 u. 135.9 (C-9, C-14), 129.4 u. 129.2 (C-3, C-4), 127.5 u. 127.0 u. 126.0 (C-1, C-2, C-6), 123.8 (C-13), 121.8 (C-8) 121.0 (C-15), 56.8 (C-10), 42.0 (C-11) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 37 – 39 min, 361 m/z.

HRMS (ESI+): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_3^+$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 362.1652; gefunden 362.1652 m/z;
berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Na}^+$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 384.1471; gefunden 384.1471 m/z.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 3007 (w), 2926 (w), 1668 (vw), 1617 (m), 1595 (s), 1566 (m), 1501 (s), 1473 (m), 1425 (s), 1374 (w), 1307 (m), 1217 (w), 1140 (w), 1115 (w), 1016 (w), 995 (w), 939 (w), 839 (m), 826 (m), 799 (m), 778 (m), 754 (s), 623 (w), 478 (w) cm^{-1} .

5.2.5.3 Darstellung von Pyridyl(Bis-Chinolin) (PyBC) – 2,2'-(Pyridin-2-ylmethylen)dichinolin



347.41 g/mol

Man löst 250 mg Bis-Chinolin (0.925 mmol) in 500 mg 2-Brompyridin (3.16 mmol, 3.4 eq.) und gibt 1-2 Tropfen etherische HCl hinzu, worauf ein Niederschlag entsteht. Die Suspension wird in einer Synthesemikrowelle (offenes System, Schlenkrohr mit Rückflusskühler) 10 min lang bei 215 °C gerührt. Der erhaltene dunkelrote Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und mit verd. NaOH-Lsg. ausgeschüttelt, worauf sich die organische Phase von rot nach orange färbt. Man extrahiert mit DCM (2 x 50 mL), trocknet die vereinigten org. Phase mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : TBME = 1 : 10 (v:v)) wird das Produkt als orangeroter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 116 mg (0.48 mmol, 52 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.60 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H-15), 8.07 (m, 4H, H-9, H-1), 7.77 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H-4), 7.64 (m, 5H, H-2, H-3, H-13), 7.46 (m, 3H, H-8, H-14), 7.15 (m, 1H, H-12), 6.39 (s, 1H, H-10) ppm.

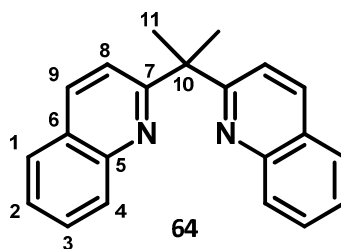
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.2 u. 161.1 (C-7, C-11) 149.6 (C-5), 148.0 (C-15), 136.6 u. 136.2 (C-9, C-13), 129.6 u. 129.3 (C-3, C-4), 127.6 u. 127.2 (C-1, C-2), 126.3 (C-6), 124.5 (C-12), 122.7 (C-8) 121.9 (C-14), 65.6 (C-10) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 36 – 38 min, 347 m/z.

HRMS (ESI+): berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3^+ [\text{M} + \text{H}]^+$ 348.1495; gefunden 348.1502 m/z;
berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{Na}^+ [2\text{M} + \text{Na}]^+$ 717.2737; gefunden 717.2735 m/z.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 3005 (vw), 2916 (vw), 1617 (m), 1586 (s), 1561 (m), 1503 (s), 1464 (m),
1432 (m), 1426 (s), 1375 (w), 1362 (w), 1321 (w), 1307 (m), 1218 (w), 1138 (w), 1118 (w),
996 (w), 927 (w), 835 (m), 823 (m), 802 (m), 781 (m), 756 (s), 616 (m) cm^{-1} .

5.2.5.4 Darstellung von Dimethyl(Bis-Chinolin) (DMBC) – 2,2'-(propan-2,2-diyl)dichinolin



298.38 g/mol

Zu einer Lösung aus 300 mg Bis-Chinolin (1.11 mmol) in 10 mL THF wird bei -78°C unter Inertgasbedingungen 0.7 mL *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.1 eq.) zugegeben und 30 min gerührt. Man lässt ohne Kühlbad kurz auf -10°C aufwärmen, kühlt anschließend wieder auf -78°C ab und gibt 189 mg Methyljodid (1.33 mmol, 1.2 eq.) hinzu. Es wird über Nacht rühren und auftauen gelassen. Man entfernt das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand unter Inertgasbedingungen wieder in THF auf. Für die zweite Methylsubstitution wird die Prozedur analog wiederholt. Anschließend gibt man 50 mL Wasser zu dem Reaktionsgemisch, extrahiert mit DCM (2 x 50 mL), trocknet die vereinigten org. Phase mit Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Nach flashchromatografischer Isolation (SiO_2 , Pentan : TBME = 1 : 1 (v:v)) wird das Produkt als gelboranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 221 mg (0.74 mmol, 67 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ = 8.16 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-9,), 8.93 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H-1), 7.73 (m, 4H, H-3, H-4), 7.51 (m, 2H, H-2), 7.16 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H-8), 2.02 (s, 6H, H-11) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 167.3 (C-7), 147.5 (C-5), 135.9 (C-9), 129.7 (C-3), 129.2 (C-4), 127.5 (C-1), 126.8 (C-6), 126.1 (C-2), 121.0 (C-8), 50.0 (C-10), 28.1 (C-11) ppm.

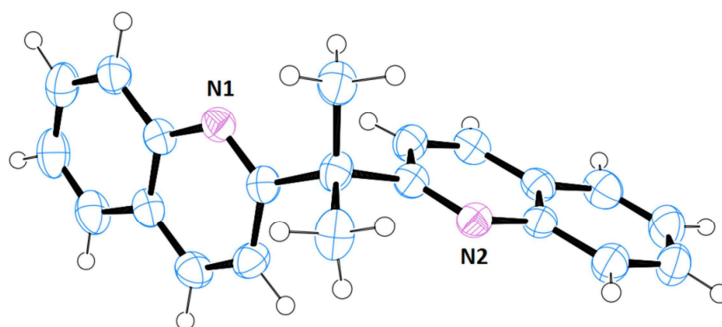
$\text{GC}_b\text{-MS}$ (EI, 70 eV): t_R 16.7 min, 298 m/z.

HRMS (ESI+): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2^+$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 299.1543; gefunden 299.1550 m/z.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3061 (vw), 2978 (vw), 2927 (vw), 2253 (w), 1618 (w), 1600 (w), 1561 (vw), 1502 (w), 1424 (w), 1384 (vw), 1303 (vw), 1128 (vw), 1087 (w), 908 (s), 830 (w), 733 (s), 651 (m), 479 (vw) cm^{-1} .

CHN-Analyse: ($\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$):	berechnet	C 84.53,	H 6.08,	N 9.39,
	gefunden	C 83.19,	H 6.26,	N 8.89.

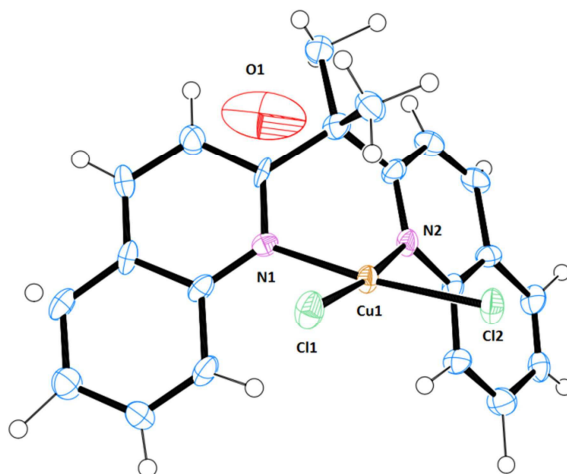
Kristallstruktur: DMBC (Daten siehe Anhang 7.6)



Raumgruppe: monoklin, $P2_1$

R = 5.1 %

Kristallstruktur: $[\text{Cu}(\text{DMBC})\text{Cl}_2] \times \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$ (Daten siehe Anhang 7.7)

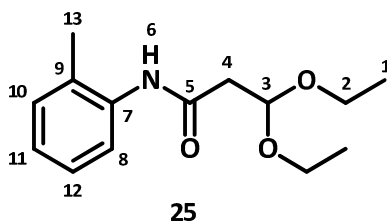


Raumgruppe: orthorombisch, $Pna\ 2_1$

R = 2.9 %

5.2.6 Darstellung von Bis(8-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan

5.2.6.1 Darstellung von 3,3-Diethoxy-*N*-(*o*-tolyl)propanamid



251.32 g/mol

Zu einer Lösung von 19 g **24** (117 mmol, 1.2 eq.) und 10.46 g (98 mmol) *o*-Toluidin in 100 mL Dichlormethan wird bei 0 °C langsam eine Lösung aus 1.2 g (9.8 mmol, 0.1 eq.) DMAP und 24.2 g (117 mmol, 1.2 eq.) DCC in 50 mL Dichlormethan gegeben. Man rührt noch 30 min. bei 0 °C. Nach Rühren über Nacht bei rt wird zu der Suspension 75 mL Diethylether gegeben und der Feststoff filtriert. Man rührt das Produkt kräftig mit 75 Pentan auf und gibt zum Herauslösen der Verunreinigungen wenig Dichlormethan (2 - 3 mL) zu. Nach Filtration kann das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

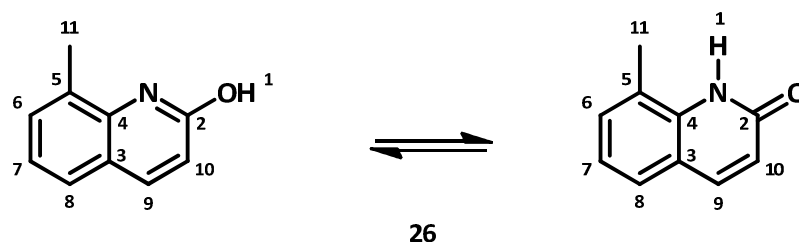
Ausbeute: 16.3 g (64.9 mmol, 66 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.16 (s, 1H, H-6), 7.92 (d, 1H, H-8), 7.19 (m, 2H, H-10 und H-12), 7.04 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H-11), 4.86 (t, J = 4.8 Hz, 1H, H-3), 3.68 (m, 4H, H-2), 2.77 (d, J = 4.8 Hz, 2H, H-4), 2.27 (s, 3H, H-13), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 6H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 167.5 (C-5), 136.2 (C-7), 130.4 (C-9), 128.4 (C-10), 126.8 (C-11), 124.8 (C-12), 122.6 (C-8), 100.1 (C-3), 62.9 (C-2), 43.0 (C-4), 18.0 (C-13), 15.4 (C-1) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 10.3 min, 251 m/z.

5.2.6.2 Darstellung von 8-Methylchinolin-2-on



159.18 g/mol

Man löst 16.3 g **25** (64.9 mmol) in 100 mL H_2SO_4 und lässt 3 h bei rt rühren. Anschließend wird die Lösung vorsichtig auf 500 mL Eis gegossen und der entstandene Niederschlag filtriert. Man wäscht den Feststoff so lange mit Wasser, bis das Filtrat neutral ist. Das Filtrat wird 2 x mit DCM (je 100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Na_2SO_4 , entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und vereinigt die Feststoffe. Der beige Feststoff wird im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet.

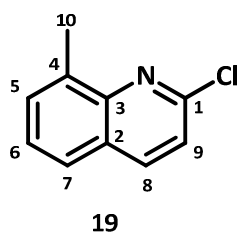
Ausbeute: 8.1 g (50.9 mmol, 78 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.57 (s, 1H, H-1), 7.77 (d, J = 9.5 Hz, 1H, H-9), 7.42 (d, J = 7.8 Hz, H-8), 7.35 (d, J = 7.3 Hz, 1H, H-6), 7.35 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H-7), 6.66 (d, J = 9.5 Hz, 1H, H-10), 2.49 (s, 1H, H-11) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 163.3 (C-2), 141.5 (C-4), 136.9 (C-9), 131.9 (C-5), 126.3 (C-6), 123.1 (C-8), 122.4 (C-7), 121.5 (C-3), 119.8 (C-10), 16.8 (C-11) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 9.1 min, 159 m/z.

5.2.6.3 Darstellung von 2-Chlor-8-methylchinolin



177.63 g/mol

Man erhitzt eine Lösung aus 8.1 g **26** (50.9 mmol) und 42 mL Phosphoroxychlorid 30 min unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird die Lösung langsam auf 0.5 L HCl-saures (pH = 1) Eiswasser gegossen. Man neutralisiert unter Eiskühlung mit NaOH-Lsg. bis das Produkt vollständig aus der Lösung ausfällt. Es wird mit Dichlormethan (4 x 50 mL) extrahiert und die abgetrennt organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration der Lösung über eine Glasfritte mit Kieselgel und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, erhält man das Produkt als beigen Feststoff.

Ausbeute: 8.5 g (47.9 mmol, 94 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-8), 7.64 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-7), 7.58 (d, J = 7.0 Hz, 1H, H-5), 7.44 (m, 1H, H-6), 7.36 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-9), 2.77 (s, 3H, H-10) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 149.8 (C-3), 147.2 (C-1), 139.2 (C-8), 136.8 (C-4), 130.8 (C-5), 127.00, 126.8, 125.6 (C-7, C-6 u. C-2), 122.2 (C-9), 18.0 (C-10) ppm.

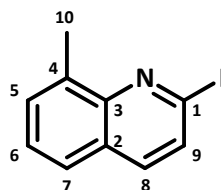
GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 7.0 min, 177 m/z.

HRMS (EI): berechnet für C₁₀H₈ClN 177.0345; gefunden 177.0341 m/z.

CHN-Analyse: (C ₁₀ H ₈ ClN ₂):	berechnet	C 67.62,	H 4.54,	N 7.89,
	gefunden	C 67.85,	H 4.53,	N 7.70.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2952 (w), 2917 (w), 1613 (w), 1576 (m), 1574 (s), 1492 (m), 1463 (m), 1416 (s), 1377 (m), 1321 (w), 1320 (w), 1297 (m), 1173 (w), 1139 (m), 1118 (vs), 1063 (m), 1036 (w), 974 (w), 879 (s), 836 (m), 825 (s), 784 (s), 764 (s), 703 (w), 628 (m), 475 (w) cm^{-1} .

5.2.6.4 Darstellung von 2-Iod-8-methylchinolin



269.08 g/mol

Zu einer Lösung aus 1.5 g 2-Chlor-8-methylchinolin (8.44 mmol) in 25 mL 1,4-Dioxan werden 4.5 g NaI (30 mmol, ca. 3 - 4 eq.) suspendiert. Man gibt einige Tropfen HI dazu und rührt 8 – 10 h unter Rückfluss. Nach beendeter Reaktion wird filtriert und der Feststoff mit wenig 1,4 Dioxan gewaschen. Man nimmt den Feststoff in verd. NaOH (20 mL) auf und extrahiert mit DCM (2 x 20 mL). Nach Trocknen der abgetrennten organischen Phase mit Na₂SO₄, und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.2 g (4.46 mmol, 52 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (s, 2H, H-8 und H-9), 7.60 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-7), 7.55 (d, J = 7.0 Hz, 1H, H-5), 7.44 (m, 1H, H-6), 2.76 (s, 3H, H-10) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 149.0 (C-3), 137.4 (C-8), 137.1 (C-4), 131.9 (C-1), 130.4 (C-5), 127.3, 127.1, 125.8 (C-7 u. C-6 u. C-2), 118.2 (C-9), 18.0 (C-10) ppm.

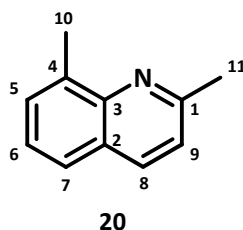
GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 8.7 min, 269 m/z.

HRMS (EI): berechnet für C₁₀H₈IN 268.9701; gefunden 268.9693 m/z.

CHN-Analyse: (C ₁₀ H ₈ N ₂):	berechnet	C 44.64,	H 3.00,	N 5.21,
	gefunden	C 44.47,	H 3.02,	N 4.92.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964 (w), 2947 (w), 2911 (w), 1609 (w), 1582 (m), 1568 (s), 1560 (s), 1485 (m), 1456 (w), 1448 (w), 1413 (s), 1378 (m), 1317 (m), 1288 (m), 1165 (w), 1137 (m), 1096 (vs), 1074 (m), 1062 (m), 971 (w), 869 (s), 826 (s), 782 (m), 761 (s), 695 (w), 596 (w) cm⁻¹.

5.2.6.5 Darstellung von 2-8-Dimethylchinolin



157.21 g/mol

Man erhitzt eine Lösung aus 38 g *o*-Toluidin (354.6 mmol), 77.5 g Ethylvinylether (1.07 mol, 3 eq.), 3 g PdCl₂ und 20 mg Pd/C in 375 mL Acetonitril 8 h unter Rückfluss. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum (ca. 1×10^{-2} mbar, Sdp. ca. 60 °C) fraktionierend destilliert (Vigreux-Kolonnen). Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 32,2 g (206 mmol, 58 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H-8), 7.61 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-7), 7.53 (d, J = 7.0 Hz, 1H, H-5), 7.37 (m, 1H, H-6), 7.27 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H-9), 2.82 (s, 3H, H-10), 2.77 (s, 3H, H-11) ppm.

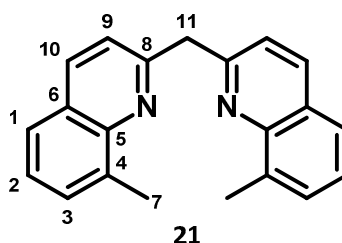
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 158.0 (C-1), 147.1 (C-3), 136.6 (C-4), 136.4 (C-8), 129.6, 126.5, 125.6, 125.4 (C-5, C-7, C-6 u. C-2), 121.8 (C-9), 25.8 (C-10), 18.0 (C-11) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 5.9 min, 157 m/z.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3045 (m), 2954 (m), 2920 (m), 1615 (m), 1605 (m), 1572 (m), 1502 (s), 1472 (w), 1426 (m), 1373 (m), 1323 (w), 1313 (m), 1228 (w), 1209 (w), 1164 (w), 1137 (w), 1037 (w), 972 (w), 831 (s), 792 (s), 761 (s), 544 (w) cm⁻¹.

HRMS (EI): berechnet für C₁₁H₁₁N 157.0891; gefunden 157.0889 m/z.

5.2.6.6 Darstellung von Bis(8-methylchinolin-2-yl)methan (Bis-8-methylchinolin, B8MC)



298.38 g/mol

Man löst 250 mg 2-Iod-8-methylchinolin (0.93 mmol) in 438 mg 2,8-Dimethylchinolin (2.79 mmol, 3 eq.) und gibt 1-2 Tropfen etherische HCl hinzu, worauf ein Niederschlag entsteht. Die Suspension wird in einer Synthesemikrowelle (offenes System, Schlenkrohr mit Rückflusskühler) 3 – 5 min lang bei 230 °C gerührt. Der erhaltene dunkelrote Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und mit verd. NaOH-Lsg. ausgeschüttelt, worauf sich die organische Phase von rot nach orange färbt. Man entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und gewinnt mittels Kugelrohrdestillation das restliche 2,8-Dimethylchinolin (mehrere Ansätze vereinigt) wieder. Das Produkt wird als gelboranger Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO_2 , Pentan : TBME = 10 : 1 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: 165 mg (0.55 mmol, 59 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.00 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H-10), 7.61 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H-1), 7.55 (d, J = 6.9 Hz, 2H, H-3), 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H-1), 7.38 (t, J = 7.6 Hz, 2H, H-1), 4.76 (s, 2H, H-11), 2.86 (s, 6H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 158.8 (C-8), 147.1 (C-5), 137.2 (C-4), 136.5 (C-10), 129.5, 126.9, 125.8, 125.6 (C-3, C-1, C-2 u. C-6), 121.9 (C-9), 49.5 (C-7), 18.1 (C-11) ppm.

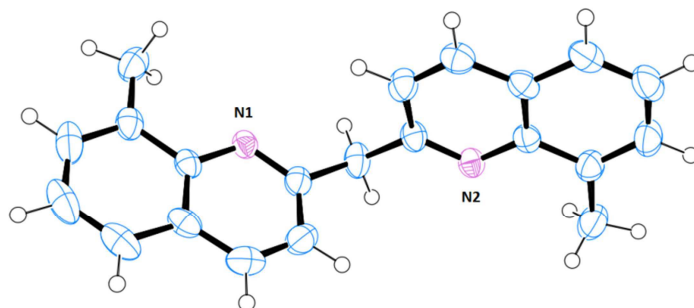
$\text{GC}_b\text{-MS}$ (EI, 70 eV): t_R 18.2 min, 298 m/z.

HRMS (EI): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$ 298.1470; gefunden 298.1448 m/z.

CHN-Analyse: (C ₂₁ H ₁₈ N ₂):	berechnet	C 84.53,	H 6.08,	N 9.39,
	gefunden	C 83.77,	H 6.06,	N 9.26.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3046 (w), 3015 (w), 2947 (w), 2917 (w), 1600 (s), 1573 (m), 1501 (s), 1465 (w), 1421 (m), 1370 (m), 1325 (w), 1314 (w), 1211 (w), 1186 (w), 1164 (w), 1133 (m), 829 (s), 790 (w), 762 (s), 699 (w), 553 (w), 442 (w) cm⁻¹.

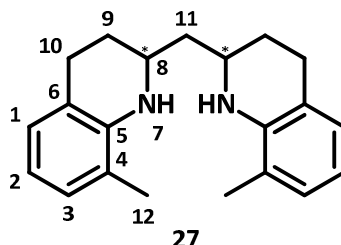
Kristallstruktur: B8MC (Daten siehe Anhang 7.15)



Raumgruppe: monoklin, C 2/c

R = 4.6 %

5.2.6.7 Darstellung von Bis(8-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan (B8MTHC) - Diastereomere



306.44 g/mol

Zu einer Lösung aus 250 mg **21** (0.84 mmol) in 11.25 mL Methanol/Eisessig (1:8) wird bei 15 °C 300 mg NaBH₃CN zugegeben. Man hält die Temperatur zwischen 13 und 17 °C und gibt noch zweimal nach je 1.5 h 150 mg NaBH₃CN zu. Nach beendeter Reaktion (4 – 5 h), wird mit NaOH-Lsg (10 %ig) aufgearbeitet und mit Dichlormethan (50 mL) extrahiert. Man trocknet die organische Phase mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird als leicht gelblicher Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : TBME = 10 : 1 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: 157 mg (0.51 mmol, 60 %) – als 1:1 Gemisch der Diastereomere.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): (Diastereomere) δ = 6.93 (m, 4H, H-1, H-3), 6.63(t, J = 7.4 Hz, 2H, H-2), 4.14 u. 3.73 (s, 2H, H-7), 3.67-3.56 (m, 2H, H-8), 3.00-2.80 (m, 4H, H-10), 2.12 (d, J = 3.9 Hz, 6H, H-12), 2.10-1.97 (m, 2H, H-11), 1.90-1.69 (m, 4H, H-9) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): (Racemat) δ = 142.6 (C-5), 128.0 (C-4), 127.4 (C-3), 121.8 (C-1), 121.1 (C-6), 117.2 (C-2), 49.5 (C-8), 42.5 (C-11), 28.5 (C-9), 27.0 (C-10), 17.5 (C-12) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): (Meso) δ = 142.3 (C-5), 128.1 (C-4), 127.3 (C-3), 121.6 (C-1), 120.8 (C-6), 116.9 (C-2), 49.4 (C-8), 44.1 (C-11), 28.5 (C-9), 26.5 (C-10), 17.4 (C-12) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 21.7 – 22.3 min, 306 m/z (Doppelpeak, Diastereomere).

HRMS (ESI+): berechnet für C₂₁H₂₇N₂⁺ [M + H]⁺ 307.2169; gefunden 307.2175 m/z.

CHN-Analyse: (C ₂₁ H ₂₆ N ₂):	berechnet	C 82.31,	H 8.55,	N 9.14,
	gefunden	C 82.22,	H 8.59,	N 9.46.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3384 (s), 3356 (m), 3043 (w), 3009 (w), 2930 (m), 2919 (s), 2840 (m), 1598 (s), 1498 (s), 1474 (s), 1435 (m), 1375 (w), 1348 (m), 1310 (s), 1279 (m), 1264 (m), 1222 (w), 1180 (m), 1145 (m), 1112 (m), 1077 (m), 1030 (w), 1008 (w), 986 (w), 957 (w), 941 (w), 754 (s), 733 (s), 659 (m) cm⁻¹.

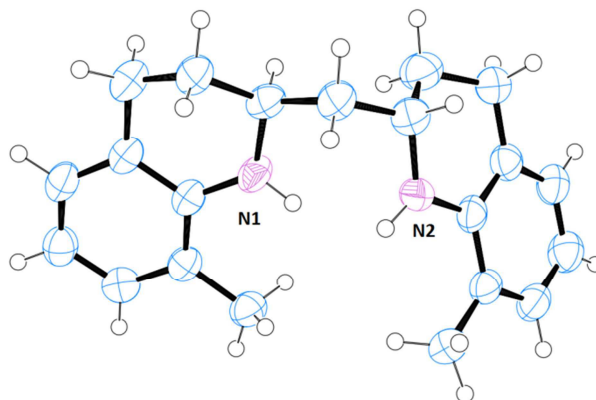
HPLC: (ChiralPak IC) LM: 98.7 % *n*-Pentan, 0.98 % *i*-PrOH, 0.35 % BuNH₂

B8MTHC_{SS} : t_R 11.4 min

B8MTHC_{RR} : t_R 12.1 min

B8MTHC_{meso} : t_R 13.0 min

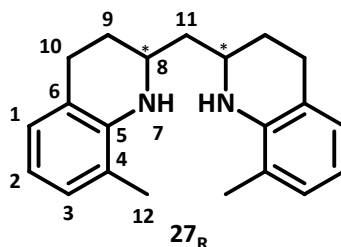
Kristallstruktur: B8MTHC_{RR} (Daten siehe Anhang 7.16)



Raumgruppe: monoklin, P2₁/c

R = 6.6 %

5.2.6.8 Asymmetrische Darstellung von Bis(8-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan (B8MTHC) – (R)-Enantiomer



306.44 g/mol

In einer Glovebox wird 3.4 mg $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.005 mmol) mit 6.4 mg (R)-MeO-Biphep (0.011 mmol) in 5 mL Toluol gelöst und ca. 30 min gerührt. Man gibt die Mischung in einen Autoklav in welchen 298 mg B8MC (1.0 mmol) mit 12.7 mg I_2 (0.05 mmol) vorgelegt wurden. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur unter einem Wasserstoffdruck von ca. 50 bar 15 – 18 h gerührt. Nach beendeter Reaktion gibt man 20 mL Dichlormethan zu der Lösung und rührt 15 min mit 5 mL gesättigter NaHCO_3 -Lsg.. Anschließend wäscht man die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 15 mL), trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird als leicht gelblicher Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO_2 , Pentan : TBME = 10 : 1 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: 145 mg (0.47 mmol, 47 %)

Stereoisomerenverhältnisse:

ee: 99 % B8MTHC_{RR}

de: 79 % B8MTHC_{Rac}

Optische Rotationsdispersion: B8MTHC_{RR}

	berechnet:	gemessen:
Wellenlänge	$[\alpha]_{\lambda}^T$	$[\alpha]_{\lambda}^T$
633	184.4	+ 8.5
589	217.0	+ 10.5
578	230.2	+ 10.5
546	258.5	+ 12.1
436	258.5	+ 19.5

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 142.6 (C-5), 128.0 (C-4), 127.4 (C-3), 121.8 (C-1), 121.1 (C-6), 117.2 (C-2), 49.5 (C-8), 42.5 (C-11), 28.5 (C-9), 27.0 (C-10), 17.5 (C-12) ppm.

HRMS (ESI+): berechnet für C₂₁H₂₇N₂⁺ [M + H]⁺ 307.2169; gefunden 307.2175 m/z.

5.2.6.9 Diastereomerentrennung B8MTHC**Trennung mit der Kieselgelsäule:**

Infolge der fast identischen R_F-Werte (auf der DC-Karte nicht zu unterscheiden), lassen sich die Diastereomere nicht quantitativ voneinander trennen. Mit einer Kieselgelsäule (1 Meter Länge) lassen sich geringen Mengen (ca. 8 %) des Enantiomers isolieren.

Stereoisomerenverhältnisse:

ee: 99 % B8MTHC_{RR}

de: 99 % B8MTHC_{Rac}

HPLC: (ChiralPak IC) LM: 99.35 % *n*-Pentan, 0.50 % *i*-PrOH, 0.15 % BuNH₂

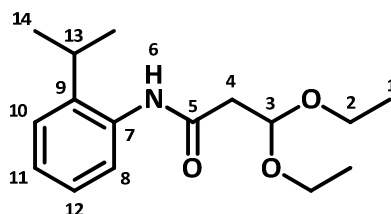
Enantiomer 1 : t_R 11.4 min

Enantiomer 2 : t_R 12.1 min

Meso-Form : t_R 13.0 min

5.2.7 Darstellung von Bis(8-*i*-Pr-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-2-yl)methan

5.2.7.1 Darstellung von 3,3-Diethoxy-*N*-(2-isopropylphenyl)propanamid



279.37 g/mol

Zu einer Lösung von 4.46 g **24** (27.5 mmol, 1.2 eq.) und 3.1 g (22.9 mmol) 2-Isopropylanilin in 15 mL Dichlormethan wird bei 0 °C langsam eine Lösung aus 280 mg (2.3 mmol, 0.1 eq.) DMAP und 5.7 g (27.5 mmol, 1.2 eq.) DCC in 15 mL Dichlormethan gegeben. Man rührt noch 30 min. bei 0 °C. Nach Rühren über Nacht bei rt wird zu der Suspension 50 mL Diethylether gegeben und der Feststoff abfiltriert. Man rührt das Produkt kräftig mit 50 mL Pentan auf und gibt wenig Dichlormethan (1 - 2 mL) zu. Nach Filtration kann das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 3.25 g (11.6 mmol, 51 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.20 (s, 1H, H-6), 7.78 (m, 1H, H-8), 7.27 (m, 1H, H-10), 7.18 (m, 2H, H-11 und H-12), 4.87 (t, J = 4.7 Hz, 1H, H-3), 3.79 – 3.59 (m, 4H, H-2), 3.08 (m, 1H, H-13), 2.78 (d, J = 4.7 Hz, 2H, H-4), 1.26 (m, 12H, H-1 und H-14) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 167.9 (C-5), 140.0 (C-9), 134.4 (C-7), 126.4 (C-10), 125.7 (C-12), 125.5 (C-12), 124.4 (C-8), 100.2 (C-3), 63.0 (C-2), 42.8 (C-4), 27.8 (C-13), 23.2 (C-14), 15.3 (C-1) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3176 (m), 3056 (w), 2965 (w), 1654 (vs), 1603 (s), 1571 (w), 1484 (w), 1469 (w), 1405 (w), 1261 (w), 1136 (w), 1047 (w), 1008 (w), 842 (m), 752 (m), 686 (w), 591 (w), 531 (w), 520 (w), 461 (w) cm⁻¹.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 11.3 min, 279 m/z.

HRMS (EI): berechnet für $C_{16}H_{25}NO_3$ 279.1834; gefunden 279.1832 m/z;

CHN-Analyse: ($C_{16}H_{25}NO_3$):	berechnet	C 68,79	H 9.02,	N 5.01,
	gefunden	C 68.10,	H 9.02,	N 5.14.

5.2.7.2 Darstellung von 8-Isopropylchinolin-2-on



Man löst 3.2 g 3,3-Diethoxy-*N*-(2-isopropylphenyl)propanamid (11.5 mmol) in 15 mL H₂SO₄ und lässt 3 h bei rt rühren. Anschließend wird die Lösung vorsichtig auf 50 mL Eis gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Man wäscht den Feststoff so lange mit Wasser, bis das Filtrat neutral ist. Das Filtrat wird 2 x mit DCM (100 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit NaSO₄, entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und vereinigt die Feststoffe. Der beige Feststoff wird im Exsikkator über CaCl₂ getrocknet.

Ausbeute: 2.08 g (11.1 mmol, 97 %) (Rohausbeute).

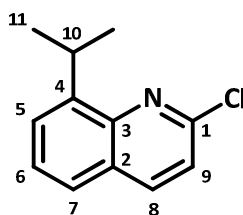
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.0 (br, 1H, H-1), 7.72 (d, J = 9.5 Hz, 1H, H-9), 7.36 (m, H-6 und H-8), 7.13 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H-7), 6.60 (d, J = 9.5 Hz, 1H, H-10), 3.32 (m, 1H, H-11), 1.27 (d, J = 6.8 Hz, 6H, H-12) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 163.6 (C-2), 142.0 (C-4), 135.5 (C-9), 133.9 (C-5), 127.2 (C-6), 126.1 (C-8), 122.7 (C-7), 121.0 (C-3), 120.1 (C-10), 26.8 (C-11), 22.9 (C-12) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 10.2 min, 187 m/z.

HRMS (EI): berechnet für C₁₂H₁₃NO 187.0997; gefunden 187.0995 m/z.

5.2.7.3 Darstellung von 2-Chlor-8-isopropylchinolin



205,68 g/mol

Man erhitzt eine Lösung aus 2.05 g 8-Isopropylchinolin-2-on (11 mmol) und 17 mL Phosphoroxychlorid 30 min unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird die Lösung langsam auf 100 mL HCl-saures (pH = 1) Eiswasser gegossen. Man neutralisiert unter Eiskühlung mit NaOH-Lsg. bis das Produkt vollständig aus der Lösung ausfällt. Es wird filtriert und der hellbraune Feststoff im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet.

Ausbeute: 1.5 g (7.3 mmol, 67 %).

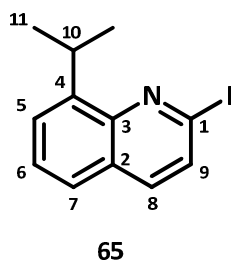
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.05 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-8), 7.64 (m, 2H, H-7 und H-5), 7.51 (m, 1H, H-6), 7.35 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-9), 4.27 (m, 1H, H-10), 1.38 (d, J = 7.0 Hz, 6H, H-10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 149.6 (C-3), 147.0 (C-1), 145.9 (C-8), 139.3 (C-4), 127.1 (C-5), 127.0, 126.5, 125.3 (C-7, C-6 u. C-2), 122.0 (C-9), 27.5 (C-10), 23.6 (C-11) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 8.0 min, 205 m/z.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 2963 (m), 2868 (w), 1654 (vs), 1610 (w), 1589 (m), 1572 (m), 1490 (m), 1463 (w), 1421 (w), 1315 (w), 1283 (w), 1141 (m), 1118 (s), 1086 (m), 1019 (w), 899 (w), 850 (m), 835 (m), 796 (m), 762 (m), 630 (w), cm^{-1} .

5.2.7.4 Darstellung von 2-Iod-8-isopropylchinolin



297.13 g/mol

Zu einer Lösung aus 1.38 g 2-Chlor-8-isopropylchinolin (6.72 mmol) in 25 mL 1,4-Dioxan werden 4 g NaI (26.8 mmol, 4 eq.) suspendiert. Man gibt einige Tropfen HI dazu und rührt 8 – 10 h unter Rückfluss. Nach beendeter Reaktion wird filtriert und der Feststoff mit wenig 1,4 Dioxan gewaschen. Man nimmt den Feststoff in verd. NaOH (20 mL) auf und extrahiert mit DCM (2 x 20 mL). Nach dem Trocknen der organischen Phase mit NaSO₄, entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und trocknet den gelben Feststoff im Exsikkator über CaCl₂.

Ausbeute: 1.15 g (3.9 mmol, 58 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 (m, 2H, H-8 und H-9), 7.58 (m 2H, H-7 und H-5), 7.51 (m, 1H, H-6), 4.22 (m, 1H, H-10), 1.35 (s, 6H, H-11) ppm.

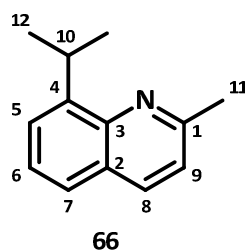
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 147.7 (C-3), 147.2 (C-8), 137.5 (C-4), 131.7 (C-1), 127.4, 127.3, 126.1, 125.6 (C-5 u. C-7 u. C-6 u. C-2), 117.9 (C-9), 27.5 (C-10), 23.6 (C-11) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 9.7 min, 297 m/z.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3041 (w), 2961 (s), 2867 (w), 1654 (vs), 1608 (w), 1582 (m), 1562 (s), 1483 (s), 1457 (m), 1418 (m), 1382 (w), 1367 (m), 1311 (m), 1276 (m), 1179 (w), 1101 (m), 1075 (s), 1014 (m), 895 (m), 834 (s), 793 (m), 762 (m), 560 (w), cm⁻¹.

HRMS (EI): berechnet für C₁₀H₈IN 297.0014; gefunden 297.0010 m/z.

5.2.7.5 Darstellung von 2-Methyl-8-isopropylchinolin



185.26 g/mol

Man tropft 18 g 2-Isopropylanilin (133 mmol) unter Eiskühlung in 150 mL halbkonz. HCl. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und langsam 15.4 g Crotonaldehyd zugetropft. Nach 5 h lässt man auf rt abkühlen und gibt 5 g ZnCl_2 in H_2O zu. Es wird filtriert und der Feststoff mit DCM gewaschen. Man suspendiert den Komplex in 100 ml Dichlormethan und schüttelt mit Ammoniak-Lsg. aus. Die abgetrennte organische Phase wird mit NaSO_4 getrocknet und eingeeengt, bis ein farbloser Feststoff übrig bleibt.

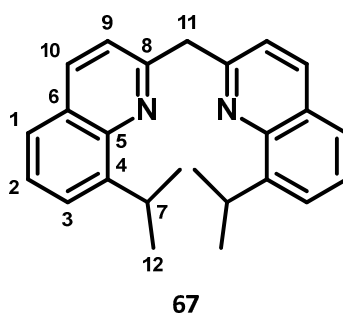
Ausbeute: 11.56g (62 mmol, 47 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.85 (m, 1H, H-8), 7.45 (m 2H, H-5 und H-7), 7.31 (m, 1H, H-6), 7.10(m, 1H, H-9), 4.30 (m, 1H, H10), 2.62 (m, 3H, H11), 1.28 (m, 6H, H-12) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 157.6 (C-1), 146.9 (C-3), 145.8 (C-4), 136.4 (C-8), 126.5, 125.6, 125.3, 125.1 (C-5, C-7, C-6 u. C-2), 121.5 (C-9), 27.1 (C-10), 25.8 (C-11), 23.7 (C-12) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 7.0 min, 185 m/z.

5.2.7.6 Darstellung von Bis(8-isopropylchinolin-2-yl)methan (Bis-8-isopropylchinolin, B8i-PrC)



354.49 g/mol

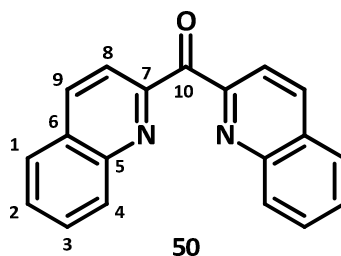
Man löst 120 mg 2-Iod-8-isopropylchinolin (0.67 mmol) in 249 mg 2-Methyl-8-isopropylchinolin (1.34 mmol, 2 eq.) und gibt 1-2 Tropfen etherische HCl hinzu, worauf ein Niederschlag entsteht. Die Suspension wird in einem Mikrowellenreaktor (offenes System, Schlenkrohr mit Rückflusskühler) 3 – 5 min lang bei 230 °C gerührt. Der erhaltene braune Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und mit verd. NaOH-Lsg. ausgeschüttelt.

Ausbeute: Spuren

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 21.5 min, 354 m/z.

5.2.8 Darstellung Imidazolderivate

5.2.8.1 Darstellung von Di(chinolin-2-yl)methanon (ox-BC)



284.31 g/mol

Man versetzt eine Lösung aus 400 mg **7** (1.48 mmol) in 50 mL MeOH mit 398 mg CuCl₂ (2 eq.) in einem unverschlossenen Erlenmeyerkolben und rührt 1 – 2 h. Die orange Lösung wird nach Zugabe des CuCl₂ rot und nach beendeter Reaktion grün. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 50 mL Wasser verdünnt und mit NH₃-Lsg. ausgeschüttelt um das Kupfer zu entfernen. Man extrahiert die Lösung mit Dichlormethan (50 mL), trocknet mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird als gelblicher Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : TBME = 1 : 1 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: 340 mg (1.2 mmol, 81 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.36 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H-9), 8.24 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-8), 8.19 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-1), 7.92 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H-4), 7.77 (t, J = 8.4 Hz, 2H, H-3), 7.66 (t, J = 8.1 Hz, 2H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 193.8 (C-10), 154.5 (C-7), 147.6 (C-5), 136.7 (C-9), 130.9 (C-3), 130.2 (C-4), 129.2 (C-2), 128.6 (C-1), 127.8 (C-4), 121.6 (C-8) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 18.7 min; 284 m/z.

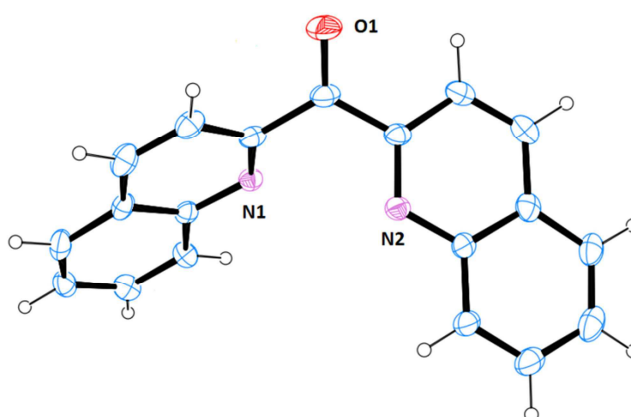
HRMS (EI): berechnet für C₁₉H₁₂N₂O 284.0950; gefunden 284.0954 m/z.

Schmelzpunkt: 164 °C

CHN-Analyse: (C ₁₉ H ₁₄ N ₂):	berechnet	C 80.27,	H 4.25,	N 9.85,
	gefunden	C 79.29,	H 4.29,	N 9.54.

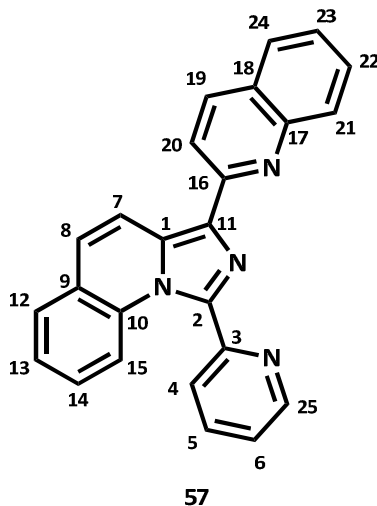
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2916 (w), 1675 (vs), 1617 (w), 1590 (m), 1559 (m), 1503 (m), 1460 (m), 1427 (w), 1375 (m), 1336 (m), 1330 (s), 1292 (m), 1243 (w), 1208 (m), 1180 (m), 1139 (w), 1138 (w), 1117 (m), 1012 (w), 977 (s), 922 (s), 876 (m), 836 (s), 835 (s), 822 (s), 799 (m), 779 (vs), 764 (s), 632 (w), 617 (m), 572 (m), 482 (m) cm⁻¹.

Kristallstruktur: (Daten siehe Anhang 7.18)



Raumgruppe: orthorhombisch , *Pbca*

R = 5.1 %

5.2.8.2a Darstellung von 1-(Pyridin-2-yl)-3-(chinolin-2-yl)imidzo[1,5-*a*]chinolin (PCIC)

372.42 g/mol

Zu einer Lösung aus 500 mg Dichinoylketon (1.76 mmol) und 285 mg 2-Picolylamin (2.64 mmol, 1.5 eq.) in Toluol wird eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und 8 – 10 h unter Dean-Stark-Bedingungen erhitzt. Nach beendeter Reaktion wäscht man mit ges. NaHCO₃-Lsg., trocknet die organische Phase mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird als gelboranger Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : TBME = 2 : 1 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: 163 mg (0.44 mmol, 25 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.01 (d, J = 9.4 Hz, 1H, H-15), 8.79 (m, 1H, H-25), 8.46 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H-19), 8.18 (m, 2H, H-8 u. H-4), 7.98 (m, 2H, H-12 u. H-24), 7.79 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H-21), 7.71 (m, 2H, H-14 u. H-22), 7.51 (m, 3H, H-5, H-13 u. H-23), 7.39 (m, 2H, H-20 u. H-6), 7.28 (m, 1H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 154.7 (C-2), 152.5 (C-3), 149.6 (C-1), 148.3 (C-16), 140.9 (C-11), 137.5 (C-25), 136.1 (C-17), 132.4 (C-19), 132.2 (C-5), 130.8 (C-8), 129.4 (C-10), 129.2 (C-14), 128.7 (C-22), 127.8, (C-24), 127.7 (C-12), 127.1 (C-23), 126.3 (C-13) 125.8 (C-18), 125.7 (C-9, C-4) 124.8 (C-6), 124.2 (C-21), 120.0 (C-7) 119.7 (C-20), 118.5 (C-15) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3042 (w), 2923 (w), 1598 (s), 1549 (m), 1500 (m), 1449 (w), 1428 (m), 1375 (w), 1310 (w), 1287 (w), 1154 (w), 1134 (w), 1117 (w), 1094 (w), 1052 (w), 973 (w), 827 (m), 765 (m), 751 (s), 711 (w), 473 (w) cm^{-1} .

HRMS (EI): berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_4$ 372.1375; gefunden 372.1367 m/z.

UV/VIS:

Extinktion: λ = 369, 390 nm $\epsilon_{390} = 1625 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Emission₃₉₀: λ = 457 nm

Fluoreszenzquantenausbeute: $\Phi = 0.37$

5.2.8.2b [Zn(PCIC)Cl₂]

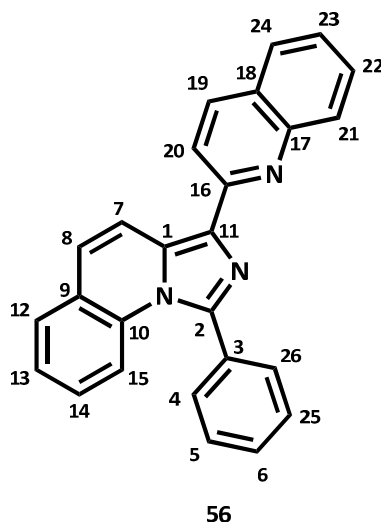
Man versetzt eine Lösung aus 50 mg PCIC (0.134 mmol) in 5 mL Dichlormethan mit 22 mg ZnCl₂ (1.2 eq, 0.161 mmol, gelöst in Methanol). Es wird noch 30 min stehen gelassen, bis sich der entstehende Feststoff vollständig gebildet hat. Man filtriert, rührt den Feststoff anschließend 5 min mit 15 mL Dichlormethan und filtriert erneut. Nach waschen mit H₂O (3 x 10 mL) wird der Komplex als hellgelber Feststoff erhalten.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1624 (m), 1616 (m), 1599 (vs), 1568 (m), 1560 (s), 1531 (m), 1510 (s), 1483 (w), 1436 (m), 1378 (m), 1329 (w), 1308 (w), 1217(w), 1198 (w), 1171 (w), 1157 (w), 1144 (w), 1108 (m), 1065 (s), 1000 (m), 989 (w), 862 (w), 844 (w), 825 (s), 798 (m), 789 (m), 764 (s), 756 (vs), 608 (w) 483 (w) cm^{-1} .

UV/VIS:

Extinktion: λ = 378 nm

Emission₃₇₈: λ = 452 nm

5.2.8.3a Darstellung von 1-Phenyl-3-(chinolin-2-yl)imidzo[1,5-*a*]chinolin (PhCIC)

371.43 g/mol

Zu einer Lösung aus 500 mg Dichinoylketon (1.76 mmol) und 283 mg Benzylamin (2.64 mmol, 1.5 eq.) in Toluol wird eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und 8 – 10 h unter Dean-Stark-Bedingungen erhitzt. Nach beendeter Reaktion wäscht man mit ges. NaHCO₃-Lsg., trocknet die organische Phase mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird als gelboranger Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : TBME = 2 : 1 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: 207 mg (0.56 mmol, 32 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.99 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H, H-15), 8.46 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H-19), 8.18 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-26 u. H-4), 7.75 (m, 5H, H-8, H-24, H-12, H-21 u. H-14), 7.53 (m, 5H, H-22, H-25, H-5, H-13 u. H-23), 7.35 (m, 2H, H-20 u. H-6), 7.21 (m, 1H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 154.9 (C-1), 148.4 (C-16), 142.1 (C-11), 136.1 (C-17), 133.9 (C-2), 132.4 (C-3), 132.1 (C-19), 130.0, 129.7, 129.3, 129.2, 129.1, 128.8, 127.8, 127.7, 127.1, 126.2, 125.6, 125.5, 124.0, 120.2 (C-7), 119.8 (C-20), 117.6 (C-15) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 2962 (w), 1598 (s), 1550 (m), 1499 (m), 1449 (w), 1426 (m), 1361 (w), 1309 (w), 1262 (w), 1198 (w), 1127 (w), 1117 (w), 1082 (w), 1054 (w), 1028 (w), 967 (w), 835 (m), 802 (m), 766 (m), 752 (s), 708 (m), 689 (w), 477 (w) cm^{-1} .

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R 115 - 122 min, 371 m/z.

HRMS (EI): berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3$ 371.1422; gefunden 371.1418 m/z.

UV/VIS:

Extinktion: λ = 391 nm $\epsilon_{391} = 1930 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Emission₃₉₁: λ = 463 nm

Fluoreszenzquantenausbeute: Φ = 0.43

5.2.8.3b [Zn(PhCIC)Cl₂]

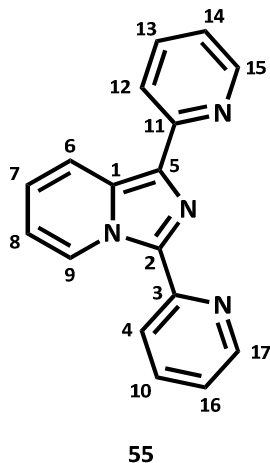
Man versetzt eine Lösung aus 50 mg PhCIC (0.135 mmol) in 5 mL Dichlormethan mit 22 mg ZnCl₂ (1.2 eq, 0.162 mmol, gelöst in Methanol). Es wird noch 30 min stehen gelassen, bis sich der entstehende Feststoff vollständig gebildet hat. Man filtriert, rührt den Feststoff anschließend 5 min mit 15 mL Dichlormethan und filtriert erneut. Nach waschen mit H₂O (3 x 10 mL) wird der Komplex als hellgelber Feststoff erhalten.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3126 (vw), 3056 (w), 2927 (vw), 2851 (vw), 1624 (m), 1617 (m), 1600 (s), 1560 (s), 1526 (m), 1511 (s), 1484 (m), 1465 (m), 1443 (m), 1435 (m), 1381 (m), 1326 (w), 1277 (w), 1216 (m), 1195 (w), 1161 (w), 1142 (m), 1132 (w), 1099 (m), 1061 (m), 988 (m), 866 (w), 860 (m), 825 (m), 820 (s), 792 (m), 775 (m), 756 (s), 724 (m), 704 (m), 697 (w), 690 (m), 639 (w), 609 (m), 462 (w) cm^{-1} .

UV/VIS:

Extinktion: λ = 382 nm

Emission₃₈₂: λ = 458 nm

5.2.8.4a Darstellung von 1,3-Di(pyridin-2-yl)imidzo[1,5-*a*]pyridin (DPIP)

272.30 g/mol

Zu einer Lösung aus 1.025 g Dipyridylketon (5.57 mmol) und 920 mg 2-Picolylamin (8.51 mmol, 1.5 eq.) in 100 mL Toluol wird eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und 8 – 10 h unter Dean-Stark-Bedingungen erhitzt. Nach beendeter Reaktion wäscht man mit ges. NaHCO₃-Lsg., trocknet die organische Phase mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird als hellgelber Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : EE = 1 : 2 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: 588 mg (2.16 mmol, 39 %).

Smp: 147 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.03 (m, 1H, H-17), 8.78 (m, 1H, H-4), 8.65 (m, 2H, H-15, H-19), 8.48, 8.30 (m, m, 2H, H-12, H-6), 7.77 (m, 2H, H-13, H-10), 7.21, 7.12, 7.05 (m, m, m, 3H, H-14, H-16, H-7), 6.82 (m, 1H, H-8) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 155.1 (C-11), 151.1 (C-3), 149.1 (C-15), 148.2 (C-17), 136.6, 136.4, 135.0, 131.7, 130.8, 126.4, 122.4, 122.3, 121.9, 121.1, 120.7, 120.1, 114.5 (C-8) ppm.

HRMS (EI): berechnet für C₁₇H₁₂N₄ 272.1062; gefunden 272.1058 m/z.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3116 (w), 3071 (w), 3038 (w), 2997 (w), 1632 (w), 1587 (s), 1560 (m), 1507 (s), 1474 (s), 1429 (m), 1336 (m), 1311 (m), 1274 (m), 1252 (m), 1197 (m), 1141(m), 1018 (m), 954 (m), 877 (w), 780 (s), 756 (m), 732 (s), 690 (s), 629 (w), 497 (w), 425 (w), 403 (w) cm^{-1} .

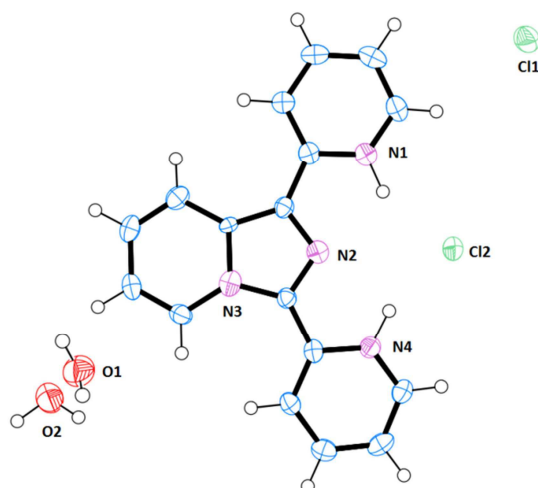
UV/VIS:

Extinktion: λ = 368, 382 nm $\epsilon_{382} = 2536 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Emission₃₈₂: λ = 411, 426 nm

Fluoreszenzquantenausbeute: $\Phi = 0.31$

Kristallstruktur: DPIP x 2 HCl (+ 2 H₂O) (Daten siehe Anhang 7.12)



Es wird 30 mg DPIP (0.11 mmol) in 3 mL Ethanol gelöst und mit 2 – 3 Tropfen konz. HCl-Lsg. versetzt. Man entfernt das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand in 5 – 6 mL Acetonitril auf. Anschließend wird so lange Methanol zugetropft, bis die Suspension klar ist und lässt das Lösungsmittel langsam bei rt abdampfen.

Raumgruppe: orthorhombisch, $Pna2_1$

R = 4.9 %

5.2.8.4b [Zn(DPIP)Cl₂]

Man versetzt eine Lösung aus 50 mg PCIC (0.184 mmol) in 5 mL Dichlormethan mit 30 mg ZnCl₂ (1.2 eq, 0.221 mmol, gelöst in Methanol). Es wird noch 30 min stehen gelassen, bis sich der entstehende Feststoff vollständig gebildet hat. Man filtriert, rührt den Feststoff anschließend 5 min mit 15 mL Dichlormethan und filtriert erneut. Nach waschen mit H₂O (3 x 10 mL) wird der Komplex als hellgelber Feststoff erhalten.

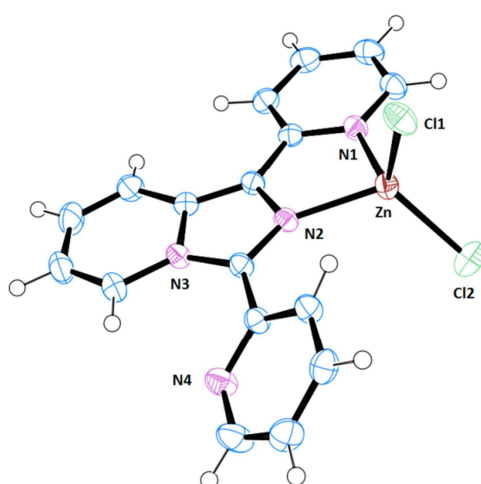
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3129 (vw), 3051 (w), 1639 (m), 1601 (m), 1587 (s), 1565 (m), 1546 (m), 1521 (s), 1500 (m), 1479 (s), 1451 (m), 1440 (m), 1359 (w), 1343 (m), 1284 (w), 1254 (m), 1201 (w), 1163 (w), 1149 (m), 1132 (w), 1096 (w), 1054 (w), 1019 (m), 960 (w), 803 (m), 784 (s), 756 (m), 746 (m), 697 (m), 689 (m), 649 (w), 624 (w), , 428 (w), 415 (w) 409 (w) cm⁻¹.

UV/VIS:

Extinktion: λ = 363 nm

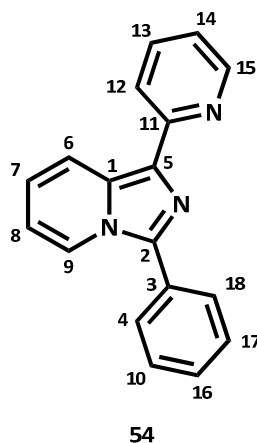
Emission₃₆₃: λ = 438 nm

Kristallstruktur: (Daten siehe Anhang 7.13)



Raumgruppe: triklin, P -1

R = 3.1 %

5.2.8.5 Darstellung von 3-phenyl-1-(pyridin-2-yl)imidzo[1,5-*a*]pyridin (PhPIP)

271.32 g/mol

Zu einer Lösung aus 1.092 g Dipyridylketon (5.93 mmol) und 973 mg Benzylamin (9.08 mmol, 1.5 eq.) in 100 mL Toluol wird eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure gegeben und 8 – 10 h unter Dean-Stark-Bedingungen erhitzt. Nach beendeter Reaktion wäscht man mit ges. NaHCO₃-Lsg., trocknet die organische Phase mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird als hellgelber Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : TBME = 2 : 1 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: 130 mg (0.48 mmol, 8 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.71 (m, 1H, H-9), 8.63 (m, 1H, H-15), 8.26 (m, 2H, H-4, H-18), 7.84 (m, 2H, H-6, H-13), 7.72 (m, 1H, H-12), 7.56 (m, 2H, H-10, H-17), 7.47 (m, 1H, H-16), 7.11 (m, 1H, H-14), 6.94 (m, 1H, H-7), 6.66 (m, 1H, H-8) ppm.

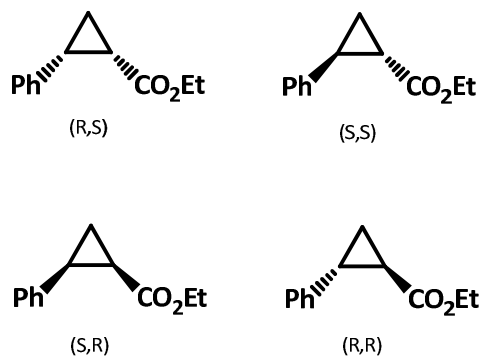
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 155.1 (C-11), 149.1 (C-15), 138.2, 136.4, 130.7, 130.3, 130.2, 129.2, 129.0, 128.5, 121.9, 121.8, 121.2, 120.6, 120.0, 114.0 (C-8) ppm.

HRMS (EI): berechnet für C₁₈H₁₃N₃ 271.1109; gefunden 271.1105 m/z.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 2932 (w), 1676 (w), 1633 (w), 1589 (s), 1565 (w), 1534 (m), 1509 (s), 1480 (m), 1427 (w), 1404 (m), 1355 (w), 1333 (w), 1316 (w), 1316 (w), 1304 (m), 1278 (w), 1250 (w), 1193 (w), 1136(m), 1010 (m), 950 (m), 789 (m), 774 (m), 741 (m), 696 (s), 622 (w), 486 (w), 426 (w), 404 (w) cm^{-1} .

5.3 Ligandenanwendungen:

5.3.1 Cyclopropanierung:



190.24 g/mol

Unter Inertgasbedingungen wird 10 mL abs. Dichlormethan ca. 15 min mit N₂ gespült. Mit diesem Lösungsmittel werden 2 Lösungen hergestellt:

- *Katalysatorlösung*: 0.015 mmol [Cu(CH₃CN)₄]OTf (5.7 mg) mit 0.032 mmol (1 – 2 eq.) enantiomerenreinem Liganden in 2 mL abs. DCM
- *Substratmischung*: 0.6 mmol Styrol (31 mg, 2 eq.) mit 0.3 mmol (34.2 mg) Diazoessigsäureethylester in 3 – 4 mL abs. DCM

Die Substratmischung wird mittels einer Spritzenpumpe in ca. 4 h zu der Katalysatorlösung getropft. Kurz nach dem Beginn der Zugabe lässt sich das Entstehen von Gasbläschen (Stickstoffbildung) beobachten. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch für die Analytik über etwas Silicagel gefiltert und eingeeengt.

Analytik:

GC_{c1}-MS: (R,S) 22.8 min; (S,R) 23.5 min; (*trans*) 33.3 min.

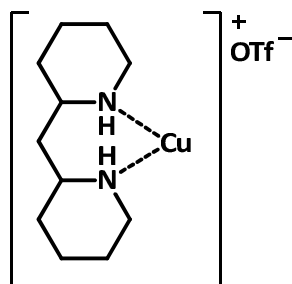
GC_{c2}-MS: (*cis*) 33.3 min; (S,S) 36.5 min; (R,R) 36.9 min.

5.3.2 Oxidationen

5.3.3 Darstellung „O₂-Addukt“-Komplexe:

5.3.3.1 Darstellung [Cu(BP^{*})]OTf

* *meso* bzw. *rac*



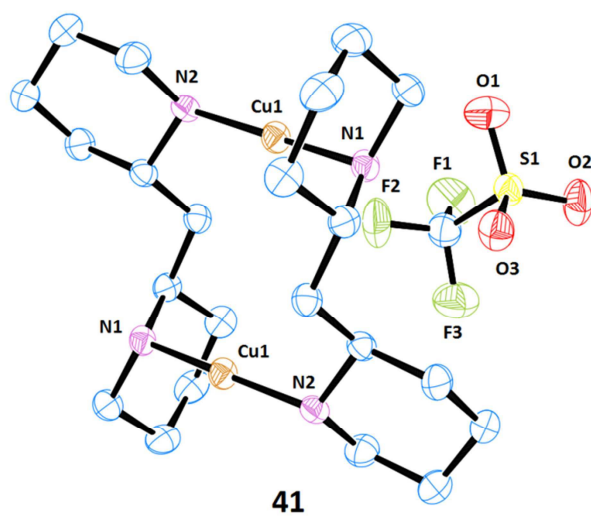
394,92 g/mol

Man gibt unter der inerten Atmosphäre einer Glovebox zu einer Lösung aus 25 mg Bispiperidin (0.137 mmol) in THF (Aceton) 51.6 mg [Cu(CH₃CN)₄]OTf (0.137, 1 eq.). Durch abdampfen des Lösungsmittels und kurzem waschen mit Diethylether kann der Kupfer(I)-Komplex als farbloser Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 42 mg (0.106 mmol, 78 %).

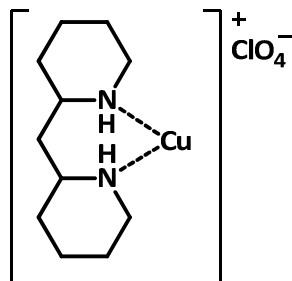
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3531 (w, br), 3207 (m), 2934 (s), 2860 (m), 1648 (w, br), 1446 (m), 1359 (w), 1329 (w), 1274 (vs), 1246 (vs), 1223 (s), 1157 (s), 1089 (w), 1027 (vs), 972 (w), 950 (vw), 902 (w), 886 (w), 862 (vw), 844 (vw), 832 (vw), 810 (vw), 797 (w), 762 (vw), 756 (w), 636 (vs), 573 (m), 517 (m) cm⁻¹.

Kristallstruktur: $[\text{Cu}(\text{BP}_{\text{meso}})]^{2+} \text{OTf}^-$ (Daten siehe Anhang 7.8)



Raumgruppe: triklin, P-1

R = 3.1 %

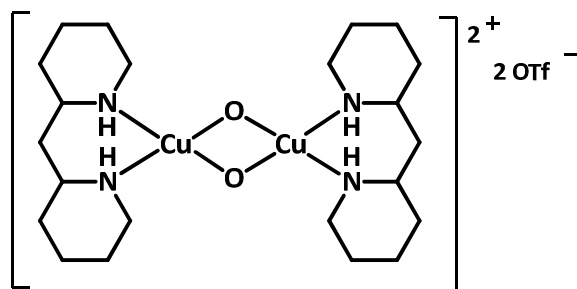
5.3.3.2 Darstellung $[\text{Cu}(\text{BP}^*)]\text{ClO}_4$ * *meso* bzw. *rac*

345.30 g/mol

Man gibt unter der inerten Atmosphäre einer Glovebox zu einer Lösung aus 25 mg Bispiperidin (0.137 mmol) in THF (Aceton) 44.8 mg $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ (0.137, 1 eq.). Durch abdampfen des Lösungsmittels und kurzem waschen mit Diethylether kann der Kupfer(I)-Komplex als farbloser Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 35 mg (0.101 mmol, 74 %).

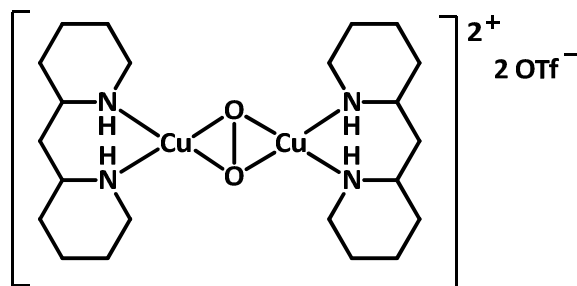
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3527 (w, br), 3230 (m), 2929 (m), 2858 (m), 1704 (w), 1610 (w, br), 1438 (m), 1362 (w), 1330 (w), 1310 (w), 1266 (vw), 1260 (w), 1221 (w), 1083 (s, br), 975 (w), 962 (vw), 950 (w), 925 (w), 904 (w), 884 (w), 859 (vw), 843 (vw), 832 (vw), (810 (vw), 797 (w), 768 (w), 621 (s), 529 (w) cm^{-1} .

5.3.3.3 Darstellung $[\text{Cu}_2(\text{BP}^*)_2(\mu\text{-O})_2]\text{OTf}_2$ * *meso* bzw. *rac*

Man synthetisiert analog zu $[\text{Cu}(\text{BP}^*)]\text{OTf}$ den Kupfer(I)-Komplex in THF (Aceton). Die Lösung wird auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit O_2 gespült, worauf sie sich sofort rotbraun färbt. Bewahrt man die Lösung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf verliert sie die rotbraune Farbe, und es fällt ein blauvioletter Niederschlag aus (nur in THF), der sich beim Öffnen des Gefäßes schnell blau färbt (feuchtigkeitsempfindlich).

Bei der Berechnung des Extinktionskoeffizienten ist darauf zu achten, dass die Konzentration durch die dinukleare Gestalt des resultierenden Komplexes zu halbieren ist.

TTSF-UV-VIS ($0.5 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$ in THF): 394 nm ($\epsilon = 27 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$),
490 nm ($\epsilon = 1.8 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

5.3.3.4 Darstellung $[\text{Cu}_2(\text{BP}^*)_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)]\text{OTf}_2$ * *meso* bzw. *rac*

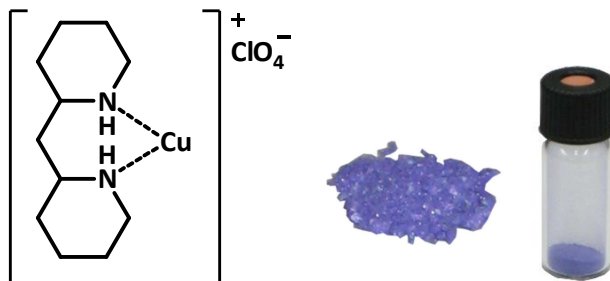
Man synthetisiert analog zu $[\text{Cu}(\text{BP}^*)]\text{OTf}$ den Kupfer(I)-Komplex in THF (Aceton). Die Lösung wird auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit O_2 gespült, worauf sie sich sofort rotbraun färbt. Bewahrt man die Lösung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ auf, verliert sie die rotbraune Farbe, und es fällt ein blauvioletter Niederschlag aus (nur in THF), der sich beim Öffnen des Gefäßes schnell blau färbt (feuchtigkeitsempfindlich).

Bei der Berechnung des Extinktionskoeffizienten ist darauf zu achten, dass die Konzentration durch die dinukleare Gestalt des resultierenden Komplexes zu halbieren ist.

TTSF-UV-VIS ($0.25 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$ in THF): 378 nm ($\epsilon = 24 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$),
 $530 - 560 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2.6 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

5.3.3.5 Darstellung „[Cu(BP^{*})]ClO₄“

* *meso* bzw. *rac*



Nach dem erwärmen des bei -80 °C in THF gelöstem [Cu₂(BP^{*})₂(μ-O)₂]OTf₂ auf rt scheidet sich ein violetter, mikrokristalliner Niederschlag aus der Lösung ab.

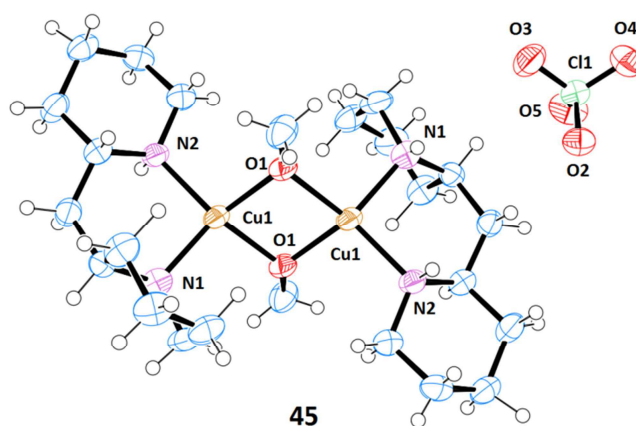
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3559 (m), 3458 (br, m), 3236 (m), 3137 (br, w), 2932 (s), 2859 (m), 1631 (br, vw), 1453 (m), 1412 (m), 1368 (vw), 1268 (vw), 1213 (vw), 1202 (vw), 1145 (s), 1116 (vs), 1090 (vs), 1055 (s), 1035 (m), 1021 (w), 968 (w), 956 (vw), 929 (vw), 910 (w), 902 (w), 868 (vw), 844 (w), 817 (w), 796 (vw), 636 (m), 626 (s), 532 (vw), 489 (w), 453 (vw), 414 (vw), cm⁻¹.

5.3.3.6 Darstellung $[\text{Cu}_2(\text{BP}^*)_2(\mu\text{-methoxy})_2](\text{ClO}_4)_2$

* *meso* bzw. *rac*

Durch Umkristallisation des violetten Feststoffs (Abschnitt 5.3.3.5) aus heißem Methanol lässt sich der grüne Methanolat-verbrückte Komplexe erhalten.

Kristallstruktur: $[\text{Cu}_2(\text{racBP})_2(\mu\text{-methoxy})_2]^{2+}(\text{ClO}_4)^-$ (Daten siehe Anhang 7.5)



Raumgruppe: monoklin, $P2_1/c$

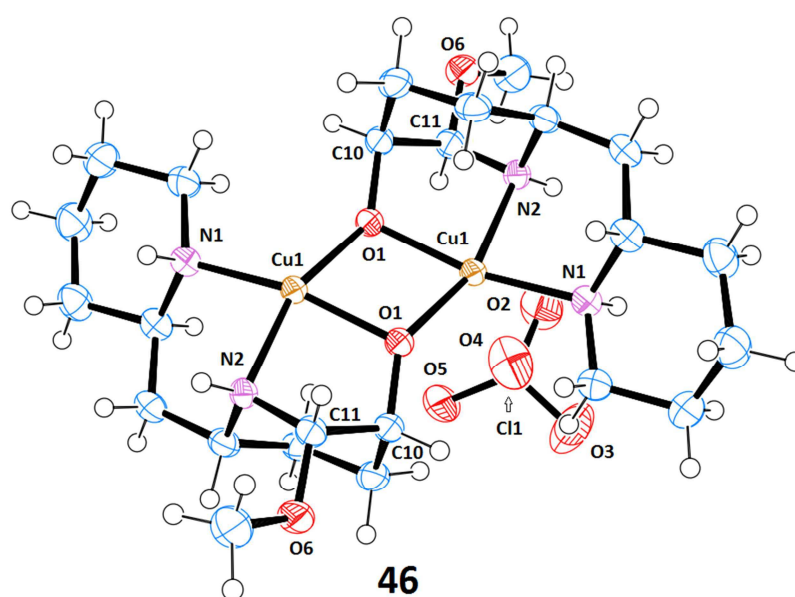
$R = 5.8 \%$

5.3.3.7 Darstellung $[\text{Cu}_2(\text{BP}^{**})_2(\mu^*)_2](\text{ClO}_4)_2$

* *meso* bzw. *rac*

Durch Umkristallisation des violetten Feststoffs (Abschnitt 5.3.3.5) aus Methanol lässt sich der grüne Komplex **46** isolieren.

Kristallstruktur: (Daten siehe Anhang 7.11)

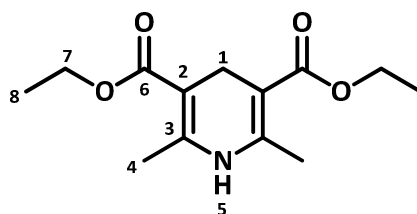


Raumgruppe: monoklin, $P2_1/n$

$R = 3.3 \%$

5.4 Darstellung verwendeter Katalysatoren und Reagenzien

5.4.1. Darstellung von Diethyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarboxylate (Hantzscher Ester)



253.29 g/mol

Man erhitzt ein Gemisch aus 1.54 g Ammoniumacetat (20 mmol), 6.5 g Acetessigester (50 mmol, 2.5 eq.) und 2.24 g Urotropin (16 mmol, 0.8 eq.) 2 – 3 min in der Mikrowelle bei 45 Watt. Die Reaktion wird beendet, bevor sich das Reaktionsgemisch deutlich orange färbt, da die Orangefärbung auf die Entstehung von zu viel Nebenprodukt hinweist. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 mL EtOH aufgenommen und nach kurzem Rühren mit 50 mL Wasser versetzt. Man filtriert den Feststoff ab, wäscht erst mit 50 mL Wasser und anschließend mit ca. 15 mL Ethanol/Wasser (1:2). Der hellgelbe Feststoff wird im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet.

Ausbeute: 3.9 g (15.4 mmol, 77 %).

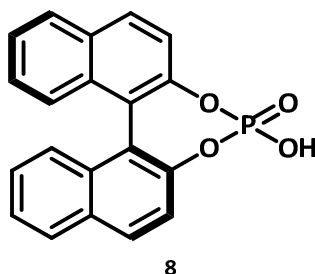
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.52 (s, 1H, H-5), 4.14 (q, J = 7.1 Hz, 4H, H-6), 3.23 (s, 2H, H-1), 2.16 (s, 6H, H-4), 1.26 (t, J = 7.1 Hz, 6H, H-8) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 168.2 (C-6), 145.2 (C-3), 99.4 (C-2), 59.8 (C-7), 24.9 (C-1), 19.2 (C-4), 14.6 (C-8) ppm.

$\text{GC}_b\text{-MS}$ (EI, 70 eV): t_R 11.2 min, 151 m/z.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3351 (s), 3109 (w), 2988 (m), 2938 (w), 2899 (w), 2864 (w), 1693 (s), 1656 (s), 1631 (m), 1507(s), 1471 (m), 1448 (m), 1390 (m), 1368 (m), 1321 (m), 1302 (s), 1267 (m), 1212 (s), 1151 (m), 1116 (s), 1091 (m), 1058 (m), 1020 (m), 1011 (m), 756 (m), 652 (w), 590 (w) cm^{-1} .

5.4.2 Darstellung von S-(+)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphat (S-(+)-BNP Acid, BNPA)



348.29 g/mol

Zu einer Lösung aus 300 mg S-Binol (1.05 mmol) in 8 mL Pyridin wird 150 μL POCl_3 (0.25 g, 1.5 eq.) gegeben und 2 – 3 h bei 90 °C rühren gelassen. Man lässt abkühlen, gibt 60 μL Wasser zu und rührt 1 – 2 h bei 90°C. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 10 mL halbkonz. HCl suspendiert und 1 – 2 h bei 90 °C gerührt. Man filtriert, wäscht den Feststoff mit verd. HCl (10 mL), mit Wasser (2 x 10 mL) und anschließend mit EtOH/Wasser (1:1, 10 mL). Der hellgraue Feststoff wird im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet.

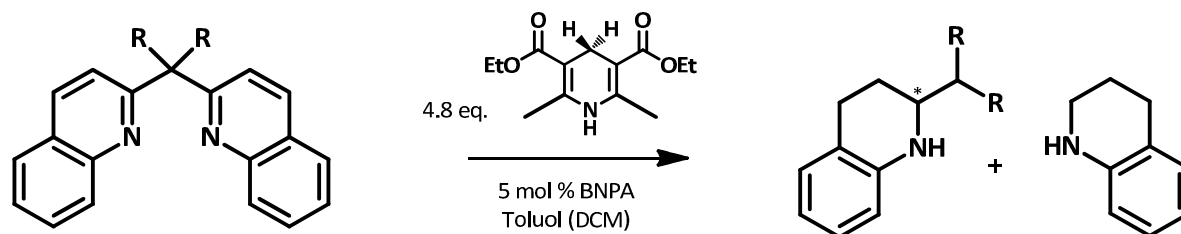
Ausbeute: 275 mg (0.79 mmol, 73 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3069 (w), 3053 (w), 2484 (w, br), 2161 (w, br), 1618 (w), 1592 (m), 1508 (w), 1466 (w), 1433 (w), 1330 (w), 1304 (w), 1256 (s), 1230 (vs), 1203 (m), 1160 (m), 1075 (m), 1054 (s), 992 (m), 965 (m), 951 (m), 892 (m), 812 (m), 750 (m), 717 (w), 695 (w), 657 (w), 577 (w), 562 (w), 532 (w), 483 (w), 465 (w), 442 (w), cm^{-1} .

MS (ESI): berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{P}^-$ $[\text{M} - \text{H}]^-$ 347.0479; gefunden 347.05 m/z.

5.5. Transfer-Hydrierung nach RUEPING

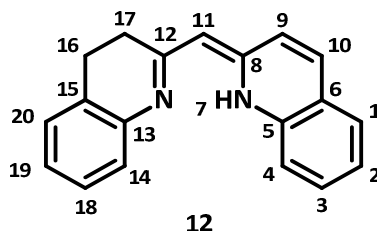
5.5.1. Beschreibung des Hydrierungsversuches zum BTHC-Derivat



Es wurde 0.3 mmol Bis-Chinolin-Derivat in 3 – 5 mL Toluol (DCM) gelöst und mit einem Gemisch aus 1.44 mmol Hantzschem Ester (4.8 eq., 365 mg) und 0.015 mmol BNPA (5 mol %, 5 mg) versetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 2 h bei 60 °C konnten überwiegend nur Spaltprodukte erhalten werden.

Analytik der Spaltprodukte erfolgte mittels GC_b-MS.

5.5.2 Darstellung des teilhydrierten Bis-Chinolin-Derivates 12



272.34 g/mol

Es wird 0.3 mmol Bis-Chinolin-Derivat in 3 – 5 mL Toluol (DCM) gelöst und mit einem Gemisch aus 0.36 mmol Hantzschem Ester (1.2 eq., 91 mg) und 0.0075 mmol BNPA (2.5 mol %, 2.6 mg) versetzt. Nach 2 h bei 60 °C werden 2 mL 20 %ige NaOH-Lsg. zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Man trocknet die org. Phase mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Produkt wird als oranger Feststoff nach flashchromatografischer Isolation (SiO₂, Pentan : TBME = 10 : 1 (v:v)) erhalten.

Ausbeute: ~ 22 % ^[114]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 13.02 (1H, N-7), 7.93 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-1) 7.89 (d J = 8.7 Hz, 1H, H-10), 7.65 (m, 2H, H-19, H-2), 7.37 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H-4), 7.21 (m, 1H, H-18), 7.09 (m, 1H, H-20), 7.07 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H-9), 6.98 (m, 1H, H-14), 6.88 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H-19), 5.28 (s, 1H, H-11), 2.90 (t, J = 6.3 Hz, 2H, H-16), 2.76 (t, J = 6.3, 2H, H-17) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 159.4 (C-12), 147.9 (C-8), 147.3 (C-13), 138.9 (C-5), 135.2 (C-1), 129.3 (C-10), 128.3 (C-2), 127.5 (C-4), 127.3 (C-18), 125.2 (C-15), 124.3 (C-6), 124.2 (C-20), 122.2 (C-9), 120.7 (C-14), 115.5 (C-19), 94.7 (C-11), 29.1 (C-16), 25.8 (C-17) ppm.

GC_b-MS (EI, 70 eV): t_R = 20.6 – 21.6; 269 u. 271 m/z

6. Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Pozharskii, A. T. Soldatenkov, A. R. Katritzky, *Heterocycles in Life & Society*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1997**, preface.
- [2] a) F.W. A. Sertürner, *Journal der Pharmacie fuer Aerzte und Apotheker* **1806**, 14, 47–94; b) A. Hofmann, *LSD- Mein Sorgenkind*, 9. Auflage, dtv, München, **2001**; c) G. Habermehl, P. Hammann, *Naturstoffchemie*, Springer, Berlin, **1992**; d) E. Breitmaier, *Alkaloide*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1997**; e) H. G. Maier, *Chemie in unserer Zeit* **1984**, 18, 17–23;
- [3] H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem* **1986**, 98, 1028–1029.
- [4] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 726–728.
- [5] a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2162–2187; b) S. S. Stahl, J. L. Thorman, R. C. Nelson, M. A. Kozee, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7188–7189;
- [6] a) P. Chelikani, I. Fita, P. C. Loewen, *Cellular and Molecular Life Sciences (CMLS)* **2004**, 61, 192–208; b) C. D. Putnam, A. S. Arvai, Y. Bourne, J. A. Tainer, *J. Mol. Bio.* **2000**, 296, 295–309;
- [7] B. Helmstedt, *Chirality and Biological Activity*, Liss, New York **1990**.
- [8] a) G. F. Russel, J. I. Hills, *Science* **1971**, 172, 1043–1044; b) L. Friedman, J. G. Miller, *Science* **1971**, 172, 1044–1046;
- [9] a) J. Crosby, *Tetrahedron* **1991**, 47, 4789–4846; b) H.-J. Federsel, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, 27, 78–87;
- [10] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106–112.
- [11] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345–350.
- [12] a) Y. Gao, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7538–7539; b) W. S. Knowles, *Angew. Chem* **2002**, 41, 1998–2007; c) R. Noyori, *Angew. Chem* **2002**, 41, 2008–2022; d) K. B. Sharpless, *Angew. Chem* **2002**, 41, 2024–2043;
- [13] M. J. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8518–8519.
- [14] M. J. Burke, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10125–10138.
- [15] J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1581–1590.
- [16] K. R. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2731–2742.

- [17] K. E. Koenig, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, W. C. Christopfel, H. D. Barnstorff, R. B. Friedman, W. S. Knowles, B. R. Stults, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *Annals of NYAS* **1980**, 333, 16–22.
- [18] R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Letters* **1990**, 31, 6005–6008.
- [19] a) J. S. Johnson, D. A. Evans, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 325–335; b) D. A. Evans, D. M. Barnes, J. S. Johnson, T. Lectka, P. von Matt, S. J. Miller, J. A. Murry, R. D. Norcross, E. A. Shaughnessy, K. R. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7582–7594;
- [20] M. Pascaly, I. Jolk, B. Krebs, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 33, 334–341.
- [21] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie - Zur Funktion Chemischer Elemente in Lebensprozessen*, 4. Auflage, Teubner Verlag **2005**.
- [22] E. N. Baker, *Journal of Molecular Biology* **1988**, 203, 1071–1095.
- [23] <http://www.rcsb.org/pdb/explore/explore.do?structureId=2AZA> (**Februar 2014**).
- [24] S. V. Seetharaman, A. B. Taylor, S. Holloway, P. J. Hart, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **2010**, 503, 183–190.
- [25] <http://www.rcsb.org/pdb/explore/explore.do?structureId=3GTT> (**Februar 2014**).
- [26] a) H. Ellerton, N. F. Ellerton, H. A. Robinson, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* **1983**, 41, 143–247; b) G. Alzueti, L. Bubacco, L. Casellai, G. P. Rocco, B. Salvato, M. Beltramini, *Eur. J. Biochem.* **1997**, 247, 688–694; c) J. Markl, *Chemie in unserer Zeit* **1996**, 30, 6–18;
- [27] A. Volbeda, W. G. J. Hol, *J. Mol. Bio.* **1989**, 209, 249–279.
- [28] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563–2606.
- [29] a) Z. Tyekár, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2677–2689; b) P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flörke, K. Wieghardt, *Angew. Chem* **1998**, 110, 2340–2343; c) P. Chaudhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1165–1168;
- [30] J. Reim, B. Krebs, *Angew. Chem* **1994**, 106, 2040–2041.
- [31] a) E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M. D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 521–542; b) K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 727–735; c) E. I. Solomon, P. Cheng, M. Metz, S.-K., Lee, A. E. Palmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4570–4590;

- [32] a) A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, M. Mukai, T. Kitagawa, H. Einaga, *Angew. Chem* **1998**, *110*, 874–875; b) N. W. Aboelella, E. A. Lewis, A. M. Reynolds, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10660–10661; c) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975–8976; d) R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3690–3692; e) S. Mahaprata, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young, Jr., Ch. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11555–11574; f) A. P. Cole, D. E. Root, P. Mukherjee, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **1996**, *273*, 1848–1850; g) F. Meyer, H. Pritzkow, *Angew. Chem* **2000**, *112*, 2199–2202;
- [33] K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12079–12080.
- [34] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867–3869.
- [35] C. X. Zhang, S. Kaderli, M. Costas, E.-i. Kim, Y.-M. Neuhold, K. D. Karlin, A. D. Zuberbühler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1807–1824.
- [36] L. M. Mirica, X. Ottenwaelde, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013–1046.
- [37] H. Liang, M. Dahan, K. D. Karlin, *Bio-inorganic Chemistry* **1999**, *3*, 168–175.
- [38] S. Mahaprata, S. Kaderli, A. Llobet, Y. Neuhold, T. Palanche, J. Halfen, V. Young, T. Kaden, L. Que, A. Zuberbühler, W. Tolman **1997**, *36*, 6343–6356.
- [39] T. D. P. Stack, *Dalton Trans* **2003**, 1881–1889.
- [40] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047–1076.
- [41] Manfred Steinbach, *Diplomarbeit im AK Göttlich* **2009**.
- [42] F. Grasemann, *Dissertation im AK Göttlich* **2008**.
- [43] L. Birkofer, H. D. Engels, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2212–2219.
- [44] L. Birkofer, S. M. Kim, H. D. Engels, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1495–1504.
- [45] a) H. Vorbrueggen, M. Maas, *Heterocycles* **1988**, *27*, 2659; b) N. Verdnikov, R. Miftakov, S. V. Borisoglebski, K. G. Caulton, B. N. Solomonov, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2002**, *38*, 406–416;
- [46] G. Scheibe, E. Rossner, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1920**, *53*, 2064–2069.
- [47] I. Jacquemond-Collet, F. Benoit-Vical, Mustofa, A. Valentin, E. Stanislas, M. Mallié, I. Fourasté, *Planta Med.* **2002**, *68*, 68–69.

- [48] J. H. Rakotoson, N. Fabre, I. Jacquemond-Collet, S. Hannedouche, I. Fourasté, C. Moulis, *Planta Med.* **1998**, *64*, 762–763.
- [49] P. J. Houghton, T. Z. Woldemariam, Y. Watanabe, and M. Yates, *Planta Med.* **1999**, *65*, 250–254.
- [50] a) D. Heller, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, *In Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, de Vries, J. G., Elsevier, C. J., Eds.; Wiley-VCH Publishers: Weinheim **2007**; b) P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, Academic Press: New York, **1979**, 175; c) H.-U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler, *In Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed., B. Cornils, W. A. Herrmann, Eds., Wiley-VCH: Weinheim **2000**, Chapter 3.3.1;
- [51] D.-S. Wang, Q.-A. Chen, S.-M. Lu, Y.-G. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2557–2590.
- [52] W.-B. Wang, S.-M. Lu, P.-Y. Yang, X.-W. Han, Y.-G. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10536–10537.
- [53] M. Rueping, A. P. Antonchick, T. Theissmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3683–3686.
- [54] D. M. Hodgson, D. A. Selden, A. G. Dossetter, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3841–3849.
- [55] P. Wipf, J.-K. Jung, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6319–6337.
- [56] S. Torchy, G. Cordonnier, Didier Barbry, J. J. Vanden Eynde, *Molecules* **2002**, *7*, 528–533.
- [57] M. Rueping, E. Sugiono, F. R. Schoepke, *Synlett* **2010**, *6*, 852–865.
- [58] a) C. F. Lane, *Synthesis* **1974**, 135–146; b) H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, London **1972**;
- [59] G. W. Gribble, J. H. Hofman, *Synthesis* **1977**, 859–860.
- [60] G. W. Gribble, P. W. Heald, *Synthesis* **1975**, 650–652.
- [61] G.W. Gribble, P. D. Lord, J. Skotnicki, S.E. Dietz, J. T. Eaton, J. L. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7812–7814.
- [62] V. A. Davankov, *Chromatographia* **1989**, *27*, 475–482.
- [63] W. A. Herrmann, D. Baskakov, E. Herdtweck, S. D. Hoffmann, T. Bunlaksananusorn, F. Rampf, L. Rodefeld, *Organometallics* **2006**, *25*, 2449–2456.
- [64] Zd. H. Skraup, *Monatsh. Chem.* **1880**, *1*, 316–318.
- [65] O. Doebner, W. v. Miller, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1881**, *14*, 2812–2817.

- [66] Y. Matsubara, S. Hirakawa, Y. Yamaguchi, Z.-i. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7670–7673.
- [67] L. Knorr, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1886**, *236*, 69–115.
- [68] O. Sugimoto, M. Mori, K. Moriya, K. Tanji, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1112–1118.
- [69] A. Cozzi-Lepri, A. N. Phillips, A. d'Arminio Monforte, N. Piersantelli, A. Orani, N. Petrosillo, F. Leoncini, A. Scerbo, P. Tundo, N. Abrescia, M. Moroni, *JID* **2002**, *185*, 1062–1069.
- [70] S. Keynan, N. M. Hooper, A. Felici, G. Amicosante, A. J. Turner, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1995**, *39*.
- [71] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323–5324.
- [72] H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Letters* **1966**, *7*, 5239–5244.
- [73] a) R. E. Lowenthal, S. Masamune, *Tetrahedron Letters* **1991**, *32*, 7373–7376; b) D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232–240;
- [74] H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1553–1565.
- [75] H. Fritschi, U. Leutenegger, K. Siegemann, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1541–1552.
- [76] http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/General_Information/chiral_bisoxazoline_ligands.Par.0001.File.tmp/chiral_bisoxazoline_ligands.pdf **2013**.
- [77] a) W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, *21*, 50–58; b) C. J. Cramer, W. B. Tolman, H. H. Theopold, A. L. Rheingolg, *PNAS* **2003**, *100*, 3635–3640;
- [78] a) S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1154–1169; b) A. P. Cole, V. Mahadevan, L. M. Mirica, X. Ottenwaelde, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7345–7364;
- [79] L. Que, W. B. Tolman, *Angew. Chem* **2002**, *114*, 1160–1185.
- [80] L. M. Mirica, D. J. Rudd, M. A. Vance, E. I. Solomon, K. O. Hodgson, B. Hedman, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2654–2665.
- [81] E. Pidcock, S. DeBeer, H. V. Obias, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1870–1878.
- [82] H. V. Obias, Y. Lin, N. N. Murthy, E. Pidcock, E. I. Solomon, M. Ralle, N. J. Blackburn, Y.-M. Neuhold, A. D. Zuberbühler, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12960–12961.
- [83] L. M. Mirica, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2131–2133.

- [84] J. R. Ferraro, W. R. Walker, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1382–1386.
- [85] H.-C. Liang, M. J. Henson, L. Q. Hatcher, M. A. Vance, C. X. Zhang, D. Lahti, S. Kaderli, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, A. D. Zuberbühler et al., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4115–4117.
- [86] E.C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim **1996**, S. 276.
- [87] S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11575–11586.
- [88] M. Taki, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6203–6204.
- [89] S. Itoh, M. Taki, H. Nakao, P. L. Holland, W. B. Tolman, L. Que, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 409–411.
- [90] P. L. Holland, K. R. Rodgers, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1210–1213.
- [91] B. Valeur, *Molekular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [92] a) J. Mattay, *Chemie in unserer Zeit* **2002**, *36*, 98–106; b) D. Weiß, H. Brandl, *Chemie in unserer Zeit* **2013**, *47*, 50–54;
- [93] A. Jablonski, *Nature* **1931**, *131*, 839–840.
- [94] a) H. Mustroph, S. Ernst, *Chemie in unserer Zeit* **2011**, *45*, 256–269; b) E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182–1201; c) J. Franck, E. G. Dymond, *Transactions of the Faraday Society* **1926**, *21*, 536–542;
- [95] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 336–347.
- [96] a) Y. Takaoka, A. Ojida, I. Hamachi, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4182–4200; b) P. Haberkant, R. Raijmakers, M. Wildwater, T. Sachsenheimer, B. Brügger, K. Maeda, M. Houweling, A.-C. Gavin, C. Schultz, G. van Meer et al., *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4125–4130; c) G. U. Nienhaus, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9130–9132; d) A. Mayer, S. Neuenhofer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1097–1126; e) Y. Kanaoka, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 142–152; f) B. Ernst, H. Schill, D. Tessmann, *Histochemie* **1966**, *6*, 46–49;
- [97] a) A. Kreimeyer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 158–165; b) G. Liaptsis, D. Hertel, K. Meerholz, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9742–9746; c) M. Bremer, P. Kirsch, M. Klasen-Memmer, K. Tarumi, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9048–9065; d) P. Zacharias, M. C. Gather, M. Rojahn, O. Nuyken, K. Meerholz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4467–4471;
- [98] C. J. Humphreys, *MRS Bulletin* **2008**, *33*, 459–470.
- [99] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, J. Cornil, *PNAS* **2002**, *99*, 5804–5809.
- [100] R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8300–8334.

- [101] J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [102] H. Shirakawa, E. J. Louise, A. G. MacDiarmid, C. K. Chang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578–580.
- [103] a) S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani in *Topics in Current Chemistry* (Eds.: V. Balzani, S. Campagna), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**; b) X. Yang, D. Neher, D. Hertel, T. K. Däubler, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 161–166; c) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, *84*, 85–277;
- [104] A. Krapcho, J. R. Powell, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 3713–3714.
- [105] a) K. Winterfeld, H. Franke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 736–737; b) K. C. Langry, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2400–2404;
- [106] *DIN 5031 Teil 7: Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik*; Benennung der Wellenlängenbereiche. **1984**.
- [107] David F. Eaton, *Pure & Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107–1114.
- [108] W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem* **1961**, *65*, 229–235.
- [109] David R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* **2009**, 90. Auflage.
- [110] A. Beitat, S. P. Foxon, C.-C. Brombach, H. Hausmann, F. W. Heinemann, F. Hampel, U. Monkowius, C. Hirtenlehner, G. Knör, S. Schindler, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5090.
- [111] a) L. Pohl, M. Eckle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 381; b) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515; c) R. E. Hoffman, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 606–616;
- [112] F. Effenberger, R. Maier, K.-H. Schönwälder, T. Ziegler, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2766–2782.
- [113] L. F. Tietze, E. Voss, U. Hartfield, *Organic Synthesis* **1993**, *8*, 254–258.
- [114] D. Marscholl, *Master-Thesis im AK Göttlich* **2011**.

7. Datenanhang

7.1 Fluoreszenzquantenausbeute – Extinktionskalibriergeraden

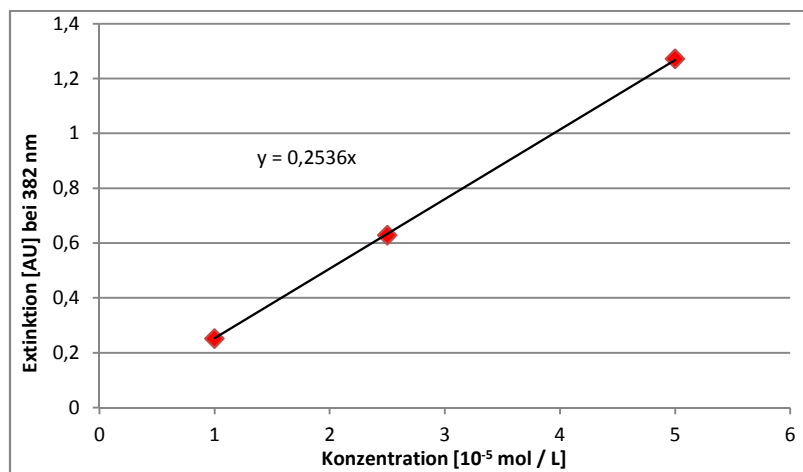


Abbildung 7-1: Extinktionskalibriergerade DPIP; in Cyclohexan bei 382 nm

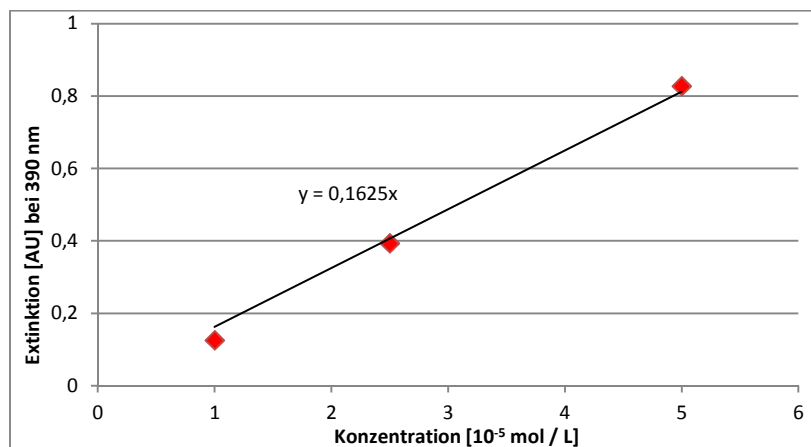


Abbildung 7-2: Extinktionskalibriergerade PCIC; in Cyclohexan bei 390 nm

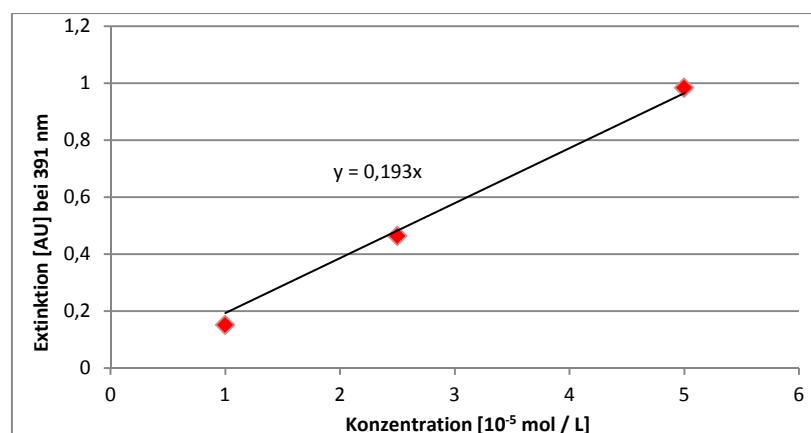


Abbildung 7-3: Extinktionskalibriergerade PhCIC; in Cyclohexan bei 391 nm

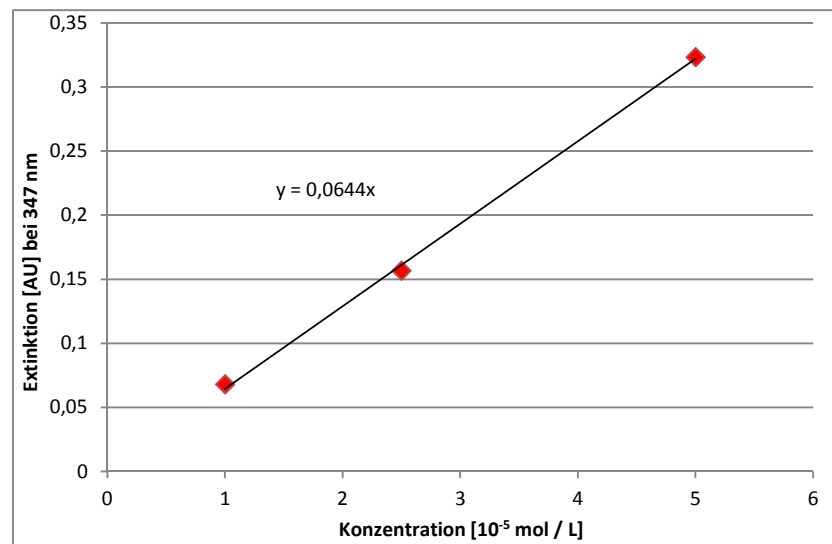


Abbildung 7-7: Extinktionskalibriergerade Chininsulfat; in 0.5 M H_2SO_4 bei 347 nm

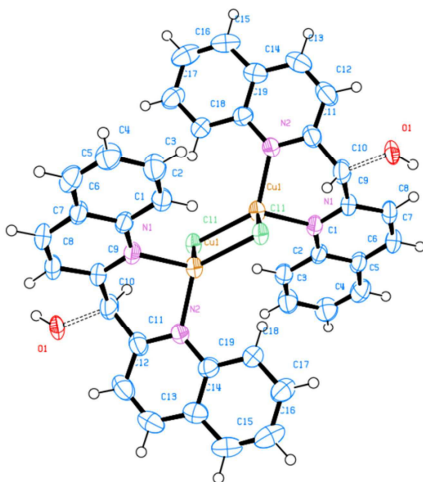
7.2 Kristalldaten [Cu(BC-OH)Cl]₂

Table 1. Crystal data and structure refinement for goet819r.

Identification code	goet819r
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₈ Cl ₂ Cu ₂ N ₄ O ₂
Formula weight	770.62
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.815(2) Å alpha = 90 deg. b = 9.952(2) Å beta = 104.09(3) deg. c = 16.772(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1589.0(6) Å ³
Z, Calculated density	Z, 1.611 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.550 mm ⁻¹
F(000)	784
Crystal size	0.40 x 0.24 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.96 to 28.17 deg.
Limiting indices	-12<h<11, -13<k<13, -22<l<22
Reflections collected / unique	13683 / 3833 [R(int) = 0.0842]
Completeness to theta = 28.17	98.2 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.8860 and 0.5760
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3833 / 0 / 220
Goodness-of-fit on F ²	0.917
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1180
R indices (all data)	R1 = 0.0915, wR2 = 0.1351
Largest diff. peak and hole	0.694 and -0.644 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goet819r. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	490(2)	8683(3)	4346(2)	44(1)
C(1)	1960(3)	4874(4)	6342(2)	38(1)
C(2)	2975(4)	3941(4)	6738(3)	46(1)
C(3)	2644(4)	3096(5)	7249(3)	56(1)
C(4)	1282(5)	2927(5)	7388(3)	58(1)
C(5)	279(4)	3828(5)	7812(3)	55(1)
C(6)	588(4)	4821(4)	6484(3)	42(1)
C(7)	-393(4)	5777(5)	6077(3)	53(1)
C(8)	-17(4)	6716(5)	5592(3)	49(1)
C(9)	1360(3)	6711(4)	5478(3)	42(1)
C(10)	1814(4)	7738(5)	4923(3)	54(1)
C(11)	3020(4)	8621(4)	5365(3)	46(1)
C(12)	2852(5)	10003(5)	5451(3)	58(1)
C(13)	3985(5)	10774(5)	5828(3)	59(1)
C(14)	5286(5)	10156(4)	6159(3)	49(1)
C(15)	6491(6)	10879(5)	6591(3)	58(1)
C(16)	7798(6)	10228(5)	6906(3)	65(1)
C(17)	7821(5)	8833(5)	6796(3)	55(1)
C(18)	6676(4)	8107(4)	6377(3)	46(1)
C(19)	5386(4)	8763(4)	6051(3)	41(1)
Cl(1)	6873(1)	4485(1)	5964(1)	41(1)
Cu(1)	4241(1)	5945(1)	5517(1)	42(1)
N(1)	2311(3)	5812(3)	5827(2)	40(1)
N(2)	4250(3)	8003(3)	5646(2)	39(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goet819r.

O(1)-C(10)	1.759(4)
C(1)-N(1)	1.371(5)
C(1)-C(2)	1.405(5)
C(1)-C(6)	1.424(5)
C(2)-C(3)	1.361(6)
C(3)-C(4)	1.414(6)

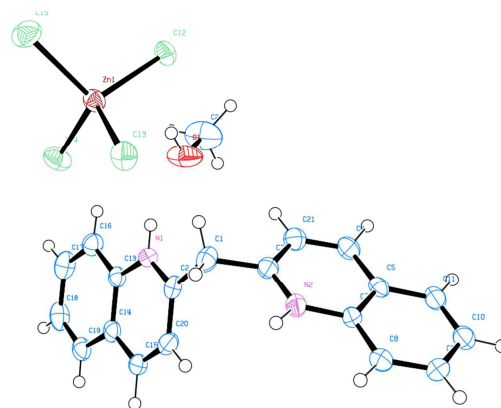
7.3 Kristalldaten H₂BC[ZnCl₄] x CH₃OH

Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich12001.

Identification code	goettlich12001
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₄ N ₂ O Zn
Formula weight	511.55
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.2998(19) Å alpha = 90 deg. b = 14.654(3) Å beta = 91.85(3) deg. c = 15.986(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	2177.2(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.561 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.66 mm ⁻¹
F(000)	1040
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.89 to 27.48 deg.
Limiting indices	-9<h<12, -18<k<19, -20<l<20
Reflections collected / unique	20479 / 4982 [R(int) = 0.0649]
Completeness to theta = 27.48	99.9 %
Absorption correction	Semi-empiric
Max. and min. transmission	0.505 and 0.474
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4982 / 0 / 333
Goodness-of-fit on F ²	0.975
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0774
R indices (all data)	R1 = 0.0698, wR2 = 0.0864
Largest diff. peak and hole	0.569 and -0.393 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich12001. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5331(1)	1414(1)	1884(1)	29(1)
Cl(2)	3564(1)	1226(1)	2822(1)	31(1)
Cl(3)	7277(1)	2181(1)	2419(1)	38(1)
Cl(4)	4468(1)	2234(1)	784(1)	41(1)
Cl(5)	6115(1)	11(1)	1499(1)	47(1)
N(1)	3555(2)	4467(2)	1394(1)	26(1)
C(23)	4692(3)	5042(2)	3316(2)	28(1)
N(2)	5631(3)	5612(2)	3679(1)	30(1)
C(14)	3418(3)	5593(2)	251(2)	28(1)
C(5)	3965(3)	6057(2)	4713(2)	27(1)
C(7)	5334(3)	6133(2)	4368(2)	27(1)
C(10)	4700(3)	7140(2)	5770(2)	36(1)
C(19)	2800(3)	5877(2)	-526(2)	34(1)
C(16)	1929(3)	4213(2)	155(2)	34(1)
C(13)	2951(3)	4750(2)	580(2)	26(1)
C(15)	4482(3)	6087(2)	713(2)	31(1)
C(2)	4574(3)	4921(2)	1759(2)	28(1)
C(17)	1369(3)	4520(2)	-594(2)	42(1)
C(4)	2959(3)	5447(2)	4330(2)	32(1)
C(8)	6397(3)	6715(2)	4721(2)	38(1)
C(9)	6852(4)	7219(2)	5414(2)	40(1)
C(11)	3674(3)	6583(2)	5433(2)	33(1)
C(1)	5174(3)	4511(2)	2565(2)	33(1)
C(18)	1803(3)	5355(2)	-932(2)	41(1)
C(20)	5854(3)	5756(2)	1447(2)	31(1)
C(21)	3327(3)	4853(2)	3639(2)	33(1)
O(1)	2319(2)	3142(2)	2268(2)	57(1)
C(22)	843(4)	3085(3)	2403(4)	68(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich12001.

Zn(1)-Cl(4)	2.2572(8)
Zn(1)-Cl(3)	2.2730(9)
Zn(1)-Cl(2)	2.2760(10)
Zn(1)-Cl(5)	2.2766(8)
N(1)-C(2)	1.327(3)
N(1)-C(13)	1.378(3)
C(23)-N(2)	1.328(3)
C(23)-C(21)	1.392(4)

C(4)-C(5)	1.366(7)
C(5)-C(6)	1.409(6)
C(6)-C(7)	1.407(6)
C(7)-C(8)	1.348(6)
C(8)-C(9)	1.411(5)
C(9)-N(1)	1.322(5)
C(9)-C(10)	1.520(6)
C(10)-C(11)	1.515(6)
C(11)-N(2)	1.334(5)
C(11)-C(12)	1.397(6)
C(12)-C(13)	1.359(7)
C(13)-C(14)	1.420(6)
C(14)-C(15)	1.405(6)
C(14)-C(15)	1.423(6)
C(15)-C(16)	1.349(7)
C(16)-C(17)	1.408(7)
C(17)-C(18)	1.376(6)
C(18)-C(19)	1.411(5)
C(19)-N(2)	1.381(5)
Cl(1)-Cu(1)	2.2913(10)
Cl(1)-Cu(1)#1	2.4653(13)
Cu(1)-N(2)	2.059(3)
Cu(1)-N(1)	2.087(3)
Cu(1)-Cl(1)#1	2.4653(13)

N(1)-C(1)-C(2)	119.3(3)
N(1)-C(1)-C(6)	121.5(3)
C(2)-C(1)-C(6)	119.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.1(4)
C(2)-C(3)-C(4)	121.3(4)
C(5)-C(4)-C(3)	119.6(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(4)
C(7)-C(6)-C(5)	123.6(4)
C(7)-C(6)-C(1)	117.2(4)
C(5)-C(6)-C(1)	119.2(4)
C(8)-C(7)-C(6)	120.4(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.5(4)
N(1)-C(9)-C(8)	122.6(4)
N(1)-C(9)-C(10)	116.5(3)
C(8)-C(9)-C(10)	121.0(4)
C(11)-C(10)-C(9)	113.7(4)
C(11)-C(10)-O(1)	112.2(3)
C(9)-C(10)-O(1)	112.7(3)
N(2)-C(11)-C(12)	122.5(4)
N(2)-C(11)-C(10)	116.0(4)
C(12)-C(11)-C(10)	121.6(4)
C(13)-C(12)-C(11)	120.1(4)
C(12)-C(13)-C(14)	119.5(4)
C(19)-C(14)-C(13)	117.6(4)
C(19)-C(14)-C(15)	119.3(4)
C(13)-C(14)-C(15)	123.2(4)
C(16)-C(15)-C(14)	120.3(4)
C(15)-C(16)-C(17)	120.8(4)
C(18)-C(17)-C(16)	120.2(4)
C(17)-C(18)-C(19)	120.0(4)
N(2)-C(19)-C(14)	122.0(4)
N(2)-C(19)-C(18)	118.6(4)
C(14)-C(19)-C(18)	119.4(4)
Cl(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	83.40(4)
N(2)-Cu(1)-N(1)	91.05(12)
N(2)-Cu(1)-Cl(1)	127.86(9)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	124.45(9)
N(2)-Cu(1)-Cl(1)#1	105.93(10)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	109.95(10)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	96.60(4)
C(9)-N(1)-Cl(1)	118.8(3)
C(9)-N(1)-Cu(1)	115.6(3)
C(1)-N(1)-Cu(1)	125.6(2)
C(11)-N(2)-C(19)	118.3(3)
C(11)-N(2)-Cu(1)	116.2(3)
C(19)-N(2)-Cu(1)	125.3(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+1, -y+1, -z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goett919r.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
-2 π h² a² U₁₁ + ... + 2 π h a² b² U₁₂]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	25(1)	54(2)	51(2)	12(1)	7(1)	13(1)
C(1)	27(2)	43(2)	42(2)	-6(2)	7(1)	-3(1)
C(2)	35(2)	45(2)	57(2)	6(2)	11(2)	2(2)
C(3)	45(2)	63(3)	61(3)	12(2)	12(2)	7(2)
C(4)	57(2)	61(3)	58(3)	11(2)	24(2)	-4(2)
C(5)	42(2)	66(3)	61(3)	-2(2)	21(2)	-9(2)
C(6)	28(2)	49(2)	50(2)	-6(2)	11(2)	-2(2)
C(7)	26(2)	60(3)	74(3)	-2(2)	15(2)	2(2)
C(8)	25(2)	54(3)	66(3)	5(2)	9(2)	7(2)
C(9)	25(2)	47(2)	51(2)	0(2)	5(1)	3(1)
C(10)	32(2)	57(3)	67(3)	14(2)	3(2)	7(2)
C(11)	39(2)	46(2)	54(2)	11(2)	14(2)	9(2)
C(12)	57(2)	48(2)	70(3)	11(2)	20(2)	18(2)
C(13)	75(3)	38(2)	67(3)	0(2)	24(2)	10(2)
C(14)	60(2)	40(2)	50(3)	1(2)	17(2)	-1(2)
C(15)	84(3)	39(2)	52(3)	-3(2)	18(2)	-15(2)
C(16)	74(3)	62(3)	52(3)	-2(2)	3(2)	-20(2)
C(17)	49(2)	56(3)	56(3)	0(2)	4(2)	-12(2)
C(18)	38(2)	44(2)	56(3)	-3(2)	9(2)	-4(2)
C(19)	41(2)	39(2)	44(2)	2(2)	11(2)	-3(2)
Cl(1)	26(1)	44(1)	51(1)	3(1)	4(1)	6(1)
Cu(1)	28(1)	41(1)	58(1)	1(1)	9(1)	5(1)
N(1)	26(1)	43(2)	50(2)	4(2)	7(1)	2(1)
N(2)	32(1)	36(2)	50(2)	4(1)	11(1)	5(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goett919r.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-348	8432	4459	65
H(2)	3895	3967	6659	55
H(3)	3341	2379	7517	68
H(4)	1065	2257	7741	69
H(5)	-635	3783	7198	66
H(7)	-1327	5760	6144	63
H(8)	-674	7376	5338	58
H(10)	2180(50)	7210(50)	4510(30)	64
H(12)	1957	10404	5246	69
H(13)	3861	11718	5869	71
H(15)	6438	11824	6657	78
H(16)	8499	10716	7206	78
H(17)	8690	8391	7013	66
H(18)	6754	7165	6307	56

C(23)-C(1)	1.511(4)
N(2)-C(7)	1.376(3)
C(14)-C(15)	1.414(4)
C(14)-C(19)	1.415(4)
C(14)-C(13)	1.415(4)
C(5)-C(7)	1.408(4)
C(5)-C(11)	1.418(4)
C(5)-C(4)	1.419(4)
C(7)-C(8)	1.408(4)
C(10)-C(11)	1.355(4)
C(10)-C(9)	1.400(4)
C(19)-C(18)	1.351(4)
C(16)-C(17)	1.366(4)
C(16)-C(13)	1.393(4)
C(15)-C(20)	1.362(4)
C(2)-C(20)	1.399(4)
C(2)-C(1)	1.512(4)
C(17)-C(18)	1.402(5)
C(4)-C(21)	1.374(4)
C(8)-C(9)	1.372(4)
O(1)-C(22)	1.398(4)

Cl(4)-Zn(1)-Cl(3)	106.75(4)
Cl(4)-Zn(1)-Cl(2)	109.34(3)
Cl(3)-Zn(1)-Cl(2)	113.28(3)
Cl(4)-Zn(1)-Cl(5)	111.93(3)
Cl(3)-Zn(1)-Cl(5)	107.03(3)
Cl(2)-Zn(1)-Cl(5)	108.54(3)
C(2)-N(1)-C(13)	124.1(2)
N(2)-C(20)-C(23)	119.5(3)
N(2)-C(23)-C(1)	117.6(3)
C(21)-C(23)-C(1)	122.9(2)
C(23)-N(2)-C(7)	123.5(2)
C(15)-C(14)-C(13)	124.4(3)
C(15)-C(14)-C(13)	118.1(2)
C(19)-C(14)-C(13)	117.5(2)
C(7)-C(5)-C(11)	118.3(2)
C(7)-C(5)-C(4)	118.2(2)
C(11)-C(5)-C(4)	123.5(3)
N(2)-C(7)-C(5)	118.5(2)
N(2)-C(7)-C(8)	120.0(3)
C(5)-C(7)-C(8)	121.5(2)
C(11)-C(8)-C(9)	120.8(3)
C(18)-C(19)-C(14)	120.5(3)
C(17)-C(16)-C(13)	118.4(3)
N(1)-C(13)-C(16)	120.6(2)
N(1)-C(13)-C(14)	117.8(2)
C(16)-C(13)-C(14)	121.6(2)
C(20)-C(15)-C(14)	121.0(3)
N(1)-C(2)-C(1)	119.2(2)
N(1)-C(2)-C(1)	118.3(2)
C(20)-C(2)-C(1)	122.5(2)
C(16)-C(17)-C(18)	121.2(3)
C(21)-C(4)-C(5)	120.1(3)
C(9)-C(8)-C(7)	117.7(3)
C(8)-C(9)-C(10)	121.7(3)
C(10)-C(11)-C(5)	120.0(3)
C(23)-C(1)-C(2)	111.2(2)
C(19)-C(18)-C(17)	120.7(3)
C(15)-C(20)-C(2)	119.9(3)
C(4)-C(21)-C(23)	120.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich12001.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
-2 π h² a² U₁₁ + ... + 2 π h a² b² U₁₂]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	26(1)	31(1)	29(1)	2(1)	5(1)	2(1)
Cl(2)	27(1)	40(1)	27(1)	1(1)	5(1)	-4(1)
Cl(3)	27(1)	48(1)	39(1)	-4(1)	2(1)	-3(1)
Cl(4)	44(1)	42(1)	35(1)	12(1)	-3(1)	-5(1)
Cl(5)	42(1)	32(1)	66(1)	-4(1)	17(1)	3(1)
N(1)	30(1)	23(1)	26(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(23)	35(2)	26(1)	24(1)	3(1)	-3(1)	3(1)
N(2)	31(1)	33(1)	26(1)	-3(1)	4(1)	-2(1)
C(14)	28(1)	28(1)	28(1)	-4(1)	8(1)	7(1)
C(5)	30(1)	27(1)	23(1)	7(1)	3(1)	4(1)
C(7)	34(2)	25(1)	22(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(10)	51(2)	30(2)	28(2)	3(1)	7(1)	3(1)
C(19)	41(2)	32(2)	29(2)	1(1)	8(1)	11(1)
C(16)	30(2)	37(2)	34(2)	-5(1)	-1(1)	-3(1)
C(13)	27(1)	28(1)	24(1)	-2(1)	3(1)	6(1)
C(15)	37(2)	25(1)	31(2)	-3(1)	11(1)	3(1)
C(2)	29(2)	31(1)	25(1)	-9(1)	1(1)	3(1)
C(17)	32(2)	34(2)	30(2)	-13(2)	-4(1)	6(2)
C(4)	31(2)	37(2)	29(2)	6(1)	0(1)	2(1)
C(8)	44(2)	40(2)	31(2)	-2(1)	9(1)	-14(1)
C(9)	54(2)	34(2)	32(2)	-4(1)	3(2)	-14(2)
C(11)	40(2)	32(2)	27(2)	4(1)	7(1)	6(1)
C(1)	40(2)	32(2)	28(2)	-5(1)	-6(1)	4(1)
C(18)	44(2)	52(2)	26(2)	0(2)	-4(1)	20(2)
C(20)	27(2)	29(1)	36(2)	-9(1)	4(1)	-2(1)
C(21)	35(2)	34(2)	29(2)	3(1)	-5(1)	-2(1)
O(1)	43(1)	36(1)	95(2)	17(1)	23(1)	6(1)
C(22)	36(2)	67(3)	103(4)	17(3)	14(2)	7(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich12001.

	x	y	z	U(eq)
H(17)	3120(30)	6391(17)	-709(17)	28(7)
H(16)	1690(30)	3691(18)	390(17)	30(8)
H(22)	2780(30)	6559(18)	5664(19)	46(9)
H(21)	1960(30)	5350(18)	4592(18)	46(9)
H(20)	2670(30)	4537(18)	3375(18)	43(8)
H(8)	6510(40)	5610(20)	3460(20)	55(10)
H(18)	4790(30)	6083(18)	487(16)	32(7)
H(11)	4830(30)	3924(19)	2590(16)	29(7)
H(12)	6230(30)	4505(16)	2531(16)	30(7)
H(6)	6800(30)	7557(19)	5672(18)	45(8)
H(23)	7380(30)	6702(19)	4482(19)	46(8)
H(15)	1490(30)	5540(20)	-1380(20)	52(10)
H(19)	5740(30)	6059(17)	1732(15)	26(7)
H(7)	4490(30)	7506(19)	6239(19)	44(8)
H(14)	710(30)	4177(19)	-897(18)	45(9)
H(9)	610(40)	3600(30)	2410(30)	84(14)
H(13)	410(60)	2860(40)	1840(40)	100(30)
H(10)	2710(40)	2630(30)	2280(30)	93(15)
H(24)	3250(30)	3981(18)	1512(17)	30(8)
H(25)	500(60)	2750(40)	2960(40)	170(20)

7.4 Kristalldaten $[\text{Cu}_2(\text{BnBC-OH})(\text{CH}_3\text{OH})] \times 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

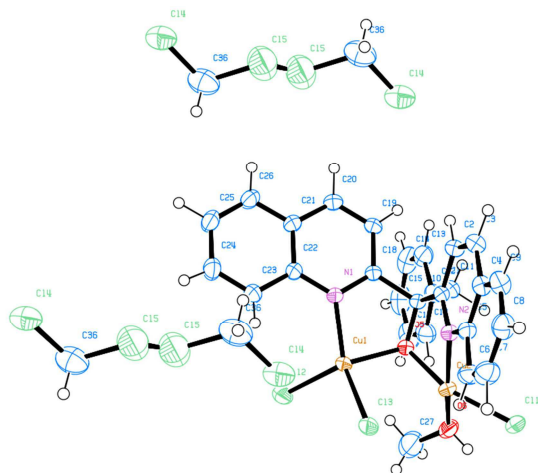


Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich12084.

Identification code	goettlich12084
Empirical formula	C55 H48 Cl8 Cu4 N4 O4
Formula weight	1366.73
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 0.8410(18) Å alpha = 78.62(3) deg. b = 0.8228(18) Å beta = 85.06(3) deg. c = 18.476(4) Å gamma = 83.39(3) deg.
Volume	1431.6(5) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.585 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.887 mm ⁻¹
F(000)	690
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	2.25 to 30.04 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -12<=k<=12, -25<=l<=25
Reflections collected / unique	25773 / 8311 [R(int) = 0.0361]
Completeness to theta = 30.04	99.1 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8311 / 0 / 433
Goodness-of-fit on F ²	1.069
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1191
R indices (all data)	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1260
Largest diff. peak and hole	1.886 and -0.820 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich12084. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	3187(1)	5693(1)	7906(1)	29(1)
Cl(1)	3497(1)	6785(1)	4980(1)	39(1)
N(1)	1042(2)	6247(2)	8387(1)	26(1)
C(1)	287(2)	7559(3)	6695(1)	27(1)
Cu(2)	2957(1)	6147(1)	6204(1)	29(1)
Cl(2)	4550(1)	4403(1)	8781(1)	46(1)
N(2)	1472(2)	7971(2)	6304(1)	28(1)
C(2)	-1176(2)	8538(3)	6661(1)	32(1)
Cl(3)	4968(1)	6641(1)	7059(1)	39(1)
C(3)	-1185(3)	9950(3)	6235(1)	34(1)
Cl(4)	4575(2)	9260(2)	8260(1)	60(1)
C(4)	176(3)	10465(3)	5863(1)	32(1)
Cl(5)	-5128(3)	9725(3)	9751(1)	89(1)
O(5)	1902(2)	5368(2)	7145(1)	27(1)
C(5)	1513(2)	9431(3)	5917(1)	30(1)
O(6)	3922(2)	4056(2)	6171(1)	38(1)
C(6)	2917(3)	9941(3)	5589(2)	38(1)
C(7)	2968(3)	11408(3)	5222(2)	44(1)
C(8)	1633(3)	12437(3)	5154(2)	43(1)
C(9)	267(3)	11975(3)	5471(1)	38(1)
C(10)	356(2)	8394(3)	7184(1)	26(1)
C(11)	-614(3)	4922(3)	6878(1)	30(1)
C(12)	-616(3)	3330(3)	7318(1)	32(1)
C(13)	-1915(3)	2866(3)	7761(2)	41(1)
C(14)	-1920(4)	1308(4)	8159(2)	54(1)
C(15)	-649(5)	369(4)	8137(2)	58(1)
C(16)	646(4)	881(4)	7795(2)	54(1)
C(17)	658(3)	2270(3)	7293(2)	42(1)
C(18)	-183(2)	6125(3)	7084(1)	25(1)
C(19)	-1641(2)	6209(3)	8267(1)	29(1)
C(20)	-1977(2)	6457(3)	8970(1)	32(1)
C(21)	-861(2)	6691(3)	9394(1)	28(1)
C(22)	720(2)	6582(3)	9084(1)	28(1)
C(23)	1910(3)	6859(3)	9491(1)	35(1)
C(24)	1585(3)	7237(3)	10172(1)	41(1)
C(25)	74(3)	7342(3)	10486(1)	40(1)
C(26)	-1095(3)	7866(3)	10197(1)	35(1)
C(27)	4676(5)	2964(5)	6746(2)	69(1)
C(36)	3867(9)	10307(8)	8933(5)	64(2)

7.5 Kristalldaten $[\text{Cu}(\text{BP}_{\text{RR}})(\text{CH}_3\text{OH})]_2^{2-} + \text{OTf}$

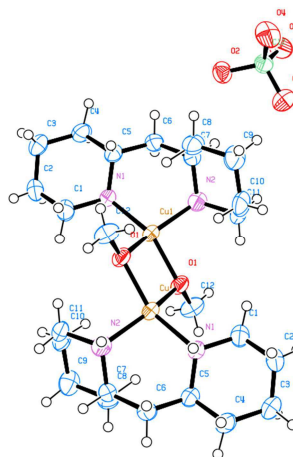


Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich12028.

Identification code	goettlich12028
Empirical formula	C12 H25 Cl Cu N2 O5
Formula weight	376.33
Temperature	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 11.153(2) Å alpha = 90 deg. b = 10.221(2) Å beta = 109.21(3) deg. c = 14.974(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1611.9(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.551 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.542 mm ⁻¹
F(000)	788
Crystal size	0.150 x 0.120 x 0.080 mm
Theta range for data collection	2.459 to 26.719 deg.
Limiting indices	-14<=h<=12, -11<=k<=12, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	13296 / 3388 [R(int) = 0.1081]
Completeness to theta = 25.242	99.9 %
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.54846 and 0.42563
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3388 / 0 / 290
Goodness-of-fit on F ²	1.045
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1179
R indices (all data)	R1 = 0.1127, wR2 = 0.1370
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.647 and -0.404 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich12028. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	3730(1)	5495(1)	-22(1)	37(1)
O(1)	4797(3)	3949(3)	320(2)	39(1)
N(1)	3067(4)	7221(4)	282(3)	36(1)
C(1)	4046(5)	8258(5)	563(5)	51(1)
Cl(2)	-2762(1)	4630(1)	-2288(1)	42(1)
O(2)	-2141(3)	5694(3)	-1686(2)	50(1)
N(2)	2054(4)	4585(4)	-389(3)	40(1)
C(3)	2410(5)	9990(5)	328(4)	47(1)
O(3)	-1928(4)	3533(4)	-2092(3)	69(1)
C(4)	1395(5)	8923(5)	444(4)	47(1)
O(4)	-3091(4)	5005(4)	-3260(3)	67(1)
C(5)	1823(4)	7700(4)	-354(3)	36(1)
O(5)	-3891(3)	4288(4)	-2084(3)	57(1)
C(6)	821(5)	6666(5)	-519(4)	41(1)
C(7)	997(4)	5394(5)	-1006(3)	38(1)
C(8)	1215(6)	5612(5)	-1958(4)	50(1)
C(9)	1292(6)	4319(6)	-2437(4)	54(1)
C(10)	2281(6)	3467(6)	-1752(5)	50(2)
C(11)	2079(6)	3275(5)	-831(4)	50(1)
C(12)	4893(7)	3177(7)	1133(5)	51(1)
C(2)	3615(6)	9430(6)	999(4)	51(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich12004.

Cu(1)-O(5)	1.9208(16)
Cu(1)-N(1)	2.0144(18)
Cu(1)-Cl(2)	2.2868(18)
Cu(1)-Cl(3)	2.2886(18)
Cl(1)-Cu(2)	2.2396(8)
N(1)-C(18)	1.334(3)
N(1)-C(22)	1.370(3)
C(1)-N(2)	1.327(3)
C(1)-C(2)	1.418(3)
C(1)-C(19)	1.546(3)
Cu(2)-O(5)	1.9416(16)
Cu(2)-O(6)	1.9899(19)
Cu(2)-N(2)	2.011(2)
Cu(2)-Cl(3)	2.6968(9)
N(2)-C(5)	1.372(3)
C(2)-C(3)	1.365(4)
C(3)-C(4)	1.413(3)
Cl(4)-C(36)	1.739(8)
C(4)-C(5)	1.417(3)
C(4)-C(9)	1.419(4)
Cl(5)-Cl(5)#1	1.176(5)
Cl(5)-C(36)#2	1.778(9)
O(5)-C(18)	1.409(2)
C(5)-C(6)	1.418(3)
O(6)-C(27)	1.450(4)
C(6)-C(7)	1.366(4)
C(7)-C(8)	1.414(4)
C(8)-C(9)	1.369(4)
C(10)-C(18)	1.530(3)
C(10)-C(11)	1.549(3)
C(11)-C(12)	1.594(4)
C(12)-C(17)	1.395(4)
C(12)-C(13)	1.406(3)
C(13)-C(14)	1.389(4)
C(14)-C(15)	1.371(5)
C(15)-C(16)	1.386(5)
C(16)-C(17)	1.393(4)
C(18)-C(19)	1.414(3)
C(19)-C(20)	1.364(3)
C(20)-C(21)	1.411(3)
C(21)-C(22)	1.416(3)
C(21)-C(26)	1.419(3)
C(22)-C(23)	1.416(3)
C(23)-C(24)	1.366(3)
C(24)-C(25)	1.410(4)
C(25)-C(26)	1.369(4)
C(36)-Cl(5)#3	1.778(9)
O(5)-Cu(1)-N(1)	82.59(7)
O(5)-Cu(1)-Cl(2)	140.39(6)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	107.78(6)
O(5)-Cu(1)-Cl(3)	92.18(5)
N(1)-Cu(1)-Cl(3)	143.03(6)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(3)	99.49(3)
Cl(18)-N(1)-C(22)	119.36(18)
Cl(18)-N(1)-Cu(1)	112.87(14)
C(22)-N(1)-Cu(1)	127.48(14)
N(2)-C(1)-C(2)	121.9(2)
N(2)-C(1)-C(18)	115.16(18)
C(2)-C(1)-C(18)	122.90(18)
O(5)-Cu(2)-O(6)	89.24(8)
O(5)-Cu(2)-N(2)	80.51(8)
O(6)-Cu(2)-N(2)	164.57(8)
O(5)-Cu(2)-Cl(1)	159.76(5)
O(6)-Cu(2)-Cl(1)	87.29(6)
N(2)-Cu(2)-Cl(1)	98.33(6)
O(5)-Cu(2)-Cl(3)	82.62(5)
O(6)-Cu(2)-Cl(3)	92.76(6)
N(2)-Cu(2)-Cl(3)	97.28(6)
Cl(1)-Cu(2)-Cl(3)	117.46(3)
C(1)-N(2)-C(5)	119.86(19)
C(1)-N(2)-Cu(2)	119.90(15)
C(5)-N(2)-Cu(2)	127.84(15)
C(3)-C(2)-C(1)	118.8(2)
Cu(1)-Cl(3)-Cu(2)	78.39(3)
C(2)-C(3)-C(4)	128.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)	117.7(2)
C(3)-C(4)-C(9)	122.9(2)
C(5)-C(4)-C(9)	119.3(2)
Cl(5)#1-Cl(5)-C(36)#2	136.6(4)
Cl(10)-O(5)-Cu(1)	116.02(12)
Cl(10)-O(5)-Cu(2)	112.45(13)
Cu(1)-O(5)-Cu(2)	106.76(7)
N(2)-C(5)-C(4)	120.8(2)
N(2)-C(5)-C(6)	120.0(2)
C(4)-C(5)-C(6)	119.1(2)
C(27)-O(6)-Cu(2)	128.9(2)
C(7)-C(6)-C(5)	120.1(2)
C(6)-C(7)-C(8)	121.1(2)
C(9)-C(8)-C(7)	119.9(3)
C(8)-C(9)-C(4)	120.5(3)
O(5)-C(10)-C(18)	108.20(16)
O(5)-C(10)-C(1)	108.09(16)
C(18)-C(10)-C(1)	107.64(17)
O(5)-C(10)-C(11)	109.31(18)
C(18)-C(10)-C(11)	114.43(17)
C(1)-C(10)-C(11)	108.90(17)
C(12)-C(11)-C(10)	114.68(18)
C(17)-C(12)-C(13)	118.2(3)
C(17)-C(12)-C(11)	121.2(2)
C(13)-C(12)-C(11)	120.7(2)
C(14)-C(13)-C(12)	120.5(3)
C(15)-C(14)-C(13)	120.5(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.0(3)
C(15)-C(16)-C(17)	120.0(3)
C(16)-C(17)-C(12)	120.7(3)
N(1)-C(18)-C(19)	122.28(19)
N(1)-C(18)-C(10)	115.39(17)
C(10)-C(18)-C(19)	122.28(18)
C(20)-C(19)-C(18)	119.1(2)
C(19)-C(20)-C(21)	119.92(19)
C(20)-C(21)-C(22)	119.39(19)
C(20)-C(21)-C(26)	122.4(2)
C(22)-C(21)-C(26)	119.2(2)
N(1)-C(22)-C(21)	120.65(19)
N(1)-C(22)-C(23)	120.12(19)
C(21)-C(22)-C(23)	119.2(2)
C(24)-C(23)-C(22)	120.1(2)
C(23)-C(24)-C(25)	121.0(2)
C(26)-C(25)-C(24)	120.0(2)
C(25)-C(26)-C(21)	120.4(2)
Cl(4)-C(36)-Cl(5)#3	111.4(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+1,-y+2,-z+2 #2 x-1,y,z #3 x+1,y,z

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich12028.

Cu(1)-O(1)#1	1.931(3)
Cu(1)-O(1)	1.943(3)
Cu(1)-N(2)	1.997(5)
Cu(1)-N(1)	2.022(4)
Cu(1)-Cu(1)#1	2.9882(12)
O(1)-C(12)	1.414(6)
O(1)-Cu(1)#1	1.931(3)
N(1)-C(1)	1.481(7)
N(1)-C(5)	1.484(6)
C(1)-C(2)	1.517(8)
C(2)-O(3)	1.424(4)
Cl(2)-O(4)	1.431(4)
Cl(2)-O(5)	1.434(4)
Cl(2)-O(2)	1.437(4)
N(2)-C(7)	1.487(6)
N(2)-C(11)	1.498(7)
C(3)-C(2)	1.501(8)
C(3)-C(4)	1.528(8)
C(4)-C(5)	1.527(7)
C(5)-C(6)	1.498(7)
C(6)-C(7)	1.535(7)
C(7)-C(8)	1.540(7)
C(8)-C(9)	1.520(8)
C(9)-C(10)	1.511(9)
Cl(8)-C(11)	1.482(8)
O(1)#1-Cu(1)-O(1)	79.06(14)
O(1)#1-Cu(1)-N(2)	149.80(17)
O(1)-Cu(1)-N(2)	97.48(16)
O(1)#1-Cu(1)-N(1)	101.53(15)
O(1)-Cu(1)-N(1)	152.33(15)
N(2)-Cu(1)-N(1)	95.13(17)
O(1)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	39.68(9)
O(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	39.38(9)
N(2)-Cu(1)-Cu(1)#1	130.83(13)
N(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	134.84(11)
Cl(2)-O(1)-Cu(1)	122.3(3)
Cl(2)-O(1)-Cu(1)	123.4(3)
Cu(1)#1-O(1)-Cu(1)	100.94(14)
C(1)-N(1)-C(5)	113.1(4)
C(1)-N(1)-Cu(1)	113.4(3)
C(5)-N(1)-Cu(1)	118.5(3)
N(1)-C(1)-C(2)	112.2(5)
O(3)-Cl(2)-O(4)	110.6(3)
O(3)-Cl(2)-O(5)	108.9(2)
O(4)-Cl(2)-O(5)	109.4(2)
O(3)-Cl(2)-O(2)	108.6(2)
O(4)-Cl(2)-O(2)	110.2(2)
O(5)-Cl(2)-O(2)	109.1(2)
C(7)-N(2)-C(11)	110.4(4)
C(7)-N(2)-Cu(1)	113.0(3)
C(11)-N(2)-Cu(1)	112.7(4)
C(2)-C(3)-C(4)	109.4(5)
C(5)-C(4)-C(3)	113.3(4)
C(5)-C(4)-C(6)	111.2(4)
N(1)-C(5)-C(4)	111.4(4)
C(6)-C(5)-C(4)	109.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)	118.1(4)
N(2)-C(7)-C(8)	112.0(4)
N(2)-C(7)-C(8)	108.7(4)
C(6)-C(7)-C(8)	113.7(4)
C(9)-C(8)-C(7)	111.2(4)
C(10)-C(9)-C(8)	108.8(5)
C(11)-C(10)-C(9)	114.1(5)
C(10)-C(11)-N(2)	108.9(5)
C(3)-C(2)-C(1)	110.7(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+1,-y+1,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich12028. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 π²h² [h²a²U11 + ... + 2 h k a² b² U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	38(1)	26(1)	45(1)	1(1)	11(1)	4(1)
O(1)	45(2)	27(2)	46(2)	7(1)	16(2)	3(1)
N(1)	38(2)	28(2)	40(2)	1(2)	8(2)	1(2)
C(1)	45(3)	39(3)	60(4)	-10(3)	16(3)	-3(2)
Cl(2)	49(1)	41(1)	33(1)	1(1)	10(1)	0(1)
O(2)	58(2)	48(2)	41(2)	-4(2)	12(2)	-6(2)
N(2)	50(3)	38(3)	31(2)	2(2)	12(2)	2(2)
C(3)	50(3)	34(3)	50(3)	-3(2)	24(3)	5(2)
O(3)	64(3)	50(2)	85(3)	-6(2)	15(2)	12(2)
C(4)	49(3)	39(3)	51(3)	-5(3)	12(3)	11(2)
O(4)	87(3)	88(3)	32(2)	5(2)	16(2)	-16(2)
C(5)	44(3)	32(3)	33(3)	0(2)	13(2)	3(2)
O(5)	49(2)	66(3)	53(2)	11(2)	15(2)	-6(2)
C(6)	36(3)	40(3)	45(3)	-4(2)	10(2)	4(2)
C(7)	33(2)	34(3)	43(3)	1(2)	9(2)	-2(2)
C(8)	59(3)	49(3)	48(2)	4(3)	9(3)	7(3)
C(9)	74(4)	49(3)	39(3)	-5(3)	19(3)	-4(3)
C(10)	69(4)	38(3)	67(4)	-21(3)	23(3)	0(3)
Cl(11)	53(3)	26(3)	57(4)	0(3)	2(3)	0(2)
C(12)	60(4)	47(4)	52(4)	13(3)	24(3)	14(3)
C(2)	49(3)	40(3)	59(4)	-10(3)	12(3)	-11(3)

Table 5. Hydrogen coordinates (x 10⁴) and isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich12028.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2840(50)	7030(60)	760(40)	66(19)
H(2)	4830(60)	8010(60)	1080(40)	67(17)
H(3)	4330(50)	8500(60)	120(40)	60(19)
H(4)	3470(40)	9110(40)	1590(30)	32(12)
H(5)	4210(50)	9930(50)	1110(30)	40(14)
H(6)	2590(50)	10400(50)	-270(40)	58(15)
H(7)	2040(50)	10680(50)	690(40)	54(15)
H(8)	1100(60)	8650(60)	600(50)	80(20)
H(9)	1270(50)	9150(50)	-470(40)	59(16)
H(10)	1950(40)	7890(40)	-900(30)	30(12)
H(11)	700(40)	6490(50)	140(30)	39(13)
H(13)	220(40)	4920(40)	-1160(30)	28(11)
H(14)	1990(50)	4490(50)	30(30)	26(15)
H(15)	500(50)	6010(50)	-2370(40)	51(15)
H(16)	430(50)	3920(50)	-2640(40)	50(15)
H(17)	1440(50)	4380(50)	-3090(40)	59(15)
H(18)	3100(50)	3940(50)	-1600(30)	38(13)
H(19)	1270(40)	2930(40)	-930(30)	27(11)
H(20)	2710(40)	2820(40)	-410(30)	21(11)
H(21)	2160(50)	6130(50)	-1790(30)	40(14)
H(22)	4130(70)	2860(70)	1130(50)	100(20)
H(23)	5540(60)	2660(60)	1260(40)	63(18)
H(24)	5110(60)	3710(60)	1640(50)	70(20)
H(25)	2310(60)	2830(70)	-2050(50)	90(30)
H(12)	20(40)	7000(40)	-810(30)	33(12)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich12004.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	18(1)	46(1)	25(1)	-8(1)	-1(1)	-2(1)
Cl(1)	32(1)	53(1)	26(1)	-7(1)	5(1)	6(1)
N(1)	20(1)	36(1)	24(1)	-7(1)	1(1)	-4(1)
C(1)	21(1)	38(1)	23(1)	-9(1)	-2(1)	-3(1)
Cu(2)	22(1)	48(1)	24(1)	-8(1)	2(1)	-1(1)
Cl(2)	26(1)	73(1)	34(1)	0(1)	-4(1)	5(1)
N(2)	22(1)	37(1)	26(1)	-9(1)	0(1)	-3(1)
C(2)	22(1)	43(1)	32(1)	-7(1)	-2(1)	-2(1)
Cl(3)	22(1)	64(1)	33(1)	-10(1)	0(1)	-20(1)
C(3)	26(1)	41(1)	35(1)	-8(1)	-5(1)	0(1)
Cl(4)	45(1)	56(1)	79(1)	-15(1)	3(1)	-5(1)
C(4)	38(1)	39(1)	29(1)	-8(1)	-5(1)	-4(1)
Cl(5)	79(1)	112(2)	76(1)	-7(1)	-10(1)	-22(1)
O(5)	20(1)	38(1)	24(1)	-8(1)	-1(1)	-2(1)
C(5)	25(1)	39(1)	26(1)	-8(1)	0(1)	-6(1)
O(6)	39(1)	45(1)	30(1)	-10(1)	6(1)	4(1)
C(6)	29(1)	44(1)	41(1)	-8(1)	4(1)	-8(1)
C(7)	41(1)	48(2)	44(1)	-8(1)	5(1)	-15(1)
C(8)	49(2)	42(1)	37(1)	-2(1)	-4(1)	-12(1)
C(9)	38(1)	41(1)	37(1)	-5(1)	-9(1)	-4(1)
C(10)	19(1)	26(1)	24(1)	-8(1)	-1(1)	-4(1)
C(11)	24(1)	40(1)	29(1)	-8(1)	-5(1)	-5(1)
C(12)	30(1)	40(1)	32(1)	-13(1)	-5(1)	-7(1)
C(13)	40(1)	47(1)	39(1)	-12(1)	-1(1)	-15(1)
C(14)	71(2)	56(2)	41(1)	-10(1)	0(1)	-30(2)
C(15)	91(3)	39(2)	48(2)	-5(1)	-18(2)	-20(2)
C(16)	66(2)	40(2)	60(2)	-16(1)	-23(2)	1(1)
C(17)	39(1)	44(1)	47(1)	-17(1)	-7(1)	-4(1)
C(18)	20(1)	33(1)	23(1)	-5(1)	1(1)	-4(1)
C(19)	19(1)	40(1)	30(1)	-8(1)	-2(1)	-5(1)
C(20)	22(1)	40(1)	31(1)	-7(1)	3(1)	-4(1)
C(21)	27(1)	33(1)	25(1)	-5(1)	2(1)	-4(1)
C(22)	25(1)	34(1)	23(1)	-6(1)	-1(1)	-4(1)
C(23)	27(1)	50(1)	29(1)	-11(1)	-1(1)	-9(1)
C(24)	40(1)	55(2)	31(1)	-15(1)	-4(1)	-12(1)
C(25)	45(1)	49(1)	28(1)	-14(1)	2(1)	-6(1)
C(26)	35(1)	43(1)	28(1)	-10(1)	5(1)	-5(1)
C(27)	74(2)	78(2)	51(2)	-16(2)	-2(2)	13(2)
C(36)	53(4)	48(3)	91(6)	-12(3)	-9(4)	-2(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich12004.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1740(40)	13440(40)	4845(19)	49(9)
H(2)	-2120(30)	8150(30)	6937(14)	24(6)
H(5)	-250(30)	4890(30)	6263(15)	23(6)
H(6)	-2880(40)	3640(40)	7770(20)	57(10)
H(7)	-2100(40)	7090(30)	10292(17)	40(8)
H(8)	2270(40)	7480(40)	10454(19)	45(9)
H(9)	2820(40)	6740(40)	9293(18)	43(8)
H(10)	-130(40)	7670(40)	11000(20)	60(10)
H(11)	-3130(30)	6520(30)	9169(16)	34(7)
H(12)	-2470(40)	6040(40)	8034(19)	48(9)
H(13)	-2190(40)	10600(30)	6180(17)	38(8)
H(14)	-1430(40)	5390(40)	6820(20)	49(9)
H(19)	4390(40)	4050(40)	5770(20)	56(10)
H(20)	-2310(40)	890(40)	8590(20)	66(11)
H(21)	-530(50)	-660(50)	8480(20)	68(11)
H(22)	1520(40)	30(40)	7770(19)	51(9)
H(23)	1640(50)	2540(40)	7030(20)	64(11)
H(24)	640(40)	12640(40)	5400(20)	53(9)
H(25)	4080(40)	11820(40)	4995(19)	52(9)
H(26)	3810(40)	9280(30)	5632(16)	36(7)
H(27A)	4751	1969	6626	104
H(27B)	4095	2962	7218	104
H(27C)	5680	3237	6784	104
H(36A)	2793	10178	9050	77
H(36B)	3955	11377	8741	77

7.6 Kristalldaten DMBC

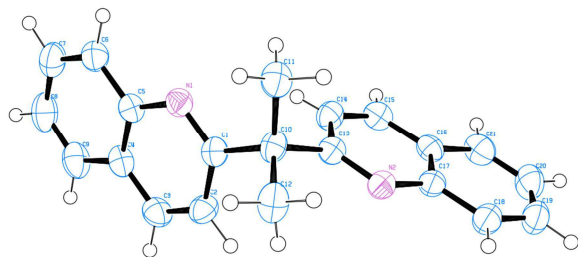


Table 1. Crystal data and structure refinement for schindler13002.

Identification code	schindler13002	
Empirical formula	C ₂₁ H ₁₈ N ₂	
Formula weight	298.37	
Temperature	190(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 9.4910(19) Å alpha = 90 deg. b = 6.2338(12) Å beta = 96.73(3) deg. c = 13.666(3) Å gamma = 90 deg.	
Volume	802.9(3) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.234 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.073 mm ⁻¹	
F(000)	316	
Crystal size	0.56 x 0.08 x 0.07 mm	
Theta range for data collection	2.77 to 27.44 deg.	
Limiting indices	-12<=h<=12, -7<=k<=8, -17<=l<=17	
Reflections collected / unique	9314 / 3353 [R(int) = 0.0693]	
Completeness to theta = 27.44	99.6 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9949 and 0.9604	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3353 / 1 / 280	
Goodness-of-fit on F ²	1.033	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1145	
R indices (all data)	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1251	
Absolute structure parameter	-2(3)	
Largest diff. peak and hole	0.167 and -0.177 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for schindler13002. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2662(2)	1459(4)	3216(2)	35(1)
C(2)	3489(2)	2651(4)	2602(2)	42(1)
C(3)	4807(2)	1947(5)	2461(2)	45(1)
C(4)	5333(2)	48(4)	2925(2)	40(1)
C(5)	4475(2)	-1012(4)	3558(2)	37(1)
C(6)	4974(2)	-2890(4)	4040(2)	45(1)
C(7)	6272(3)	-3714(5)	3907(2)	52(1)
C(8)	7122(3)	-2698(5)	3273(2)	56(1)
C(9)	6685(2)	-865(5)	2803(2)	53(1)
C(10)	1149(2)	2218(4)	3319(2)	37(1)
C(11)	470(3)	871(5)	4079(2)	45(1)
C(12)	1175(3)	4561(5)	3647(2)	49(1)
C(13)	248(2)	1809(4)	2318(2)	34(1)
C(14)	369(3)	-93(4)	1817(2)	40(1)
C(15)	-472(2)	-482(4)	962(2)	40(1)
C(16)	-1472(2)	1082(4)	592(2)	37(1)
C(17)	-1527(2)	3907(4)	1123(2)	36(1)
C(18)	-2521(3)	4601(5)	776(2)	44(1)
C(19)	-3415(3)	4267(5)	-76(2)	51(1)
C(20)	-3347(3)	2357(5)	-618(2)	55(1)
C(21)	-2410(3)	881(5)	-290(2)	49(1)
N(1)	3129(2)	-294(3)	3679(1)	37(1)
N(2)	-651(2)	3396(3)	1989(1)	36(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for schindler13002.

C(1)-N(1)	1.314(3)
C(1)-C(2)	1.423(3)
C(1)-C(10)	1.534(3)
C(2)-C(3)	1.361(3)
C(3)-C(4)	1.406(4)
C(4)-C(5)	1.412(3)
C(4)-C(9)	1.431(3)
C(5)-N(1)	1.384(3)
C(5)-C(6)	1.408(3)
C(6)-C(7)	1.369(4)
C(7)-C(8)	1.403(4)
C(8)-C(9)	1.351(4)
C(10)-C(12)	1.527(4)
C(10)-C(11)	1.535(3)
C(10)-C(13)	1.540(3)
C(13)-N(2)	1.312(3)
C(13)-C(14)	1.424(3)
C(14)-C(15)	1.357(3)
C(15)-C(16)	1.413(4)
C(16)-C(17)	1.407(3)
C(16)-C(21)	1.422(3)
C(17)-N(2)	1.306(3)

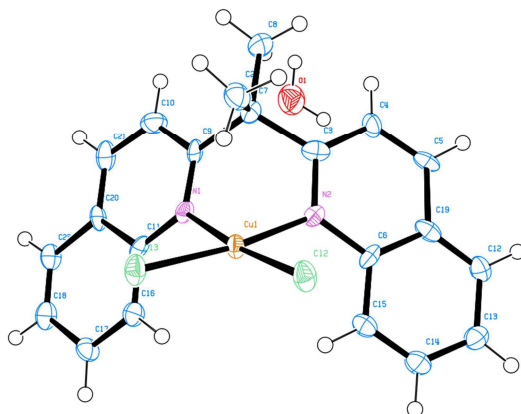
7.7 Kristalldaten [Cu(DMBC)Cl₂] x ¼ H₂O

Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich12003.

Identification code	goettlich12003	
Empirical formula	C ₂₁ H _{18.53} Cl ₂ Cu N ₂ O _{0.27}	
Formula weight	437.61	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic, P n a 21	
Unit cell dimensions	a = 10.344(2) Å alpha = 90 deg. b = 10.517(2) Å beta = 90 deg. c = 17.330(4) Å gamma = 90 deg.	
Volume	1885.3(7) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.542 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.451 mm ⁻¹	
F(000)	895	
Crystal size	? x ? x ? mm	
Theta range for data collection	1.175 to 30.015 deg.	
Limiting indices	-14<=h<=13, -14<=k<=13, -24<=l<=19	
Reflections collected / unique	15043 / 4282 [R(int) = 0.0300]	
Completeness to theta = 25.242	99.8 %	
Absorption correction	Empirical	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4282 / 4 / 256	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0734	
R indices (all data)	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0777	
Absolute structure parameter	0.00(3)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.456 and -0.550 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich12003. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5451(1)	8815(1)	5992(1)	18(1)
O(1)	4485(11)	14600(12)	6060(20)	45(5)
N(1)	5307(7)	10255(8)	5206(5)	18(2)
Cl(2)	5339(3)	7339(3)	6921(1)	28(1)
N(2)	5379(7)	10239(8)	6753(5)	20(2)
Cl(3)	5336(3)	7342(3)	5060(1)	27(1)
C(4)	4095(10)	11025(9)	7314(5)	24(2)
C(5)	4853(9)	11941(8)	7959(5)	26(2)
C(6)	6242(8)	10329(8)	7389(5)	21(2)
C(7)	3513(3)	10949(2)	5972(8)	23(1)
C(8)	2485(3)	12010(3)	5995(9)	32(1)
C(9)	4407(10)	11027(8)	5264(5)	19(2)
C(10)	4107(10)	11855(9)	4650(6)	28(2)
C(11)	6205(8)	10315(7)	4617(5)	19(2)
C(12)	6813(11)	11172(8)	8635(6)	26(2)
C(13)	7956(10)	10404(10)	8621(6)	26(2)
C(14)	8180(9)	9654(9)	7978(6)	28(2)
C(15)	7380(9)	9580(9)	7370(6)	24(2)
C(16)	7356(9)	9595(10)	4607(6)	25(2)
C(17)	8223(8)	9662(9)	3984(6)	25(2)
C(18)	7892(10)	10440(9)	3336(5)	26(2)
C(19)	6000(9)	11133(9)	8020(5)	23(2)
C(20)	5049(9)	11138(8)	3980(5)	20(2)
C(21)	4073(10)	11873(9)	4007(5)	28(2)
C(22)	2769(3)	9676(3)	5982(8)	29(1)
C(23)	6800(11)	11136(9)	3326(6)	23(2)
C(3)	4345(10)	11049(8)	6714(6)	23(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich12003.

Cu(1)-N(2)	1.997(9)
Cu(1)-N(1)	2.037(8)
Cu(1)-Cl(2)	2.239(3)
Cu(1)-Cl(3)	2.241(3)
N(1)-C(9)	1.302(12)
N(1)-C(11)	1.328(12)
N(2)-C(3)	1.369(12)

C(17)-C(18) 1.413(3)
C(18)-C(19) 1.374(4)
C(19)-C(20) 1.402(4)
C(20)-C(21) 1.354(4)

N(1)-C(1)-C(2) 122.7(2)
N(1)-C(1)-C(10) 118.6(2)
C(2)-C(1)-C(10) 118.7(2)
C(3)-C(2)-C(1) 119.7(2)
C(2)-C(3)-C(4) 119.4(2)
C(3)-C(4)-C(5) 117.9(2)
C(3)-C(4)-C(9) 123.9(2)
C(5)-C(4)-C(9) 118.2(2)
N(1)-C(5)-C(6) 118.0(2)
N(1)-C(5)-C(4) 122.1(2)
C(6)-C(5)-C(4) 119.8(2)
C(7)-C(6)-C(5) 120.0(3)
C(6)-C(7)-C(8) 120.7(3)
C(9)-C(8)-C(7) 120.5(2)
C(8)-C(9)-C(4) 120.7(3)
C(12)-C(10)-C(1) 109.8(2)
C(12)-C(10)-C(11) 109.6(2)
C(1)-C(10)-C(11) 111.4(2)
C(12)-C(10)-C(13) 112.1(2)
C(1)-C(10)-C(13) 107.78(17)
C(11)-C(10)-C(13) 107.2(2)
N(2)-C(13)-C(14) 122.8(2)
N(2)-C(13)-C(10) 118.7(2)
C(14)-C(13)-C(10) 118.4(2)
C(15)-C(14)-C(13) 119.8(2)
C(14)-C(15)-C(16) 119.2(2)
C(17)-C(16)-C(15) 117.89(19)
C(17)-C(16)-C(21) 119.0(2)
C(15)-C(16)-C(21) 123.1(2)
N(2)-C(17)-C(16) 122.37(19)
N(2)-C(17)-C(18) 118.3(2)
C(16)-C(17)-C(18) 119.3(2)
C(19)-C(18)-C(17) 120.0(3)
C(18)-C(19)-C(20) 120.5(3)
C(21)-C(20)-C(19) 120.6(2)
C(20)-C(21)-C(16) 120.5(3)
C(1)-N(1)-C(5) 118.16(19)
C(13)-N(2)-C(17) 117.93(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schindler13002.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 \text{\AA}^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	34(1)	41(1)	31(1)	-4(1)	3(1)	2(1)
C(2)	45(1)	45(2)	36(1)	7(1)	6(1)	3(1)
C(3)	43(1)	56(2)	38(1)	4(1)	9(1)	-9(1)
C(4)	33(1)	53(2)	35(1)	-6(1)	4(1)	-2(1)
C(5)	33(1)	40(1)	36(1)	-4(1)	3(1)	-1(1)
C(6)	38(1)	44(2)	51(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C(7)	44(2)	52(2)	58(2)	-7(1)	10(1)	5(1)
C(8)	36(1)	74(2)	56(2)	-12(2)	0(1)	15(1)
C(9)	33(1)	80(2)	40(1)	-4(1)	10(1)	1(1)
C(10)	35(1)	44(1)	32(1)	0(1)	4(1)	8(1)
C(11)	38(1)	65(2)	37(1)	2(1)	11(1)	5(1)
C(12)	47(2)	54(2)	45(1)	-14(1)	-2(1)	11(1)
C(13)	33(1)	38(1)	32(1)	-1(1)	10(1)	3(1)
C(14)	38(1)	41(2)	42(1)	1(1)	8(1)	7(1)
C(15)	41(1)	38(1)	42(1)	-8(1)	11(1)	0(1)
C(16)	35(1)	43(1)	35(1)	-1(1)	10(1)	-5(1)
C(17)	33(1)	40(1)	34(1)	5(1)	9(1)	1(1)
C(18)	43(1)	45(2)	45(1)	4(1)	5(1)	4(1)
C(19)	40(1)	62(2)	51(1)	14(1)	1(1)	7(1)
C(20)	48(2)	74(2)	40(1)	5(1)	-6(1)	-2(2)
C(21)	51(2)	57(2)	38(1)	-6(1)	4(1)	-9(1)
N(1)	32(1)	41(1)	38(1)	2(1)	6(1)	1(1)
N(2)	37(1)	37(1)	35(1)	2(1)	7(1)	3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for schindler13002.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3100(30)	3980(50)	2278(19)	50(7)
H(2)	5380(30)	2830(50)	2070(20)	56(8)
H(3)	4340(30)	-3640(40)	4490(20)	50(7)
H(4)	6580(30)	-5070(50)	4261(19)	50(7)
H(5)	8060(30)	-3230(50)	3180(20)	62(8)
H(6)	7260(30)	-20(50)	2390(20)	64(8)
H(7)	450(30)	-620(50)	3925(19)	41(7)
H(8)	980(30)	1130(50)	4720(20)	65(8)
H(9)	-600(30)	1410(40)	4007(18)	49(7)
H(10)	1820(30)	4770(50)	4200(20)	52(7)
H(11)	220(30)	5030(50)	3700(20)	53(7)
H(12)	1460(30)	5450(50)	3150(20)	53(8)
H(13)	1020(30)	-1020(50)	2052(19)	48(8)
H(14)	-370(20)	-1820(40)	578(16)	36(6)
H(15)	-2520(20)	5900(40)	1130(18)	35(6)
H(16)	-4040(30)	5350(50)	-290(20)	50(7)
H(17)	-3950(30)	2100(50)	-1180(20)	59(8)
H(18)	-2380(20)	-640(40)	-613(18)	41(7)

N(2)-C(6) 1.422(12)
C(4)-C(5) 1.365(14)
C(4)-C(3) 1.413(13)
C(5)-C(19) 1.463(12)
C(6)-C(19) 1.406(13)
C(6)-C(15) 1.420(13)
C(7)-C(9) 1.538(15)
C(7)-C(8) 1.542(4)
C(7)-C(22) 1.544(4)
C(7)-C(5) 1.552(16)
C(9)-C(10) 1.410(12)
C(10)-C(21) 1.368(14)
C(11)-C(16) 1.411(12)
C(11)-C(20) 1.426(12)
C(12)-C(19) 1.357(15)
C(12)-C(13) 1.432(15)
C(13)-C(14) 1.385(14)
C(14)-C(15) 1.336(14)
C(16)-C(17) 1.405(13)
C(17)-C(18) 1.432(14)
C(18)-C(23) 1.294(15)
C(20)-C(21) 1.358(13)
C(20)-C(23) 1.475(13)

N(2)-Cu(1)-N(1) 83.27(9)
N(2)-Cu(1)-C(12) 92.5(3)
N(1)-Cu(1)-C(12) 173.6(2)
N(2)-Cu(1)-C(13) 172.9(2)
N(1)-Cu(1)-C(13) 91.7(2)
C(12)-Cu(1)-C(13) 92.00(3)
C(9)-N(1)-C(11) 121.7(8)
C(9)-N(1)-Cu(1) 115.9(6)
C(11)-N(1)-Cu(1) 121.9(6)
C(5)-N(2)-C(19) 119.1(9)
C(3)-N(2)-Cu(1) 117.6(6)
C(6)-N(2)-Cu(1) 122.6(6)
C(5)-C(4)-C(3) 120.4(9)
C(4)-C(5)-C(19) 121.1(8)
C(19)-C(6)-C(15) 119.8(8)
C(19)-C(6)-N(2) 122.2(8)
C(15)-C(6)-N(2) 118.0(8)
C(9)-C(7)-C(8) 113.4(9)
C(9)-C(7)-C(22) 110.8(8)
C(8)-C(7)-C(22) 106.4(2)
C(9)-C(7)-C(3) 108.9(2)
C(8)-C(7)-C(3) 106.2(9)
C(22)-C(7)-C(3) 109.0(9)
N(1)-C(9)-C(10) 119.9(9)
N(1)-C(9)-C(7) 119.7(7)
C(10)-C(9)-C(7) 120.1(8)
C(21)-C(10)-C(9) 119.7(9)
N(1)-C(11)-C(16) 121.5(7)
N(1)-C(11)-C(20) 120.4(7)
C(16)-C(11)-C(20) 118.1(8)
C(19)-C(12)-C(13) 118.8(9)
C(14)-C(13)-C(12) 118.2(9)
C(15)-C(14)-C(13) 124.2(9)
C(14)-C(15)-C(6) 117.7(9)
C(17)-C(16)-C(11) 121.4(9)
C(16)-C(17)-C(18) 118.6(8)
C(23)-C(18)-C(17) 122.1(9)
C(12)-C(19)-C(6) 121.2(8)
C(12)-C(19)-C(5) 122.8(8)
C(6)-C(19)-C(5) 116.0(8)
C(21)-C(20)-C(11) 118.1(8)
C(21)-C(20)-C(23) 123.4(8)
C(11)-C(20)-C(23) 118.5(8)
C(20)-C(21)-C(10) 119.7(8)
C(18)-C(23)-C(20) 121.1(9)
N(2)-C(3)-C(4) 120.9(9)
N(2)-C(3)-C(7) 115.5(8)
C(4)-C(3)-C(7) 123.6(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich12003.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 \text{\AA}^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	24(1)	16(1)	14(1)	0(1)	0(1)	1(1)
O(1)	42(6)	57(6)	36(14)	1(10)	4(9)	-8(4)
N(1)	25(4)	14(3)	14(3)	3(3)	-5(3)	2(3)
Cl(2)	41(2)	23(1)	18(1)	4(1)	4(1)	2(1)
N(2)	20(4)	22(4)	18(4)	2(3)	-4(3)	1(3)
Cl(3)	43(2)	21(1)	19(1)	-4(1)	-4(1)	1(1)
C(4)	32(4)	21(4)	18(3)	-5(3)	1(3)	7(3)
C(5)	24(3)	22(3)	32(4)	-6(3)	7(3)	11(3)
C(6)	20(3)	25(4)	18(4)	6(3)	-8(3)	-4(3)
C(7)	24(1)	26(1)	18(2)	1(5)	-4(4)	4(1)
C(8)	31(1)	39(2)	28(1)	-2(7)	-6(6)	12(1)
C(9)	27(4)	21(4)	8(3)	5(3)	0(3)	0(3)
C(10)	25(4)	27(4)	34(4)	1(4)	-3(4)	7(3)
C(11)	27(4)	15(3)	16(4)	6(3)	-9(3)	1(3)
C(12)	32(5)	26(4)	21(5)	-6(3)	3(4)	1(3)
C(13)	23(3)	29(4)	26(4)	2(4)	-3(3)	-1(3)
C(14)	30(4)	23(4)	30(5)	-5(4)	1(4)	7(3)
C(15)	24(4)	26(5)	-4(4)	3(4)	3(4)	3(3)
C(16)	29(4)	30(5)	16(4)	6(4)	2(4)	4(4)
C(17)	20(3)	31(4)	23(4)	-1(4)	6(3)	-2(3)
C(18)	36(4)	26(4)	17(4)	6(3)	2(3)	-5(3)
C(19)	24(4)	15(3)	30(5)	-1(3)	10(4)	2(3)
C(20)	27(4)	24(4)	10(3)	2(3)	6(3)	-5(3)
C(21)	44(5)	28(4)	13(3)	6(3)	1(3)	-4(4)
C(22)	25(1)	35(1)	27(1)	-2(6)	5(5)	-4(1)
C(23)	28(4)	23(4)	17(4)	5(3)	4(3)	-6(3)
C(3)	19(3)	18(4)	33(5)	6(3)	3(3)	1(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich12003.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4920(100)	14590(120)	6480(40)	0(30)
H(2)	3720(70)	14050(190)	6190(140)	100(80)
H(4)	3411	12494	7269	29
H(5)	4636	12475	8367	31
H(8A)	2899	12823	5945	49
H(8B)	2028	11974	6477	49
H(8C)	1866	11894	5578	49
H(10)	3391	12388	4682	34
H(12)	6631	11688	9057	32
H(13)	8533	10408	9633	31
H(14)	8929	9165	7986	33
H(15)	7582	9074	6948	29
H(16)	7544	9064	5021	30
H(17)	8996	9210	3993	30
H(18)	8435	10445	2908	31
H(21)	4657	12388	3590	34
H(22A)	2129	9678	5581	44
H(22B)	2352	9571	6473	44
H(22C)	3362	8968	5899	44
H(23)	6692	11646	2899	27

7.8 Kristalldaten $[\text{Cu}(\text{BP}_{\text{RR}})]_2^{2-} + \text{OTf}$

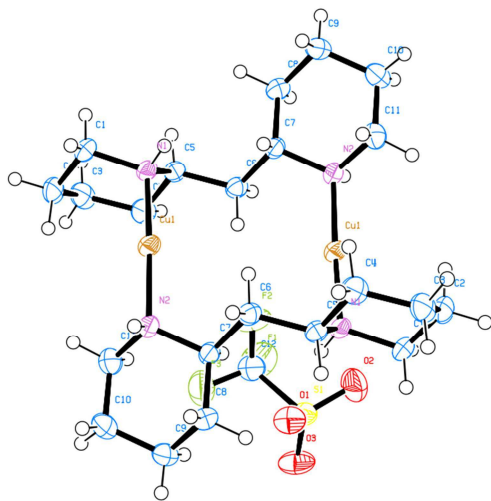


Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich13004.

Identification code	goettlich13004
Empirical formula	C12 H22 Cu F3 N2 O3 S
Formula weight	394.92
Temperature	190(2) K</

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich13004.

Cu(1)-N(2)	1.9160(17)
Cu(1)-N(1)#1	1.9189(17)
S(1)-O(2)	1.4305(18)
S(1)-O(3)	1.4375(17)
S(1)-O(1)	1.4429(16)
S(1)-C(12)	1.822(3)
N(2)-C(11)	1.4091(5)
N(2)-C(7)	1.500(2)
C(8)-C(9)	1.512(3)
C(8)-C(7)	1.530(3)
C(6)-C(7)	1.525(3)
C(6)-C(5)	1.525(3)
C(5)-N(1)	1.498(3)
C(5)-C(4)	1.518(3)
N(1)-C(1)	1.506(3)
N(1)-Cu(1)#1	1.9180(17)
F(3)-C(12)	1.333(3)
C(10)-C(9)	1.520(3)
C(10)-C(11)	1.527(3)
C(2)-C(1)	1.515(3)
C(2)-C(3)	1.523(3)
C(4)-C(3)	1.523(3)
F(1)-C(12)	1.329(3)
F(2)-C(12)	1.319(3)
N(2)-Cu(1)-N(1)#1	173.49(7)
O(2)-S(1)-O(3)	114.40(12)
O(2)-S(1)-O(1)	115.12(12)
O(3)-S(1)-O(1)	115.00(10)
O(2)-S(1)-C(12)	103.77(12)
O(3)-S(1)-C(12)	103.07(11)
O(1)-S(1)-C(12)	103.10(10)
C(11)-N(2)-C(7)	110.89(16)
C(11)-N(2)-Cu(1)	110.93(13)
C(7)-N(2)-Cu(1)	114.41(12)
C(9)-C(8)-C(7)	111.77(19)
C(7)-C(6)-C(5)	115.66(16)
N(1)-C(5)-C(4)	108.87(17)
N(1)-C(5)-C(6)	110.60(15)
C(4)-C(5)-C(6)	111.70(17)
N(2)-C(7)-C(6)	108.48(15)
N(2)-C(7)-C(8)	110.46(16)
C(6)-C(7)-C(8)	113.30(17)
C(5)-N(1)-C(1)	110.68(15)
C(5)-N(1)-Cu(1)#1	112.45(12)
C(1)-N(1)-Cu(1)#1	110.24(13)
C(9)-C(10)-C(11)	110.68(19)
C(1)-C(2)-C(3)	110.74(19)
C(5)-C(4)-C(3)	111.70(19)
N(1)-C(1)-C(2)	109.43(17)
C(8)-C(9)-C(10)	110.60(19)
C(2)-C(3)-C(4)	111.30(18)
N(2)-C(11)-C(10)	112.60(19)
F(2)-C(12)-F(1)	108.1(2)
F(2)-C(12)-F(3)	106.8(2)
F(1)-C(12)-F(3)	107.2(2)
F(2)-C(12)-S(1)	111.45(17)
F(1)-C(12)-S(1)	111.30(17)
F(3)-C(12)-S(1)	111.72(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+1, -y, -z+2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13004.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	27(1)	21(1)	28(1)	-2(1)	-4(1)	-4(1)
S(1)	30(1)	36(1)	44(1)	8(1)	-15(1)	-14(1)
N(2)	22(1)	25(1)	28(1)	-1(1)	-3(1)	-8(1)
C(8)	32(1)	27(1)	40(1)	5(1)	-4(1)	-5(1)
C(6)	28(1)	24(1)	30(1)	0(1)	-6(1)	-7(1)
C(5)	30(1)	20(1)	29(1)	-1(1)	-2(1)	-5(1)
C(7)	23(1)	24(1)	29(1)	0(1)	-3(1)	-7(1)
N(1)	25(1)	25(1)	23(1)	-2(1)	-4(1)	-2(1)
F(3)	62(1)	72(1)	54(1)	-1(1)	4(1)	-27(1)
O(1)	44(1)	42(1)	56(1)	6(1)	-23(1)	-21(1)
O(3)	51(1)	46(1)	77(1)	17(1)	-41(1)	-17(1)
C(10)	42(1)	47(1)	32(1)	13(1)	-9(1)	-17(1)
C(2)	39(1)	30(1)	31(1)	-4(1)	7(1)	-6(1)
C(4)	42(1)	32(1)	33(1)	-2(1)	-8(1)	-13(1)
F(1)	77(1)	52(1)	108(1)	-17(1)	-19(1)	-33(1)
C(1)	27(1)	28(1)	35(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(9)	34(1)	41(1)	44(1)	19(1)	-10(1)	-10(1)
F(2)	58(1)	55(1)	87(1)	19(1)	-30(1)	3(1)
C(3)	55(1)	33(1)	26(1)	-4(1)	-2(1)	-13(1)
O(2)	52(1)	72(1)	57(1)	12(1)	-1(1)	-32(1)
C(11)	38(1)	39(1)	29(1)	1(1)	-3(1)	-13(1)
C(12)	40(1)	41(1)	50(1)	6(1)	-14(1)	-18(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13004.

	x	y	z	U(eq)
H(14)	4760(30)	4500(20)	8740(20)	26(5)
H(10)	6420(30)	3710(30)	6140(20)	38(6)
H(5)	760(30)	1890(30)	13940(20)	32(6)
H(18)	2530(30)	4100(20)	11300(20)	29(5)
H(8)	3870(30)	1890(30)	13040(20)	36(6)
H(2)	-150(30)	4070(30)	12120(20)	39(6)
H(3)	-420(30)	2630(30)	12010(20)	35(6)
H(7)	1860(30)	3450(30)	14840(30)	46(7)
H(4)	-570(30)	3410(30)	14390(30)	45(7)
H(17)	3670(30)	5170(30)	6790(30)	47(7)
H(20)	7330(30)	1180(30)	5990(30)	46(7)
H(16)	3120(30)	3830(30)	6050(20)	40(6)
H(19)	5640(30)	3250(30)	5170(30)	56(8)
H(13)	3920(20)	2090(20)	8650(20)	22(5)
H(9)	4040(30)	3420(30)	13000(30)	48(7)
H(21)	5550(30)	1280(30)	6370(20)	42(6)
H(6)	1220(30)	4500(30)	13840(30)	51(7)
H(12)	5490(30)	2830(20)	10560(20)	35(6)
H(11)	5130(30)	1400(30)	10560(20)	34(6)
H(22)	6870(30)	2020(20)	8120(20)	27(6)
H(1)	1750(30)	2470(30)	10490(30)	30(6)
H(15)	2880(30)	4600(30)	9050(30)	44(7)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13007.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	49(1)	40(1)	41(1)	0(1)	-5(1)	-7(1)
C(2)	55(1)	43(1)	50(1)	3(1)	-3(1)	1(1)
C(3)	56(1)	47(1)	49(1)	15(1)	-8(1)	-3(1)
C(4)	45(1)	50(1)	41(1)	7(1)	-7(1)	-11(1)
C(5)	59(1)	60(1)	44(1)	14(1)	-5(1)	-14(1)
C(6)	57(1)	80(1)	44(1)	1(1)	5(1)	-13(1)
C(7)	50(1)	64(1)	58(1)	-11(1)	4(1)	-6(1)
C(8)	49(1)	47(1)	40(1)	-1(1)	-4(1)	-4(1)
C(9)	42(1)	45(1)	37(1)	2(1)	-6(1)	-10(1)
N(1)	50(1)	42(1)	37(1)	7(1)	-4(1)	-2(1)
O(1)	68(1)	51(1)	45(1)	3(1)	9(1)	-2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13007.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1460(40)	7580(16)	4287(14)	54(5)
H(2)	-3120(40)	10254(15)	3634(13)	60(5)
H(3)	-770(40)	10472(10)	1927(15)	62(5)
H(4)	2600(50)	9721(17)	651(16)	68(6)
H(5)	6130(40)	8411(16)	183(16)	62(5)
H(6)	7200(50)	6982(16)	1408(16)	72(6)
H(7)	4960(40)	6863(15)	3183(14)	54(5)

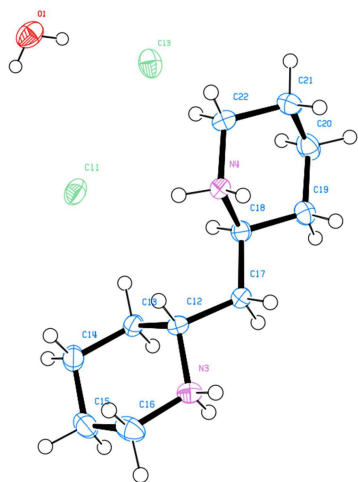
7.10 Kristalldaten BP x 2 HCl x H₂O

Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich13008.

Identification code	goettlich13008
Empirical formula	C11 H26 Cl2 N2 O
Formula weight	273.24
Temperature	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.1190(14) Å alpha = 63.88(3) deg. b = 10.674(2) Å beta = 75.18(3) deg. c = 11.018(2) Å gamma = 70.95(3) deg.
Volume	723.7(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.254 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.434 mm ⁻¹
F(000)	296
Crystal size	0.650 x 0.400 x 0.320 mm
Theta range for data collection	2.099 to 27.491 deg.
Limiting indices	-9<h<9, -13<k<13, -14<l<13
Reflections collected / unique	12280 / 3289 [R(int) = 0.0411]
Completeness to theta = 25.242	99.8 %
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.86990 and 0.75455
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3289 / 2 / 169
Goodness-of-fit on F ²	1.051
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0758
R indices (all data)	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0781
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.262 and -0.230 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich13008. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(3)	753(2)	2392(1)	-3922(1)	24(1)
N(4)	3761(1)	2969(1)	-1221(1)	24(1)
C(12)	1914(2)	1927(1)	-2810(1)	21(1)
C(13)	2114(2)	336(1)	-2102(1)	24(1)
C(14)	3037(2)	-300(1)	-3142(1)	32(1)
C(15)	1832(2)	204(2)	-4259(1)	32(1)
C(16)	1601(2)	1793(2)	-4907(1)	34(1)
C(17)	847(2)	2632(1)	-1849(1)	22(1)
C(18)	1812(2)	2381(1)	-666(1)	22(1)
C(19)	526(2)	3077(1)	244(1)	26(1)
C(20)	1487(2)	2964(1)	1381(1)	33(1)
C(21)	3438(2)	3593(2)	749(2)	35(1)
C(22)	4734(2)	2868(2)	-122(2)	35(1)
O(1)	7675(2)	-5081(1)	5355(1)	42(1)
Cl(1)	6851(1)	1002(1)	-2210(1)	29(1)
Cl(3)	3555(1)	-3919(1)	6669(1)	42(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

7.11 Kristalldaten Struktur 46

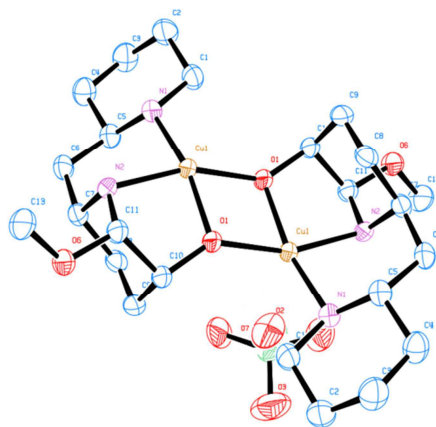


Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich13013.

Identification code	goettlich13013
Empirical formula	C12 H23 Cl Cu N2 O6
Formula weight	390.31
Temperature	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 9.4490(19) Å alpha = 90 deg. b = 10.167(2) Å beta = 92.08(3) deg. c = 16.178(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	1553.2(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.669 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.608 mm ⁻¹
F(000)	812
Crystal size	0.750 x 0.400 x 0.200 mm
Theta range for data collection	2.458 to 27.450 deg.
Limiting indices	-12<h<8, -13<k<13, -19<l<20
Reflections collected / unique	16313 / 3523 [R(int) = 0.0573]
Completeness to theta = 25.242	99.5 %
Absorption correction	Empirical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3523 / 0 / 227
Goodness-of-fit on F ²	1.099
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0917
R indices (all data)	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0954
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.391 and -0.653 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich13013. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	-6(1)	6334(1)	407(1)	22(1)
Cl(1)	764(1)	8830(1)	-1097(1)	33(1)
O(1)	-1250(1)	5104(1)	-191(1)	27(1)
C(1)	2509(2)	7270(2)	1299(1)	36(1)
N(1)	1009(2)	7449(2)	1262(1)	28(1)
N(2)	-1809(2)	7291(2)	636(1)	24(1)
C(3)	2764(3)	8105(3)	2743(2)	45(1)
O(3)	1935(3)	9638(3)	-864(2)	88(1)
C(4)	1171(3)	8253(3)	2723(1)	39(1)
O(4)	-530(2)	9513(2)	-939(2)	65(1)
C(5)	413(2)	7318(2)	2107(1)	31(1)
C(6)	-1168(2)	7599(2)	2106(1)	32(1)
O(6)	-4252(2)	7149(2)	133(1)	34(1)
C(7)	-2160(2)	6090(2)	1492(1)	28(1)
C(8)	-2132(2)	5392(2)	1537(1)	31(1)
C(9)	-3054(2)	4773(2)	849(1)	34(1)
C(10)	-2693(2)	5315(2)	5(1)	28(1)
C(11)	-2840(2)	6005(2)	-1(1)	28(1)
C(13)	-4548(3)	8492(2)	-43(2)	45(1)
C(2)	3318(3)	8244(3)	1880(2)	43(1)
O(7)	771(7)	8755(12)	-1967(3)	52(2)
O(5)	693(9)	7559(9)	-750(8)	52(2)
O(1)	924(11)	8110(30)	-1862(9)	61(5)
O(2)	1023(17)	7928(17)	-430(13)	62(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich13013.

Cu(1)-O(1)#1	1.9274(14)
Cu(1)-O(1)	1.9546(14)
Cu(1)-N(1)	2.0049(18)
Cu(1)-N(2)	2.0082(17)
Cu(1)-O(2)	2.345(9)
Cu(1)-O(3)	2.302(5)
Cu(1)-Cu(1)#1	3.0162(7)
Cl(1)-O(7)	1.411(5)
Cl(1)-O(3)	1.413(2)
Cl(1)-O(3)	1.420(5)

Table 4. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich13008.

N(3)-C(16)	1.4977(16)
N(3)-C(12)	1.5922(15)
N(3)-H(27)	0.874(17)
N(3)-H(1)	0.895(16)
N(4)-C(22)	1.4988(16)
N(4)-C(18)	1.5014(15)
N(4)-H(3)	0.907(18)
N(4)-H(2)	0.918(16)
C(12)-C(13)	1.5201(16)
C(12)-C(17)	1.5283(16)
C(12)-H(12)	1.0000
C(13)-C(14)	1.5276(17)
C(13)-H(13A)	0.9900
C(13)-H(13B)	0.9900
C(14)-C(15)	1.5228(19)
C(14)-H(14A)	0.9900
C(14)-H(14B)	0.9900
C(15)-C(16)	1.518(2)
C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900
C(16)-H(16A)	0.9900
C(16)-H(16B)	0.9900
C(17)-C(18)	1.5246(16)
C(17)-H(17A)	0.9900
C(17)-H(17B)	0.9900
C(18)-C(19)	1.5235(16)
C(18)-H(18)	1.0000
C(19)-C(20)	1.5241(17)
C(19)-H(19A)	0.9900
C(19)-H(19B)	0.9900
C(20)-C(21)	1.522(2)
C(20)-H(20A)	0.9900
C(20)-H(20B)	0.9900
C(21)-C(22)	1.5156(19)
C(21)-H(21A)	0.9900
C(21)-H(21B)	0.9900
C(22)-H(22A)	0.9900
C(22)-H(22B)	0.9900
O(1)-H(4)	0.85(2)
O(1)-H(5)	0.86(3)
C(16)-N(3)-C(12)	113.60(10)
C(16)-N(3)-H(27)	109.0(11)
C(12)-N(3)-H(27)	107.8(11)
C(16)-N(3)-H(1)	109.2(10)
C(12)-N(3)-H(1)	108.6(10)
H(27)-N(3)-H(1)	108.4(15)
C(22)-N(4)-C(18)	113.36(10)
C(22)-N(4)-H(3)	105.1(10)
C(18)-N(4)-H(3)	109.9(10)
C(22)-N(4)-H(2)	110.4(10)
C(18)-N(4)-H(2)	110.2(10)
H(3)-N(4)-H(2)	107.7(13)
N(3)-C(12)-C(13)	109.35(9)
N(3)-C(12)-C(17)	106.39(9)
C(13)-C(12)-C(17)	113.88(10)
N(3)-C(12)-H(12)	109.0
C(13)-C(12)-H(12)	109.0
C(17)-C(12)-H(12)	109.0
C(12)-C(13)-C(14)	111.04(10)
C(12)-C(13)-H(13A)	109.4
C(14)-C(13)-H(13A)	109.4
C(12)-C(13)-H(13B)	109.4
C(14)-C(13)-H(13B)	109.4
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.0
C(15)-C(14)-C(13)	110.13(10)
C(15)-C(14)-H(14A)	109.6
C(13)-C(14)-H(14A)	109.6
C(15)-C(14)-H(14B)	109.6
C(13)-C(14)-H(14B)	109.6
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.1
C(16)-C(15)-C(14)	111.26(11)
C(16)-C(15)-H(15A)	109.4
C(14)-C(15)-H(15A)	109.4
C(16)-C(15)-H(15B)	109.4
C(14)-C(15)-H(15B)	109.4
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.0
N(3)-C(16)-C(15)	110.07(10)
N(3)-C(16)-H(16A)	109.6
C(15)-C(16)-H(16A)	109.6
N(3)-C(16)-H(16B)	109.6
C(15)-C(16)-H(16B)	109.6
H(16A)-C(16)-H(16B)	108.2
C(18)-C(17)-C(12)	116.37(9)
C(18)-C(17)-H(17A)	108.2
C(12)-C(17)-H(17A)	108.2
C(18)-C(17)-H(17B)	108.2
C(12)-C(17)-H(17B)	108.2
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.3
N(4)-C(18)-C(19)	109.27(9)
N(4)-C(18)-C(17)	110.08(10)
C(19)-C(18)-C(17)	110.23(10)
N(4)-C(18)-H(18)	109.1
C(19)-C(18)-H(18)	109.1
C(17)-C(18)-H(18)	109.1
C(19)-C(19)-C(20)	112.70(10)
C(18)-C(19)-H(19A)	109.1
C(20)-C(19)-H(19A)	109.1
C(18)-C(19)-H(19B)	109.1
C(20)-C(19)-H(19B)	109.1
H(19A)-C(19)-H(19B)	107.8
C(21)-C(20)-C(19)	109.77(11)
C(21)-C(20)-H(20A)	109.7
C(19)-C(20)-H(20A)	109.7
C(21)-C(20)-H(20B)	109.7
C(19)-C(20)-H(20B)	109.7
H(20A)-C(20)-H(20B)	108.2
C(22)-C(21)-C(20)	0.110.63(11)
C(22)-C(21)-H(21A)	109.7
C(20)-C(21)-H(21A)	109.7
C(22)-C(21)-H(21B)	109.7
C(20)-C(21)-H(21B)	109.7
H(21A)-C(21)-H(21B)	108.2
N(4)-C(22)-C(21)	110.99(10)
N(4)-C(22)-H(22A)	109.4
C(21)-C(22)-H(22A)	109.4
N(4)-C(22)-H(22B)	109.4
C(21)-C(22)-H(22B)	109.4
H(22A)-C(22)-H(22B)	108.0
H(4)-O(1)-H(5)	108(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 5. Anisotropic displacement parameters (Å² × 10³) for goettlich13008. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 π² h² a² U₁₁ + ... + 2 h k a² b² U₁₂

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(3)	26(1)	26(1)	22(1)	-8(1)	-7(1)	-4(1)
N(4)	20(1)	26(1)	31(1)	-16(1)	-8(1)	2(1)
C(12)	18(1)	23(1)	22(1)	-9(1)	-6(1)	-2(1)
C(13)	22(1)	22(1)	29(1)	-12(1)	-8(1)	2(1)
C(14)	26(1)	33(1)	44(1)	-24(1)	-5(1)	1(1)
C(15)	30(1)	42(1)	36(1)	-26(1)	0(1)	-8(1)
C(16)	38(1)	44(1)	24(1)	-17(1)	-1(1)	-12(1)
C(17)	21(1)	22(1)	26(1)	-11(1)	-7(1)	1(1)
C(18)	23(1)	18(1)	24(1)	-8(1)	-1(1)	1(1)
C(19)	27(1)	27(1)	26(1)	-13(1)	-2(1)	-2(1)
C(20)	46(1)	31(1)	25(1)	-14(1)	-10(1)	2(1)
C(21)	40(1)	37(1)	40(1)	-24(1)	-20(1)	5(1)
C(22)	29(1)	42(1)	47(1)	-27(1)	-21(1)	0(1)
O(1)	33(1)	35(1)	51(1)	-0(1)	-10(1)	-6(1)
Cl(1)	18(1)	28(1)	40(1)	-15(1)	-4(1)	0(1)
Cl(3)	46(1)	30(1)	43(1)	-14(1)	0(1)	-7(1)

Cl(1)-O(2)	1.436(10)
Cl(1)-O(4)	1.438(2)
Cl(1)-O(1)	1.456(9)
O(1)-C(10)	1.420(2)
O(1)-Cu(1)#1	1.9274(14)
O(1)-N(1)	1.485(3)
C(1)-C(2)	1.522(3)
N(1)-C(5)	1.503(3)
N(2)-C(11)	1.478(3)
N(2)-C(7)	1.492(3)
C(3)-C(4)	1.512(3)
C(3)-C(2)	1.510(4)
C(4)-C(5)	1.536(3)
C(5)-C(6)	1.521(3)
C(6)-C(7)	1.522(3)
O(6)-C(11)	1.403(2)
O(6)-C(13)	1.421(3)
C(7)-C(8)	1.525(3)
C(8)-C(9)	1.525(3)
C(9)-C(10)	1.522(3)
C(10)-C(11)	1.522(3)
O(1)#1-Cu(1)-O(1)	78.03(6)
O(1)#1-Cu(1)-N(1)	105.07(7)
O(1)-Cu(1)-N(1)	105.76(7)
O(1)#1-Cu(1)-N(2)	150.43(7)
O(1)-Cu(1)-N(2)	84.21(7)
N(1)-Cu(1)-N(2)	89.20(7)
O(1)#1-Cu(1)-O(2)	98.4(3)
O(1)-Cu(1)-O(2)	114.4(7)
N(1)-Cu(1)-O(2)	79.0(7)
N(2)-Cu(1)-O(2)	98.3(3)
O(1)#1-Cu(1)-O(3)	93.03(16)
O(1)-Cu(1)-O(3)	97.3(4)
N(1)-Cu(1)-O(3)	96.2(4)
N(2)-Cu(1)-O(3)	98.88(13)
O(1)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	39.34(4)
O(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	38.69(4)
N(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	143.20(6)
N(2)-Cu(1)-Cu(1)#1	122.20(5)
O(2)-Cu(1)-Cu(1)#1	111.2(6)
O(3)-Cu(1)-Cu(1)#1	97.0(3)
O(7)-Cl(1)-O(3)	105.6(3)
O(7)-Cl(1)-O(3)	109.9(2)
O(3)-Cl(1)-O(3)	118.0(6)
C(10)-C(1)-O(2)	93.5(10)
O(7)-Cl(1)-O(4)	104.0(4)
O(3)-Cl(1)-O(4)	110.16(15)
O(3)-Cl(1)-O(4)	108.3(2)
N(2)-C(1)-O(4)	107.3(4)
O(3)-Cl(1)-O(1)	114.5(5)
O(2)-Cl(1)-O(1)	106.9(6)
O(4)-Cl(1)-O(1)	120.6(7)
C(10)-O(1)-Cu(1)#1	130.28(12)
C(10)-O(1)-N(1)	111.03(11)
Cu(1)#1-O(1)-Cu(1)	101.97(6)
N(1)-C(1)-C(2)	112.55(18)
C(1)-N(1)-C(5)	110.91(17)
C(1)-N(1)-Cu(1)	114.04(17)
C(5)-N(1)-Cu(1)	113.06(13)
C(11)-N(2)-C(7)	113.11(16)
C(11)-N(2)-Cu(1)	104.57(12)
C(7)-N(2)-Cu(1)	104.94(12)
C(4)-C(3)-C(2)	110.30(19)
C(3)-C(4)-C(5)	113.13(19)
N(1)-C(5)-C(6)	112.52(17)
N(1)-C(5)-C(4)	110.75(18)
C(6)-C(5)-C(4)	108.62(17)
C(5)-C(6)-C(7)	110.54(17)
C(11)-O(6)-C(13)	112.92(18)
N(2)-C(7)-C(6)	108.87(17)
N(2)-C(7)-C(8)	108.28(16)
C(6)-C(7)-C(8)	115.63(18)
C(9)-C(8)-C(7)	111.63(18)
C(10)-C(9)-C(8)	111.44(17)
O(1)-C(10)-C(11)	103.69(15)
O(1)-C(10)-C(9)	113.10(17)
C(11)-C(10)-C(9)	110.02(17)
O(6)-C(11)-N(2)	114.54(16)
O(6)-C(11)-C(10)	109.50(17)
N(2)-C(11)-C(10)	105.71(16)
C(3)-C(2)-C(1)	109.9(2)
C(1)-O(3)-Cu(1)	144.6(7)
Cl(1)-O(2)-Cu(1)	144.8(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x, -y+1, -zTable 4. Anisotropic displacement parameters (Å² × 10³) for goettlich13013. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 π² h² a² U₁₁ + ... + 2 h k a² b² U₁₂

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	21(1)	19(1)	27(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
Cl(1)	43(1)	25(1)	32(1)	3(1)	4(1)	-2(1)
O(1)	22(1)	22(1)	37(1)	-5(1)	3(1)	2(1)
C(1)	27(1)	41(1)	41(1)	-10(1)	3(1)	1(1)
N(1)	27(1)	28(1)	28(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
N(2)	26(1)	17(1)	30(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(3)	41(1)	53(2)	40(1)	-10(1)	-7(1)	3(1)
O(3)	57(1)	60(2)	146(2)	-23(2)	-25(1)	-10(1)
C(4)	41(1)	45(1)	30(1)	-6(1)	-2(1)	5(1)
O(4)	54(1)	55(1)	86(2)	-10(1)	-7(1)	19(1)
C(5)	32(1)	32(1)	28(1)	0(1)	3(1)	4(1)
C(6)	33(1)	35(1)	27(1)	-4(1)	7(1)	3(1)
O(6)	24(1)	26(1)	53(1)	-1(1)	2(1)	7(1)
C(7)	28(1)	28(1)	30(1)	-1(1)	8(1)	2(1)
C(8)	30(1)	28(1)	37(1)	6(1)	11(1)	0(1)
C(9)	29(1)	23(1)	50(1)	0(1)	10(1)	-2(1)
C(10)	22(1)	24(1)	39(1)	-5(1)	2(1)	2(1)
C(11)	24(1)	26(1)	34(1)	-3(1)	1(1)	3(1)
C(13)	37(1)	29(1)	70(2)	1(1)	1(1)	12(1)
C(2)	33(1)	52(2)	45(1)	-13(1)	-1(1)	-6(1)
O(7)	71(3)	52(4)	35(2)	6(2)	19(2)	-5(3)
O(3)	78(3)	30(3)	40(4)	16(3)	22(3)	9(2)
O(1)	57(4)	87(13)	39(5)	-26(6)	16(3)	-11(5)
O(2)	107(7)	34(5)	47(7)	18(5)	18(5)	1(5)

Table 5. Hydrogen coordinates (× 10⁴) and isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for goettlich13013.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-1690(30)	8080(30)	599(14)	26(6)
H(1A)	2933	7377	737	44
H(1B)	2793	6364	1486	44
H(2)	930(30)	8310(30)	1109(15)	30(6)
H(2A)	3029	7231	2071	54
H(3B)	8700	8200	3100	58
H(4A)	924	9171	2574	46
H(4B)	824	8084	3283	46
H(5)	737	6395	2302	37
H(6A)	-1207	8550	2915	38
H(6B)	-1494	7404	2667	38
H(7)	-3148	7187	1592	34
H(8A)	-1145	5081	1493	38
H(8B)	-2474	5106	2000	58
H(9A)	-2915	3808	853	41
H(9B)	-4063	4952	950	41
H(10)	-3336	4921	-433	34
H(11)	-2572	7147	-554	33
H(13A)	-4155	8728	-575	68

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13008.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	4600(20)	2471(16)	-1655(16)	37(4)
H(2)	3640(20)	3881(17)	-1855(16)	37(4)
H(4)	6650(30)	-4800(20)	5780(20)	68(7)
H(12)	3242	2265	-3235	25
H(5)	7340(40)	-5380(30)	4840(30)	87(8)
H(15A)	810	-3	1627	29
H(13B)	2933	26	-1490	29
H(27)	700(20)	3306(18)	-4338(17)	45(5)
H(14A)	4382	-24	-3506	38
H(14B)	3197	-1335	2665	38
H(15A)	2478	-178	-4950	39
H(15B)	528	-151	-3843	39
H(16A)	2888	2147	-5476	40
H(16B)	733	2094	-5638	40
H(17A)	689	3655	-2409	27
H(17B)	-476	2307	-1453	27
H(18)	2003	1350	-100	26
H(19A)	-718	2634	660	32
H(19B)	217	4079	-335	32
H(20A)	625	3468	1015	40
H(20B)	1691	1968	2017	40
H(21A)	3223	4607	170	42
H(21B)	4086	3483	1490	42
H(22A)	5981	3307	-554	42
H(22B)	5032	1870	474	42
H(1)	-460(20)	2143(16)	-3529(16)	37(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 8. Torsion angles [deg] for goettlich13008.

C(16)-N(3)-C(12)-C(13)	-56.67(13)
C(16)-N(3)-C(12)-C(17)	179.93(9)
N(3)-C(12)-C(13)-C(14)	56.37(12)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	175.22(9)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-57.17(13)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	56.34(14)
C(12)-N(3)-C(16)-C(15)	56.12(14)
C(14)-C(15)-C(16)-N(3)	-55.11(14)
N(3)-C(12)-C(17)-C(18)	-176.85(9)
C(13)-C(12)-C(17)-C(18)	62.63(13)
C(22)-N(4)-C(18)-C(19)	54.10(13)
C(22)-N(4)-C(18)-C(17)	175.30(9)
C(12)-C(17)-C(18)-N(4)	62.66(13)
C(12)-C(17)-C(18)-C(19)	-176.78(9)
N(4)-C(18)-C(19)-C(20)	-54.25(13)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-175.35(10)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	56.70(14)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-56.92(14)
C(18)-N(4)-C(22)-C(21)	-56.77(14)
C(20)-C(21)-C(22)-N(4)	57.11(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 9. Hydrogen bonds for goettlich13008 [A and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

H(13B)	-4118	9045	394	68
H(13C)	-5575	8629	-69	68
H(2A)	4350	8077	1893	52
H(2B)	3151	9152	1677	52

7.12 Kristalldaten DPIP x 2 HCl x 2 H₂O

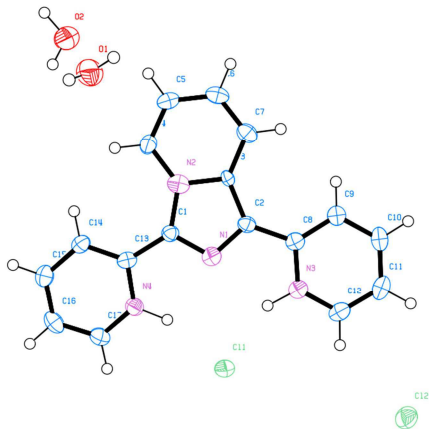


Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich13011.

Identification code	goettlich13011
Empirical formula	C17 H18 Cl2 N4 O2
Formula weight	381.25
Temperature	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P n a 21
Unit cell dimensions	a = 6.8658(14) Å alpha = 90 deg. b = 24.335(5) Å beta = 90 deg. c = 10.264(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	1714.7(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.477 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.398 mm ⁻¹
F(000)	792
Crystal size	1.100 x 0.750 x 0.500 mm
Theta range for data collection	2.153 to 27.423 deg.
Limiting indices	-8<h<=8, -31<k<=24, -12<l<=13
Reflections collected / unique	9321 / 3483 [R(int) = 0.0961]
Completeness to theta = 25.242	98.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3483 / 2 / 251
Goodness-of-fit on F ²	0.951
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1018
R indices (all data)	R1 = 0.0828, wR2 = 0.1123
Absolute structure parameter	-0.04(8)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.279 and -0.246 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich13011. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	2762(2)	6879(1)	169(1)	36(1)
O(1)	-424(7)	8984(2)	8162(4)	51(1)
C(1)	3649(6)	7823(2)	3527(4)	24(1)
N(1)	3489(5)	7360(2)	3161(4)	28(1)
Cl(2)	1010(2)	4746(1)	327(1)	42(1)
N(2)	4165(6)	7845(2)	4846(4)	31(1)
O(2)	6010(9)	9468(2)	7935(6)	78(2)
C(2)	3891(6)	6978(2)	4179(5)	24(1)
N(3)	3410(5)	6237(2)	2750(4)	28(1)
C(3)	4318(5)	7382(2)	5265(5)	18(1)
C(4)	4516(6)	8280(2)	5711(5)	29(1)
N(4)	3021(5)	8066(2)	1351(4)	27(1)
C(5)	5027(7)	8160(3)	6954(5)	32(1)
C(6)	5163(7)	7619(3)	7378(5)	33(1)
C(7)	4894(6)	7193(3)	6551(5)	31(1)
C(8)	3866(6)	6380(2)	3993(5)	25(1)
C(9)	4260(7)	5981(2)	4878(5)	33(1)
C(10)	4195(7)	5435(3)	4490(5)	38(1)
C(11)	3676(7)	5298(2)	3232(6)	39(1)
C(12)	3311(7)	5711(3)	2369(5)	33(1)
C(13)	3358(6)	8252(2)	2578(4)	25(1)
C(14)	3452(6)	8813(2)	2735(5)	28(1)
C(15)	3228(7)	9157(2)	1664(5)	34(1)
C(16)	2902(7)	8940(2)	442(5)	37(1)
C(17)	2793(6)	8382(2)	331(5)	34(1)

7.13 Kristalldaten [Zn(DPIP)Cl₂]

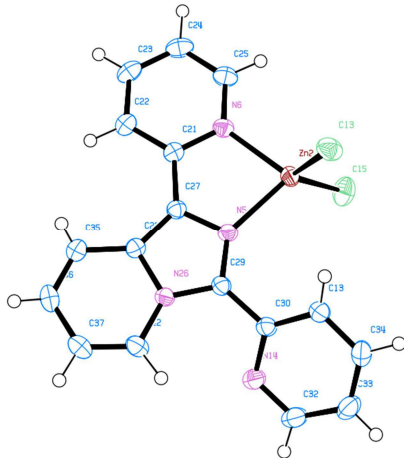


Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich13012.

Identification code	goettlich13012
Empirical formula	C17 H12 Cl2 N4 Zn
Formula weight	408.58
Temperature	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.4080(17) Å alpha = 98.61(3) deg. b = 9.1370(18) Å beta = 93.61(3) deg. c = 11.103(2) Å gamma = 103.27(3) deg.
Volume	816.6(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.662 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.836 mm ⁻¹
F(000)	412
Crystal size	0.190 x 0.150 x 0.100 mm
Theta range for data collection	2.324 to 27.537 deg.
Limiting indices	-10<h<=10, -11<k<=11, -14<l<=14
Reflections collected / unique	14884 / 3733 [R(int) = 0.0695]
Completeness to theta = 25.242	99.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3733 / 0 / 265
Goodness-of-fit on F ²	1.052
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0758
R indices (all data)	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0787
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.440 and -0.606 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich13012. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zn(2)	2340(1)	2550(1)	1063(1)	25(1)
Cl(3)	2484(1)	1028(1)	3216(1)	34(1)
Cl(5)	-74(1)	2894(1)	1311(1)	41(1)
N(5)	4280(2)	4431(2)	2262(1)	22(1)
N(6)	3686(2)	2862(2)	4391(1)	25(1)
N(26)	6346(2)	6415(2)	2888(1)	23(1)
C(21)	5145(2)	3072(2)	466(2)	23(1)
N(14)	4131(2)	7742(2)	4362(2)	32(1)
C(13)	2083(3)	5210(2)	4636(2)	27(1)
C(22)	6187(3)	2880(2)	-429(2)	28(1)
C(23)	5723(3)	1633(2)	-1359(2)	32(1)
C(24)	4238(3)	603(2)	-1376(2)	34(1)
C(25)	3252(3)	955(2)	-470(2)	30(1)
C(27)	5466(2)	4342(2)	1487(2)	22(1)
C(28)	6792(2)	5585(2)	1856(2)	23(1)
C(29)	4891(2)	5682(2)	3098(2)	23(1)
C(30)	3878(2)	6219(2)	4070(2)	24(1)
C(32)	3295(3)	8265(2)	5238(2)	38(1)
C(33)	2191(3)	7347(3)	5839(2)	36(1)
C(34)	1961(3)	5793(2)	5540(2)	31(1)
C(35)	8345(3)	6147(2)	1472(2)	31(1)
C(36)	9302(3)	7416(3)	2122(2)	38(1)
C(37)	8907(3)	8173(2)	3202(2)	36(1)
C(42)	7424(3)	7688(2)	3576(2)	29(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich13011.

C(1)-N(1)	1.332(7)
C(1)-N(2)	1.400(6)
C(1)-C(13)	1.442(7)
N(1)-C(2)	1.335(6)
N(2)-C(3)	1.394(6)
N(2)-C(4)	1.403(7)
C(2)-C(3)	1.397(7)
C(2)-C(8)	1.446(7)
N(3)-C(12)	1.341(7)
N(3)-C(8)	1.365(6)
C(3)-C(7)	1.388(7)
C(4)-C(5)	1.355(7)
N(4)-C(17)	1.323(7)
N(4)-C(13)	1.367(6)
C(5)-C(6)	1.387(8)
C(6)-C(7)	1.357(8)
C(8)-C(9)	1.374(7)
C(9)-C(10)	1.387(8)
C(10)-C(11)	1.390(8)
C(11)-C(12)	1.363(8)
C(13)-C(14)	1.375(7)
C(14)-C(15)	1.389(7)
C(15)-C(16)	1.390(8)
C(16)-C(17)	1.364(8)

N(1)-C(1)-N(2)	109.2(4)
N(1)-C(1)-C(13)	119.4(4)
N(2)-C(1)-C(13)	131.4(5)
C(1)-N(1)-C(2)	108.9(4)
C(3)-N(2)-C(1)	106.3(4)
C(3)-N(2)-C(4)	120.5(4)
C(1)-N(2)-C(4)	133.2(5)
N(1)-C(2)-C(3)	109.6(4)
N(1)-C(2)-C(8)	118.5(5)
C(3)-C(2)-C(8)	131.9(5)
C(12)-N(3)-C(8)	122.9(5)
C(7)-C(3)-N(2)	119.6(4)
C(7)-C(3)-C(2)	134.5(5)
N(2)-C(3)-C(2)	105.9(4)
C(5)-C(4)-N(2)	118.5(5)
C(17)-N(4)-C(13)	122.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)	128.8(5)
C(7)-C(6)-C(5)	121.5(5)
C(6)-C(7)-C(3)	119.1(5)
N(3)-C(8)-C(9)	117.9(5)
N(3)-C(8)-C(2)	113.2(4)
C(9)-C(8)-C(2)	128.9(5)
C(8)-C(9)-C(10)	119.7(5)
C(11)-C(10)-C(9)	120.6(5)
C(12)-C(11)-C(10)	118.5(6)
N(3)-C(12)-C(8)	129.4(5)
N(4)-C(13)-C(1)	117.6(5)
N(4)-C(13)-C(17)	113.1(5)
C(14)-C(13)-C(1)	129.3(4)
C(13)-C(14)-C(15)	120.6(5)
C(16)-C(15)-C(14)	120.4(5)
C(17)-C(16)-C(15)	117.8(5)
N(4)-C(17)-C(16)	121.6(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å² × 10³) for goettlich13011. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 π² h² a^{*2} U₁₁ + ... + 2 h k a^{*} b^{*} U₁₂]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1(1)	50(1)	33(1)	26(1)	-4(1)	-6(1)	3(1)
O(1)	58(3)	49(3)	46(3)	6(2)	1(2)	-11(2)
C(1)	24(2)	24(3)	23(3)	0(2)	-1(2)	-2(2)
N(1)	26(2)	30(3)	29(2)	-2(2)	0(2)	1(2)
C(2)	53(1)	36(1)	37(1)	-7(1)	4(1)	0(1)
N(2)	24(2)	41(3)	28(2)	0(2)	3(2)	-1(2)
O(2)	122(5)	55(4)	56(3)	-13(3)	-29(3)	27(3)
C(2)	21(2)	28(3)	23(2)	0(3)	-3(2)	-1(2)
N(3)	23(2)	30(3)	30(2)	3(2)	1(2)	1(2)
C(3)	16(2)	17(2)	19(2)	5(3)	0(2)	-1(2)
C(4)	33(3)	22(3)	32(3)	-1(2)	3(2)	-1(2)
N(4)	29(2)	28(3)	25(2)	1(2)	0(2)	2(2)
C(5)	32(3)	30(4)	26(3)	-0(3)	-1(2)	-4(2)
C(6)	29(3)	46(4)	24(3)	1(3)	-5(2)	0(2)
C(7)	24(2)	37(4)	31(3)	5(3)	-4(2)	3(2)
C(8)	18(2)	29(3)	28(3)	-2(2)	-1(2)	1(2)
C(9)	38(3)	20(3)	31(3)	1(3)	-2(2)	0(2)
C(10)	43(3)	26(3)	44(3)	8(3)	2(3)	0(3)
C(11)	41(3)	24(3)	51(4)	-4(3)	4(3)	-3(2)
C(12)	31(3)	34(4)	34(3)	-9(3)	-3(2)	0(2)
C(13)	21(2)	31(3)	22(2)	-3(2)	2(2)	-4(2)
C(14)	29(3)	27(3)	29(3)	-4(2)	-2(2)	-2(2)
C(15)	35(3)	27(3)	39(3)	1(3)	2(2)	-3(2)
C(16)	41(3)	39(4)	32(3)	14(3)	3(2)	1(2)
C(17)	42(3)	30(3)	23(3)	2(3)	-1(2)	2(2)

Table 5. Hydrogen coordinates (× 10⁴) and isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for goettlich13011.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3510(110)	6540(30)	2070(70)	100(30)
H(2)	5940(90)	9770(40)	8520(70)	70(20)
H(3)	-1690(80)	9150(20)	8070(50)	20(15)
H(4)	4398	8651	5432	35
H(5)	5295	8450	7548	38
H(6)	5515	7545	8247	40
H(7)	4083	6825	6855	37
H(8)	-710(110)	8760(40)	8720(70)	80(30)
H(9)	4576	6071	5753	39
H(10)	4510	5153	5094	45
H(11)	3576	4924	2973	47
H(12)	2984	5626	1493	40
H(13)	5760(110)	9570(40)	7170(80)	90(30)
H(14)	3670	8965	3575	34
H(15)	3300	9544	1775	41
H(16)	2759	9171	-298	44
H(17)	2548	8224	-499	40
H(18)	3030(60)	7652(18)	1170(40)	15(11)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich13012.

Zn(2)-N(5)	2.0466(17)
Zn(2)-N(6)	2.0515(17)
Zn(2)-C(15)	2.1940(8)
Zn(2)-C(13)	2.2098(8)
N(5)-C(29)	1.328(2)
N(5)-C(27)	1.360(2)
N(6)-C(25)	1.343(2)
N(6)-C(21)	1.351(2)
N(26)-C(29)	1.309(2)
N(26)-C(42)	1.306(2)
N(26)-C(28)	1.397(2)
C(21)-C(22)	1.384(3)
C(21)-C(27)	1.458(2)
N(14)-C(32)	1.324(3)
N(14)-C(30)	1.344(2)
C(13)-C(34)	1.376(3)
C(13)-C(30)	1.387(3)
C(13)-H(15)	0.89(2)
C(22)-C(23)	1.392(3)
C(22)-H(5)	0.96(2)
C(23)-C(24)	1.377(3)
C(23)-H(8)	0.91(3)
C(24)-C(25)	1.369(3)
C(24)-H(7)	0.98(2)
C(25)-H(6)	0.95(2)
C(27)-C(28)	1.387(3)
C(28)-C(35)	1.406(3)
C(29)-C(30)	1.459(3)
C(32)-C(33)	1.383(3)
C(32)-H(4)	0.91(3)
C(33)-C(34)	1.374(3)
C(33)-H(3)	0.89(3)
C(34)-H(2)	0.94(2)
C(35)-C(36)	1.346(3)
C(35)-H(9)	0.78(2)
C(36)-C(37)	1.412(3)
C(36)-H(10)	0.84(3)
C(37)-C(42)	1.338(3)
C(37)-H(11)	0.94(3)
C(42)-H(12)	0.95(2)

N(5)-Zn(2)-N(6)	81.08(7)
N(5)-Zn(2)-C(15)	117.85(5)
N(6)-Zn(2)-C(15)	114.64(5)
N(5)-Zn(2)-C(13)	109.59(5)
N(6)-Zn(2)-C(13)	110.39(5)
C(15)-Zn(2)-C(13)	117.66(9)
C(29)-N(5)-C(27)	108.82(15)
C(29)-N(5)-Zn(2)	139.52(13)
C(27)-N(5)-Zn(2)	111.47(11)
C(25)-N(6)-C(21)	119.20(17)
C(25)-N(6)-Zn(2)	126.33(14)
C(21)-N(6)-Zn(2)	114.48(12)
C(29)-N(26)-C(42)	129.46(16)
C(29)-N(26)-C(28)	108.42(15)
C(42)-N(26)-C(28)	121.04(17)
N(6)-C(21)-C(22)	120.90(17)
N(6)-C(21)-C(27)	114.04(16)
C(22)-C(21)-C(27)	125.04(17)
C(32)-N(14)-C(30)	116.99(18)
C(34)-C(13)-C(30)	118.62(18)
C(34)-C(13)-H(15)	122.7(15)
C(30)-C(13)-H(15)	118.5(15)
C(23)-C(22)-C(21)	119.2(2)
C(23)-C(22)-H(5)	119.7(13)
C(21)-C(22)-H(5)	120.9(14)
C(24)-C(23)-C(22)	119.5(2)
C(24)-C(23)-H(8)	121.0(14)
C(22)-C(23)-H(8)	119.4(14)
C(25)-C(24)-C(23)	118.78(19)
C(25)-C(24)-H(7)	120.6(15)
C(23)-C(24)-H(7)	120.6(15)
N(6)-C(25)-C(24)	122.4(2)
N(6)-C(25)-H(6)	116.1(14)
C(24)-C(25)-H(6)	121.5(14)
N(5)-C(27)-C(28)	108.80(15)
N(5)-C(27)-C(21)	118.61(16)
C(28)-C(27)-C(21)	132.49(17)
C(27)-C(28)-N(26)	105.06(16)
C(27)-C(28)-C(35)	137.11(18)
N(26)-C(28)-C(35)	117.82(17)
N(5)-C(29)-N(26)	108.81(16)
N(5)-C(29)-C(30)	126.02(17)
N(26)-C(29)-C(30)	125.16(16)
N(14)-C(30)-C(13)	122.90(18)
N(14)-C(30)-C(29)	115.48(17)
C(13)-C(30)-C(29)	121.61(17)
N(14)-C(32)-C(33)	124.1(2)
N(14)-C(32)-H(4)	113.8(18)
C(33)-C(32)-H(4)	122.1(18)
C(34)-C(33)-C(32)	118.2(2)
C(34)-C(33)-H(3)	119.4(15)
C(32)-C(33)-H(3)	122.4(15)
C(33)-C(34)-C(13)	119.2(2)
C(33)-C(34)-H(2)	121.8(14)
C(13)-C(34)-H(2)	119.9(14)
C(36)-C(35)-C(28)	119.7(2)
C(36)-C(35)-H(9)	124.1(17)
C(28)-C(35)-H(9)	116.2(17)
C(35)-C(36)-C(37)	120.9(2)
C(35)-C(36)-H(10)	122.9(18)
C(37)-C(36)-H(10)	116.1(18)
C(13)-C(37)-C(36)	120.8(2)
C(42)-C(37)-H(11)	120.9(16)
C(36)-C(37)-H(11)	118.3(16)
C(37)-C(42)-N(26)	118.66(19)
C(37)-C(42)-H(12)	125.5(14)
N(26)-C(42)-H(12)	115.8(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å² × 10³) for goettlich13012. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 π² h² a^{*2} U₁₁ + ... + 2 h k a^{*} b^{*} U₁₂]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(2)	23(1)	24(1)	25(1)	3(1)	4(1)	1(1)
C(13)	47(1)	26(1)	28(1)	6(1)	6(1)	3(1)
C(15)	28(1)	57(1)	40(1)	11(1)	5(1)	14(1)
N(5)	25(1)	20(1)	20(1)	2(1)	3(1)	4(1)
N(6)	27(1)	23(1)	22(1)	2(1)	1(1)	5(1)
N(26)	25(1)	21(1)	22(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(21)	25(1)	24(1)	21(1)	5(1)	2(1)	8(1)
N(14)	40(1)	26(1)	32(1)	3(1)	11(1)	7(1)
C(13)	29(1)	24(1)	27(1)	3(1)	4(1)	4(1)
C(22)	28(1)	32(1)	26(1)	4(1)	5(1)	10(1)
C(23)	39(1)	39(1)	23(1)	1(1)	5(1)	18(1)
C(24)	45(1)	31(1)	24(1)	-3(1)	-3(1)	14(1)
C(25)	35(1)	26(1)	27(1)	0(1)	-3(1)	5(1)
C(27)	24(1)	22(1)	21(1)	3(1)	2(1)	6(1)
C(28)	25(1)	23(1)	21(1)	5(1)	3(1)	7(1)
C(29)	25(1)	21(1)	23(1)	4(1)	4(1)	4(1)
C(30)	26(1)	23(1)	21(1)	2(1)	2(1)	4(1)
C(32)	50(1)	28(1)	36(1)	-1(1)	14(1)	10(1)
C(33)	37(1)	44(1)	27(1)	-1(1)	9(1)	13(1)
C(34)	25(1)	30(1)	28(1)	8(1)	6(1)	4(1)
C(35)	29(1)	31(1)	31(1)	3(1)	9(1)	7(1)
C(36)	24(1)	40(1)	47(1)	7(1)	9(1)	-1(1)
C(37)	31(1)	30(1)	41(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(42)	30(1)	25(1)	28(1)	2(1)	-1(1)	1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13012.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	1220(30)	5110(30)	5920(20)	31(6)
H(3)	1640(30)	7730(20)	6420(20)	37(6)
H(5)	7200(30)	3550(20)	-370(20)	33(6)
H(4)	3500(30)	9310(30)	5390(20)	54(8)
H(6)	2240(30)	160(30)	-430(20)	33(6)
H(7)	3910(30)	-300(30)	-2010(20)	37(6)
H(15)	2740(30)	4220(30)	4440(20)	30(6)
H(12)	7020(30)	8150(20)	4200(20)	32(6)
H(11)	9670(30)	9030(30)	3640(20)	44(7)
H(10)	10310(40)	7770(30)	1950(20)	45(7)
H(9)	8570(30)	5670(20)	880(20)	26(6)
H(8)	6390(30)	1520(20)	-1960(20)	36(6)

Table 6. Torsion angles [deg] for goettlich13012.

C(25)-N(6)-C(21)-C(22)	0.3(3)
Zn(2)-N(6)-C(21)-C(22)	179.33(14)
C(25)-N(6)-C(21)-C(27)	179.24(16)
Zn(2)-N(6)-C(21)-C(27)	-1.68(19)
N(6)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.2(3)
C(27)-C(21)-C(22)-C(23)	-179.09(18)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.2(3)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.6(3)
C(21)-N(6)-C(25)-C(24)	0.2(3)
Zn(2)-N(6)-C(25)-C(24)	-178.80(15)
C(23)-C(24)-C(25)-N(6)	-0.6(3)
C(29)-N(5)-C(27)-C(28)	0.4(2)
Zn(2)-N(5)-C(27)-C(28)	-175.59(11)
C(29)-N(5)-C(27)-C(21)	-178.34(15)
Zn(2)-N(5)-C(27)-C(21)	5.71(19)
N(6)-C(21)-C(27)-N(5)	-2.8(2)
C(22)-C(21)-C(27)-N(5)	176.15(17)
N(6)-C(21)-C(27)-C(28)	178.88(18)
C(22)-C(21)-C(27)-C(28)	-2.2(3)
N(5)-C(27)-C(28)-N(26)	0.23(19)
C(21)-C(27)-C(28)-N(26)	179.68(18)
N(5)-C(27)-C(28)-C(35)	179.7(2)
C(21)-C(27)-C(28)-C(35)	-1.8(4)
C(29)-N(26)-C(28)-C(27)	-0.72(19)
C(42)-N(26)-C(28)-C(27)	174.88(16)
C(29)-N(26)-C(28)-C(35)	179.68(16)
C(42)-N(26)-C(28)-C(35)	-4.7(3)
C(27)-N(5)-C(29)-N(26)	-0.8(2)
Zn(2)-N(5)-C(29)-N(26)	173.37(13)
C(27)-N(5)-C(29)-C(30)	177.94(17)
Zn(2)-N(5)-C(29)-C(30)	-7.9(3)
C(42)-N(26)-C(29)-N(5)	-174.20(18)
C(28)-N(26)-C(29)-N(5)	1.0(2)
C(42)-N(26)-C(29)-C(30)	7.0(3)
C(28)-N(26)-C(29)-C(30)	-177.80(17)
C(32)-N(14)-C(30)-C(13)	-0.2(3)
C(32)-N(14)-C(30)-C(29)	179.15(19)
C(34)-C(13)-C(30)-N(14)	-0.2(3)
C(34)-C(13)-C(30)-C(29)	-179.55(18)
N(5)-C(29)-C(30)-N(14)	-145.08(19)
N(26)-C(29)-C(30)-N(14)	33.5(3)
N(5)-C(29)-C(30)-C(13)	34.3(3)
N(26)-C(29)-C(30)-C(13)	-147.12(19)
C(30)-N(14)-C(32)-C(33)	-0.2(4)
N(14)-C(32)-C(33)-C(34)	1.0(4)
C(32)-C(33)-C(34)-C(13)	-1.4(3)
C(30)-C(13)-C(34)-C(33)	1.0(3)
C(27)-C(28)-C(35)-C(36)	-177.2(2)
N(26)-C(28)-C(35)-C(36)	2.2(3)
C(28)-C(35)-C(36)-C(37)	1.5(3)
C(35)-C(36)-C(37)-C(42)	-3.1(4)
C(36)-C(37)-C(42)-N(26)	0.7(3)
C(29)-N(26)-C(42)-C(37)	177.8(2)
C(28)-N(26)-C(42)-C(37)	3.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 7. Hydrogen bonds for goettlich13012 [A and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

7.14 Kristalldaten B-(R)-NMeTHC

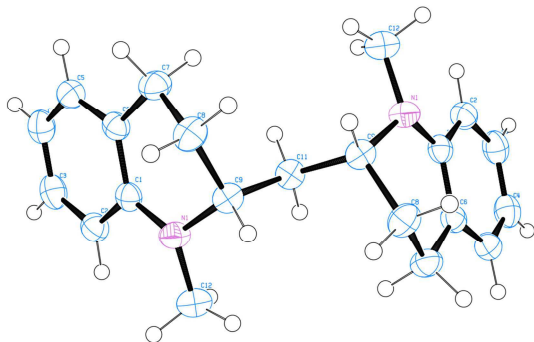


Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich13814.

Identification code	goettlich13814
Empirical formula	C21 H26 N2
Formula weight	386.44
Temperature	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, I b a 2
Unit cell dimensions	a = 9.904(2) Å alpha = 90 deg. b = 17.392(4) Å beta = 90 deg. c = 9.6038(19) Å gamma = 90 deg.
Volume	1654.1(6) Å³
Z, Calculated density	4, 1.231 Mg/m³
Absorption coefficient	0.072 mm⁻¹
F(000)	664
Crystal size	0.600 x 0.300 x 0.200 mm
Theta range for data collection	2.342 to 27.495 deg.
Limiting indices	-12<h<=12, -22<k<=21, -10<l<=12
Reflections collected / unique	6332 / 1748 [R(int) = 0.0635]
Completeness to theta = 25.242	99.9 %
Absorption correction	Empirical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F²
Data / restraints / parameters	1748 / 1 / 107
Goodness-of-fit on F²	1.057
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.1060
R indices (all data)	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1093
Absolute structure parameter	1.5(10)
Extinction coefficient	0.014(3)
Largest diff. peak and hole	0.158 and -0.154 e.Å⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich13814. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1950(2)	1405(1)	5213(2)	30(1)
N(1)	828(2)	1348(1)	6070(2)	33(1)
C(2)	2004(2)	1900(1)	4154(3)	36(1)
C(3)	3116(2)	2020(1)	3299(3)	40(1)
C(4)	4208(2)	1545(1)	3466(3)	40(1)
C(5)	4190(2)	1010(1)	4530(3)	37(1)
C(6)	3073(2)	921(1)	5398(2)	31(1)
C(7)	3056(2)	300(1)	6496(3)	36(1)
C(8)	1973(2)	435(1)	7583(3)	36(1)
C(9)	632(2)	652(1)	6909(2)	30(1)
C(11)	0	0	6039(4)	31(1)
C(12)	-382(2)	1763(1)	5702(3)	42(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich13814.

C(1)-N(1)	1.391(3)
C(1)-C(2)	1.403(3)
C(1)-C(6)	1.406(3)
N(1)-C(12)	1.444(3)
N(1)-C(9)	1.463(3)
C(2)-C(3)	1.378(3)
C(3)-C(4)	1.376(3)
C(4)-C(5)	1.382(4)
C(5)-C(6)	1.386(3)
C(6)-C(7)	1.509(3)
C(7)-C(8)	1.515(3)
C(8)-C(9)	1.525(3)
C(9)-C(11)	1.541(3)
C(11)-C(9)#1	1.541(3)
N(1)-C(1)-C(2)	120.76(18)
N(1)-C(1)-C(6)	120.94(19)
C(2)-C(1)-C(6)	118.27(19)
C(1)-N(1)-C(12)	118.5(2)
C(1)-N(1)-C(9)	119.34(16)
C(12)-N(1)-C(9)	116.07(17)
C(3)-C(2)-C(1)	120.9(2)
C(4)-C(3)-C(2)	121.0(2)

C(3)-C(4)-C(5)	118.5(2)
C(4)-C(5)-C(6)	122.4(2)
C(5)-C(6)-C(1)	118.9(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.61(18)
C(1)-C(6)-C(7)	120.50(18)
C(6)-C(7)-C(8)	112.22(18)
C(7)-C(8)-C(9)	111.2(2)
N(1)-C(9)-C(8)	108.71(17)
N(1)-C(9)-C(11)	111.6(2)
C(8)-C(9)-C(11)	113.66(16)
C(9)-C(11)-C(9)#1	114.4(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x, -y, z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13014.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	33(1)	29(1)	27(1)	-6(1)	-2(1)	-3(1)
N(1)	32(1)	33(1)	35(1)	2(1)	1(1)	5(1)
C(2)	37(1)	31(1)	40(1)	2(1)	-6(1)	-1(1)
C(3)	49(1)	37(1)	35(1)	5(1)	-4(1)	-11(1)
C(4)	42(1)	41(1)	38(1)	-5(1)	7(1)	-10(1)
C(5)	34(1)	34(1)	43(2)	-5(1)	1(1)	-1(1)
C(6)	34(1)	28(1)	30(1)	-2(1)	-5(1)	-1(1)
C(7)	32(1)	38(1)	39(1)	7(1)	-2(1)	4(1)
C(8)	34(1)	46(1)	29(1)	3(1)	-4(1)	0(1)
C(9)	31(1)	36(1)	24(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(11)	33(1)	35(1)	25(2)	0	0	0(1)
C(12)	38(1)	42(1)	44(2)	0(1)	1(1)	9(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13014.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	1263	2299	4925	43
H(3)	3127	2397	2583	49
H(4)	4966	1582	2864	48
H(5)	4947	691	4671	44
H(7A)	3949	280	6959	44
H(7B)	2899	-204	6943	44
H(8A)	2263	853	8217	44
H(8B)	1852	-37	8145	44
H(9)	-16	780	7674	36
H(11A)	706	-222	5430	37
H(11B)	-706	222	5430	37
H(12A)	-214	2317	5771	62
H(12B)	-1110	1619	6335	62
H(12C)	-635	1633	4744	62

7.15 Kristalldaten B8MC

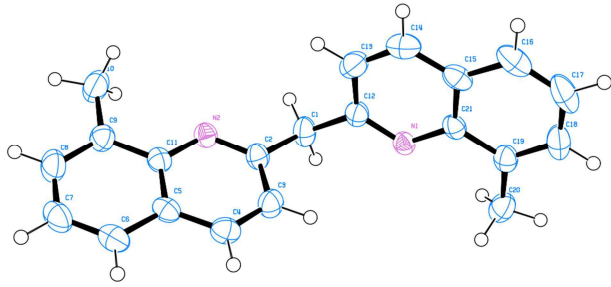


Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich13015.

Identification code	goettlich13015
Empirical formula	C21 H18 N2
Formula weight	298.37
Temperature	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 22.526(5) Å alpha = 90 deg. b = 9.938(2) Å beta = 98.10(3) deg. c = 14.337(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3177.5(11) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.247 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.073 mm ⁻¹
F(000)	1264
Crystal size	0.700 x 0.400 x 0.300 mm
Theta range for data collection	2.593 to 27.513 deg.
Limiting indices	-29<h<27, -12<k<12, -13<l<18
Reflections collected / unique	15470 / 3629 [R(int) = 0.0981]
Completeness to theta = 25.242	99.5 %
Absorption correction	Empirical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3629 / 0 / 210
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.1180
R indices (all data)	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1259
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.184 and -0.174 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich13015. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4167(1)	7416(1)	945(1)	41(1)
N(1)	4730(1)	9404(1)	1140(1)	31(1)
C(2)	3919(1)	6794(1)	1773(1)	34(1)
N(2)	3473(1)	5937(1)	1591(1)	33(1)
C(3)	4177(1)	7141(1)	2696(1)	40(1)
C(4)	3975(1)	6536(1)	3430(1)	40(1)
C(5)	3517(1)	5574(1)	3282(1)	35(1)
C(6)	3307(1)	4844(1)	4017(1)	43(1)
C(7)	2878(1)	3897(2)	3815(1)	50(1)
C(8)	2621(1)	3659(2)	2802(1)	50(1)
C(9)	2797(1)	4352(1)	2142(1)	40(1)
C(10)	2497(1)	4129(2)	1153(1)	54(1)
C(11)	3267(1)	5308(1)	2336(1)	32(1)
C(12)	4198(1)	8920(1)	994(1)	34(1)
C(13)	3660(1)	9662(2)	885(1)	45(1)
C(14)	3681(1)	11017(2)	929(1)	47(1)
C(15)	4239(1)	11673(1)	1075(1)	39(1)
C(16)	4298(1)	13087(1)	1126(1)	51(1)
C(17)	4851(1)	13652(1)	1273(1)	58(1)
C(18)	5362(1)	12844(1)	1381(1)	51(1)
C(19)	5335(1)	11470(1)	1344(1)	38(1)
C(20)	5888(1)	10624(2)	1472(1)	46(1)
C(21)	4738(1)	10859(1)	1185(1)	31(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich13015.

C(1)-C(12)	1.5038(17)
C(1)-C(2)	1.5115(16)
N(1)-C(12)	1.3146(14)
N(1)-C(21)	1.3804(15)
C(2)-N(2)	1.3146(15)
C(2)-C(3)	1.4114(17)
N(2)-C(11)	1.3734(15)
C(3)-C(4)	1.3557(18)
C(4)-C(5)	1.4016(18)
C(5)-C(6)	1.4152(17)
C(5)-C(11)	1.4179(17)
C(6)-C(7)	1.351(2)
C(7)-C(8)	1.400(2)
C(8)-C(9)	1.3700(18)
C(9)-C(11)	1.4209(17)
C(9)-C(10)	1.400(2)
C(12)-C(13)	1.4079(18)
C(13)-C(14)	1.349(2)
C(14)-C(15)	1.4062(19)
C(15)-C(16)	1.4122(18)

7.16 Kristalldaten B-(R)-8MTHC

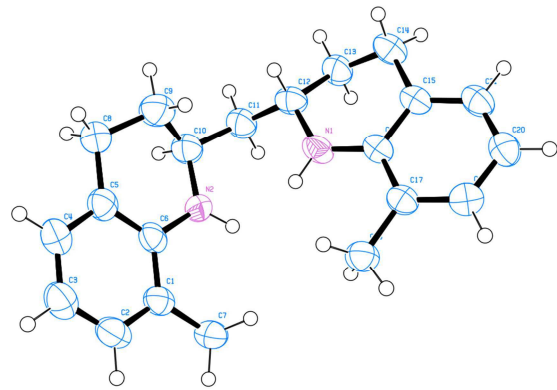


Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich13016.

Identification code	goettlich13016
Empirical formula	C21 H26 N2
Formula weight	306.44
Temperature	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 11.761(3) Å alpha = 90 deg. b = 8.2050(16) Å beta = 102.396(18) deg. c = 17.604(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	1659.2(7) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.227 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.072 mm ⁻¹
F(000)	664
Crystal size	0.300 x 0.250 x 0.200 mm
Theta range for data collection	1.773 to 26.386 deg.
Limiting indices	-14<h<12, -9<k<10, -21<l<18
Reflections collected / unique	9733 / 3350 [R(int) = 0.1093]
Completeness to theta = 25.242	99.6 %
Absorption correction	Empirical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3350 / 0 / 211
Goodness-of-fit on F ²	0.930
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0661, wR2 = 0.1635
R indices (all data)	R1 = 0.1708, wR2 = 0.2089
Extinction coefficient	0.015(3)
Largest diff. peak and hole	0.347 and -0.295 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich13016. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	2992(2)	7791(3)	2745(2)	46(1)
N(2)	1252(2)	9173(3)	1411(2)	48(1)
C(1)	245(3)	7673(4)	284(2)	45(1)
C(2)	-787(3)	7055(4)	-153(2)	56(1)
C(3)	-1846(3)	7332(4)	48(2)	59(1)
C(4)	-1878(3)	8247(4)	687(2)	55(1)
C(5)	-866(3)	8962(4)	1151(2)	48(1)
C(6)	193(3)	8605(4)	942(2)	44(1)
C(7)	1390(3)	7381(4)	54(2)	55(1)
C(8)	-924(3)	9925(4)	1841(2)	55(1)
C(9)	249(3)	9998(5)	2406(2)	64(1)
C(10)	1210(3)	10404(4)	2000(2)	55(1)
C(11)	2386(3)	10629(4)	2533(2)	55(1)
C(12)	2829(3)	9311(4)	3131(2)	47(1)
C(13)	3939(3)	9791(4)	3682(2)	55(1)
C(14)	4305(3)	8429(4)	4243(2)	56(1)
C(15)	4460(3)	6852(4)	3821(2)	44(1)
C(16)	3753(3)	6604(4)	3086(2)	41(1)
C(17)	3836(3)	5147(4)	2684(2)	43(1)
C(18)	3133(3)	4900(4)	1878(2)	51(1)
C(19)	4611(3)	3982(4)	3032(2)	49(1)
C(20)	5310(3)	4209(4)	3755(2)	52(1)
C(21)	5235(3)	5655(4)	4136(2)	50(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich13016.

N(1)-C(16)	1.371(4)
N(1)-C(12)	1.452(4)
N(1)-H(1)	0.8800
N(2)-C(6)	1.417(4)
N(2)-C(10)	1.457(4)
N(2)-H(ZN)	0.8800
C(1)-C(2)	1.386(5)
C(1)-C(6)	1.401(4)
C(1)-C(7)	1.506(5)
C(2)-C(3)	1.384(5)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.360(5)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.398(5)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.394(5)
C(5)-C(8)	1.491(5)
C(7)-H(7A)	0.9000

C(15)-C(21)	1.4138(17)
C(16)-C(17)	1.354(2)
C(17)-C(18)	1.395(2)
C(18)-C(19)	1.3675(18)
C(19)-C(21)	1.4222(16)
C(19)-C(20)	1.4919(19)
C(12)-C(1)-C(2)	112.77(10)
C(12)-N(1)-C(21)	117.95(10)
N(2)-C(2)-C(3)	123.19(11)
N(2)-C(2)-C(1)	117.61(10)
C(3)-C(2)-C(1)	119.19(11)
C(2)-N(2)-C(11)	118.20(10)
C(4)-C(3)-C(2)	119.20(12)
C(3)-C(4)-C(5)	119.84(11)
C(4)-C(5)-C(6)	123.00(12)
C(4)-C(5)-C(11)	117.71(10)
C(6)-C(5)-C(11)	119.10(12)
C(7)-C(6)-C(5)	120.00(13)
C(6)-C(7)-C(8)	120.62(12)
C(9)-C(8)-C(7)	122.01(13)
C(8)-C(9)-C(11)	119.21(12)
C(8)-C(9)-C(10)	121.27(12)
C(11)-C(9)-C(10)	120.52(11)
N(2)-C(11)-C(9)	121.77(11)
N(2)-C(11)-C(9)	119.40(11)
C(5)-C(11)-C(9)	119.79(11)
N(1)-C(12)-C(13)	123.12(11)
N(1)-C(12)-C(1)	117.89(11)
C(13)-C(12)-C(1)	119.09(11)
C(14)-C(13)-C(12)	119.56(12)
C(13)-C(14)-C(15)	119.65(12)
C(14)-C(15)-C(16)	123.01(13)
C(14)-C(15)-C(21)	117.41(12)
C(16)-C(15)-C(21)	119.58(12)
C(17)-C(16)-C(15)	119.88(13)
C(16)-C(17)-C(18)	120.34(13)
C(19)-C(18)-C(17)	122.56(13)
C(18)-C(19)-C(21)	117.89(12)
C(18)-C(19)-C(20)	121.68(12)
C(21)-C(19)-C(20)	120.43(11)
N(1)-C(21)-C(19)	122.29(10)
N(1)-C(21)-C(19)	117.96(10)
C(15)-C(21)-C(19)	119.74(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13015.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 \text{h}^2 \text{a}^{*2} \text{U11} + \dots + 2 \text{h k a}^* \text{b}^* \text{U12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	53(1)	37(1)	36(1)	-5(1)	12(1)	-14(1)
N(1)	36(1)	30(1)	27(1)	2(1)	5(1)	-3(1)
C(2)	41(1)	28(1)	34(1)	-2(1)	8(1)	-3(1)
N(2)	37(1)	29(1)	33(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
C(3)	45(1)	37(1)	38(1)	-5(1)	4(1)	-8(1)
C(4)	46(1)	40(1)	32(1)	-3(1)	2(1)	3(1)
C(5)	38(1)	34(1)	34(1)	4(1)	9(1)	10(1)
C(6)	44(1)	48(1)	38(1)	10(1)	12(1)	13(1)
C(7)	46(1)	56(1)	54(1)	21(1)	21(1)	8(1)
C(8)	40(1)	49(1)	63(1)	9(1)	17(1)	-6(1)
C(9)	34(1)	40(1)	48(1)	3(1)	10(1)	-1(1)
C(10)	44(1)	61(1)	56(1)	-2(1)	4(1)	-18(1)
C(11)	32(1)	29(1)	37(1)	2(1)	9(1)	4(1)
C(12)	40(1)	38(1)	27(1)	1(1)	5(1)	-6(1)
C(13)	35(1)	58(1)	42(1)	3(1)	2(1)	-6(1)
C(14)	41(1)	59(1)	41(1)	6(1)	4(1)	13(1)
C(15)	52(1)	37(1)	27(1)	4(1)	6(1)	7(1)
C(16)	78(1)	35(1)	40(1)	4(1)	10(1)	16(1)
C(17)	102(1)	27(1)	48(1)	1(1)	17(1)	-5(1)
C(18)	71(1)	40(1)	43(1)	-2(1)	15(1)	-21(1)
C(19)	47(1)	38(1)	29(1)	1(1)	9(1)	-9(1)
C(20)	39(1)	58(1)	48(1)	-1(1)	7(1)	-12(1)
C(21)	41(1)	30(1)	24(1)	2(1)	6(1)	-2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13015.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4575	7950	924	50
H(1B)	3912	7141	356	50
H(3)	4489	7790	2796	48
H(4)	4144	6763	4064	48
H(6)	3468	5021	4654	51
H(7)	2749	3307	4310	60
H(8)	2316	2997	2760	60
H(10A)	2290	4953	915	81
H(10B)	2207	3394	1144	81
H(10C)	2600	3093	752	81
H(13)	3284	9210	781	54
H(14)	3320	11526	861	56
H(16)	3951	13641	1058	62
H(17)	4090	14603	1303	70
H(18)	5745	13264	1485	61
H(20A)	5868	9969	958	71
H(20B)	5917	10148	2076	71
H(20C)	6240	11200	1468	71

C(7)-H(7B)	0.9800
C(7)-H(7C)	0.9800
C(8)-C(9)	1.518(5)
C(8)-H(8A)	0.9900
C(8)-H(8B)	0.9900
C(9)-C(10)	1.490(5)
C(9)-H(9A)	0.9900
C(9)-H(9B)	0.9900
C(10)-C(11)	1.507(5)
C(10)-H(10)	1.0000
C(11)-C(12)	1.521(5)
C(11)-H(11A)	0.9900
C(11)-H(11B)	0.9900
C(12)-C(13)	1.502(5)
C(12)-H(12)	1.0000
C(13)-C(14)	1.509(5)
C(13)-H(13A)	0.9900
C(13)-H(13B)	0.9900
C(14)-C(15)	1.503(5)
C(14)-H(14A)	0.9900
C(14)-H(14B)	0.9900
C(15)-C(16)	1.374(5)
C(15)-C(17)	1.395(4)
C(16)-C(17)	1.403(4)
C(17)-C(18)	1.372(4)
C(17)-C(18)	1.494(5)
C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800
C(19)-C(20)	1.371(5)
C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.375(5)
C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-H(21)	0.9500

C(16)-N(1)-C(12)	123.0(3)
C(16)-N(1)-H(1)	118.5
C(12)-N(1)-H(1)	118.5
C(6)-N(2)-C(10)	118.9(3)
C(6)-N(2)-H(2N)	120.6
C(10)-N(2)-H(2N)	120.6
C(2)-C(1)-C(6)	118.0(3)
C(2)-C(1)-C(7)	121.3(3)
C(6)-C(1)-C(7)	120.6(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.8(3)
C(3)-C(2)-H(2)	119.1
C(1)-C(2)-H(2)	119.1
C(4)-C(3)-C(2)	119.3(4)
C(4)-C(3)-H(3)	120.4
C(2)-C(3)-H(3)	120.4
C(3)-C(4)-C(5)	121.5(4)
C(3)-C(4)-H(4)	119.2
C(5)-C(4)-H(4)	119.2
C(6)-C(5)-C(4)	118.4(3)
C(6)-C(5)-C(8)	120.9(3)
C(4)-C(5)-C(8)	120.7(3)
C(5)-C(6)-C(1)	120.9(3)
C(5)-C(6)-H(2)	120.8(3)
C(1)-C(6)-H(2)	118.2(3)
C(1)-C(7)-H(7A)	109.5
C(1)-C(7)-H(7B)	109.5
C(1)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
C(5)-C(8)-C(9)	111.1(3)
C(5)-C(8)-H(8A)	109.4
C(9)-C(8)-H(8A)	109.4
C(5)-C(8)-H(8B)	109.4
C(9)-C(8)-H(8B)	109.4
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.0
C(10)-C(9)-C(8)	111.6(3)
C(10)-C(9)-H(9A)	109.3
C(8)-C(9)-H(9A)	109.3
C(10)-C(9)-H(9B)	109.3
C(8)-C(9)-H(9B)	109.3
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.0
N(2)-C(10)-C(9)	109.2(3)
N(2)-C(10)-C(11)	111.2(3)
C(9)-C(10)-C(11)	114.6(3)
N(2)-C(10)-H(10)	107.2
C(9)-C(10)-H(10)	107.2
C(11)-C(10)-H(10)	107.2
C(10)-C(11)-C(12)	118.4(3)
C(10)-C(11)-H(11A)	107.7
C(12)-C(11)-H(11A)	107.7
C(10)-C(11)-H(11B)	107.7
C(12)-C(11)-H(11B)	107.7
H(11A)-C(11)-H(11B)	107.1
N(1)-C(12)-C(13)	110.1(3)
N(1)-C(12)-C(11)	110.3(3)
C(13)-C(12)-C(11)	112.5(3)
N(1)-C(12)-H(12)	107.9
C(13)-C(12)-H(12)	107.9
C(11)-C(12)-H(12)	107.9
C(12)-C(13)-C(14)	111.2(3)
C(12)-C(13)-H(13A)	109.4
C(14)-C(13)-H(13A)	109.4
C(12)-C(13)-H(13B)	109.4
C(14)-C(13)-H(13B)	109.4
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.0
C(15)-C(14)-C(13)	111.3(3)
C(15)-C(14)-H(14A)	109.4
C(13)-C(14)-H(14A)	109.4
C(15)-C(14)-H(14B)	109.4
C(13)-C(14)-H(14B)	109.4
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.0
C(21)-C(15)-C(16)	118.8(3)
C(21)-C(15)-C(14)	121.3(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119.8(3)
N(1)-C(16)-C(15)	120.9(3)
N(1)-C(16)-C(17)	119.6(3)
C(15)-C(16)-C(17)	120.0(3)
C(19)-C(17)-C(16)	118.7(3)
C(19)-C(17)-C(18)	120.8(3)
C(16)-C(17)-C(18)	120.5(3)
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
C(20)-C(19)-C(17)	121.9(3)
C(20)-C(19)-H(19)	119.1
C(17)-C(19)-H(19)	119.1
C(19)-C(20)-C(21)	118.8(3)
C(19)-C(20)-H(20)	120.6
C(21)-C(20)-H(20)	120.6
C(15)-C(21)-C(20)	121.8(3)
C(15)-C(21)-H(21)	119.1
C(20)-C(21)-H(21)	119.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13016.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 \text{h}^2 \text{a}^{*2} \text{U11} + \dots + 2 \text{h k a}^* \text{b}^* \text{U12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	52(2)	44(2)	38(2)	-8(1)	-4(1)	-6(1)
N(2)	42(2)	54(2)	45(2)	-12(1)	4(1)	8(1)
C(1)	59(2)	36(2)	37(2)	3(2)	4(2)	5(2)
C(2)	74(3)	47(2)	40(2)	-2(2)	-2(2)	5(2)
C(3)	52(3)	62(2)	58(3)	-3(2)	-3(2)	-4(2)
C(4)	47(2)	59(2)	53(2)	3(2)	-1(2)	2(2)
C(5)	51(2)	42(2)	48(2)	4(2)	5(2)	4(2)
C(6)	49(2)	41(2)	39(2)	6(2)	1(2)	5(2)
C(7)	65(3)	62(2)	39(2)	-4(2)	10(2)	7(2)

C(8)	51(2)	68(2)	52(2)	-4(2)	6(2)	7(2)
C(9)	61(3)	71(3)	59(3)	-16(2)	18(2)	-3(2)
C(10)	59(3)	53(2)	51(2)	-8(2)	5(2)	4(2)
C(11)	55(2)	55(2)	50(2)	-9(2)	0(2)	2(2)
C(12)	58(2)	49(2)	42(2)	-9(2)	8(2)	-8(2)
C(13)	53(2)	56(2)	49(2)	-12(2)	-3(2)	8(2)
C(14)	58(2)	61(2)	42(2)	-5(2)	-1(2)	-7(2)
C(15)	45(2)	51(2)	35(2)	1(2)	5(2)	-8(2)
C(16)	42(2)	45(2)	36(2)	2(2)	6(2)	-7(2)
C(17)	44(2)	45(2)	38(2)	2(2)	9(2)	-5(2)
C(18)	58(2)	48(2)	45(2)	-4(2)	8(2)	-1(2)
C(19)	52(2)	46(2)	51(2)	-1(2)	14(2)	-6(2)
C(20)	58(2)	56(2)	48(2)	9(2)	7(2)	1(2)
C(21)	43(2)	64(2)	39(2)	1(2)	2(2)	-8(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13816.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2583	7624	2271	56
H(2M)	1924	8788	1347	57
H(2)	-767	6424	-682	67
H(3)	-2541	6887	-257	71
H(4)	-2686	8446	822	66
H(7A)	1262	6717	-419	83
H(7B)	1928	6887	475	83
H(7C)	1734	8428	-42	83
H(8A)	-1511	9465	2188	66
H(8B)	-1172	11842	1668	66
H(9A)	221	18833	2888	77
H(9B)	412	8932	2671	77
H(10)	1081	11461	1722	66
H(11A)	2369	11668	2817	66
H(11B)	2865	10758	2284	66
H(12)	2223	9128	3442	57
H(13A)	3798	10771	3978	66
H(13B)	4535	10869	3383	66
H(14A)	5166	8719	4551	67
H(14B)	3859	8289	4688	67
H(18A)	3376	5782	1528	76
H(18B)	2386	5863	1875	76
H(18C)	3257	3882	1791	76
H(19)	4686	2989	2764	59
H(20)	5837	3383	3988	62
H(21)	5734	5831	4638	68

Table 6. Torsion angles [deg] for goettlich13816.

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.2(5)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.6(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.6(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.3(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(8)	178.0(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.1(5)
C(8)-C(5)-C(6)-C(1)	-178.6(3)
C(4)-C(5)-C(6)-N(2)	-177.8(3)
C(8)-C(5)-C(6)-N(2)	4.4(5)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.1(5)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	178.9(3)
C(2)-C(1)-C(6)-N(2)	177.8(3)
C(7)-C(1)-C(6)-N(2)	-4.8(4)
C(10)-N(2)-C(6)-C(5)	-15.2(4)
C(10)-N(2)-C(6)-C(1)	167.7(3)
C(6)-C(5)-C(8)-C(9)	-21.5(5)
C(4)-C(5)-C(8)-C(9)	159.8(3)
C(5)-C(8)-C(9)-C(10)	49.0(4)
C(6)-N(2)-C(10)-C(9)	42.1(4)
C(6)-N(2)-C(10)-C(11)	169.6(3)
C(8)-C(9)-C(10)-N(2)	59.1(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	175.4(3)
N(2)-C(10)-C(11)-C(12)	-73.6(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	58.9(4)
C(16)-N(1)-C(12)-C(13)	38.4(4)
C(16)-N(1)-C(12)-C(11)	155.1(3)
C(10)-C(11)-C(12)-N(1)	63.6(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-173.8(3)
N(1)-C(12)-C(13)-C(14)	-53.8(4)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-177.3(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	51.5(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(21)	153.5(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-24.7(5)
C(12)-N(1)-C(16)-C(15)	-3.2(5)
C(12)-N(1)-C(16)-C(17)	178.1(3)
C(21)-C(15)-C(16)-N(1)	-178.2(3)
C(14)-C(15)-C(16)-N(1)	0.1(5)
C(21)-C(15)-C(16)-C(17)	0.5(5)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	178.7(3)
N(1)-C(16)-C(17)-C(19)	179.4(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(19)	0.7(5)
N(1)-C(16)-C(17)-C(18)	2.2(5)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-176.4(3)
C(16)-C(17)-C(19)-C(20)	-0.6(5)
C(16)-C(17)-C(19)-C(21)	176.5(3)
C(17)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.6(5)
C(16)-C(15)-C(21)-C(20)	-1.7(5)
C(14)-C(15)-C(21)-C(20)	-180.0(3)
C(19)-C(20)-C(21)-C(15)	1.8(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 7. Hydrogen bonds for goettlich13816 [$\text{\AA}$ and deg.].

D-H...A	d(O-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

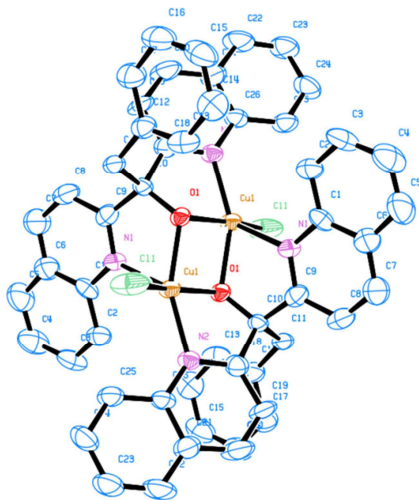
7.17 Kristalldaten [Cu(BnBC-OH)Cl]₂

Table 1. Crystal data and structure refinement for goettlich13018.

Identification code	goettlich13018
Empirical formula	C26 H19 Cl Cu N2 O
Formula weight	474.42
Temperature	190(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Trigonal, R -3 :H
Unit cell dimensions	a = 32.209(11) Å alpha = 90 deg. b = 32.209(11) Å beta = 90 deg. c = 13.231(3) Å gamma = 120 deg.
Volume	11887(9) Å ³
Z, Calculated density	18, 1.193 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.945 mm ⁻¹
F(000)	4374
Crystal size	0.300 x 0.100 x 0.080 mm
Theta range for data collection	1.703 to 21.334 deg.
Limiting indices	-32<=h<=31, -32<=k<=32, -13<=l<=13
Reflections collected / unique	18830 / 2968 [R(int) = 0.1654]
Completeness to theta = 25.242	62.1 %
Absorption correction	Empirical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2968 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F ²	1.188
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0848, wR2 = 0.2087
R indices (all data)	R1 = 0.1145, wR2 = 0.2219
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.030 and -0.355 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goettlich13018. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(3)	1903(5)	1035(4)	4473(8)	61(3)
C(2)	2289(4)	1263(4)	3829(7)	44(3)
N(2)	3029(3)	1586(3)	-511(5)	33(2)
Cl(1)	3793(1)	2719(1)	2931(2)	66(1)
Cu(1)	3413(1)	1933(1)	2597(1)	32(1)
O(1)	3370(2)	2029(2)	1139(4)	31(2)
N(1)	2630(3)	1721(3)	2316(6)	37(2)
C(1)	2254(4)	1509(3)	2907(7)	39(3)
C(6)	1827(4)	1527(4)	2824(8)	54(3)
C(5)	1459(5)	1389(5)	3542(10)	73(4)
C(4)	1493(4)	1062(5)	4343(9)	68(4)
C(13)	4034(4)	2957(4)	-2(8)	51(3)
C(12)	3602(4)	2910(3)	-106(7)	41(3)
C(11)	3221(4)	2665(3)	678(7)	35(2)
C(10)	3019(4)	2117(3)	773(6)	33(2)
C(9)	2593(4)	1916(3)	1405(7)	39(3)
C(8)	2179(4)	1955(4)	1304(8)	55(3)
C(7)	1802(4)	1750(5)	1983(9)	67(4)
C(14)	4387(4)	3184(4)	-737(9)	59(3)
C(15)	4300(5)	3363(4)	-1579(9)	67(4)
C(16)	3848(5)	3314(4)	-1714(9)	66(4)
C(17)	3509(4)	3092(4)	-969(8)	55(3)
C(18)	2860(4)	1885(4)	-268(7)	40(3)
C(19)	2600(4)	1989(4)	-959(7)	53(3)
C(21)	2701(4)	1407(4)	-2197(8)	53(3)
C(20)	2517(5)	1782(4)	-1898(8)	67(4)
C(22)	2635(5)	1297(5)	-3171(8)	70(4)
C(26)	2961(4)	1398(4)	-1466(7)	42(3)
C(25)	3170(4)	1123(4)	-1760(7)	40(3)
C(24)	3100(5)	946(4)	-2726(8)	60(3)
C(23)	2830(5)	1027(5)	-3420(8)	65(4)

7.18 Kristalldaten Dichinoylketon

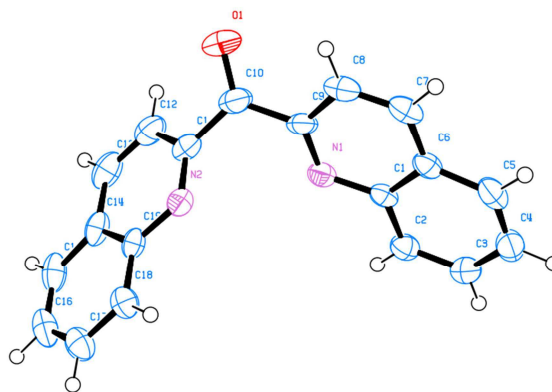


Table 1. Crystal data and structure refinement for goet018a.

Identification code	goet018a
Empirical formula	C19 H12 N2 O
Formula weight	284.31
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pbca
Unit cell dimensions	a = 21.546(4) Å alpha = 90 deg. b = 8.3923(17) Å beta = 90 deg. c = 31.056(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	5616(2) Å ³
Z, Calculated density	16, 1.345 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.085 mm ⁻¹
F(000)	2368
Crystal size	0.68 x 0.20 x 0.12 mm
Theta range for data collection	2.69 to 24.11 deg.
Limiting indices	-24<=h<=19, -9<=k<=9, -24<=l<=35
Reflections collected / unique	19032 / 4232 [R(int) = 0.0863]
Completeness to theta = 24.11	94.8 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9899 and 0.9446
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4232 / 0 / 397
Goodness-of-fit on F ²	1.054
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1338
R indices (all data)	R1 = 0.0853, wR2 = 0.1447
Largest diff. peak and hole	0.183 and -0.168 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for goet018a. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-224(1)	7054(3)	4854(1)	30(1)
C(2)	-652(1)	6297(3)	4095(1)	37(1)
C(3)	-1271(2)	6230(3)	4706(1)	42(1)
C(4)	-1486(2)	7138(3)	5054(1)	45(1)
C(5)	-1083(2)	7964(3)	5306(1)	42(1)
C(6)	-431(1)	7929(3)	5219(1)	32(1)
C(7)	6(2)	8732(3)	5472(1)	41(1)
C(8)	611(2)	8665(3)	5358(1)	43(1)
C(9)	786(1)	7822(3)	4983(1)	35(1)
C(10)	1454(2)	7713(3)	4859(1)	43(1)
C(11)	1626(1)	7407(3)	4395(1)	37(1)
C(12)	2097(2)	6367(3)	4288(1)	47(1)
C(13)	2264(2)	6201(3)	3868(1)	51(1)
C(14)	1974(1)	7144(3)	3549(1)	39(1)
C(15)	2199(2)	7049(3)	3102(1)	49(1)
C(16)	1821(2)	8002(3)	2811(1)	50(1)
C(17)	1377(2)	9110(3)	2954(1)	45(1)
C(18)	1220(2)	9217(3)	3381(1)	38(1)
C(19)	1517(1)	8246(3)	3687(1)	32(1)
C(20)	910(1)	4484(3)	2801(1)	31(1)
C(21)	1201(2)	3430(3)	3156(1)	37(1)
C(22)	1086(2)	3551(3)	3584(1)	44(1)
C(23)	681(2)	4709(3)	3744(1)	45(1)
C(24)	393(2)	5736(3)	3470(1)	44(1)
C(25)	500(1)	5642(3)	3019(1)	36(1)
C(26)	217(2)	6663(3)	2715(1)	46(1)
C(27)	351(2)	6503(3)	2290(1)	42(1)
C(28)	779(1)	5331(3)	2163(1)	34(1)
C(29)	912(2)	5073(3)	1694(1)	41(1)
C(30)	1557(1)	4705(3)	1553(1)	35(1)
C(31)	1851(2)	1835(3)	1175(1)	34(1)
C(32)	2244(2)	3477(3)	1052(1)	46(1)
C(33)	2745(2)	4047(3)	1299(1)	38(1)
C(34)	3374(2)	3784(3)	1203(1)	48(1)
C(35)	3834(2)	4309(4)	1452(1)	50(1)
C(36)	3693(2)	5304(4)	1801(1)	55(1)
C(37)	3096(2)	5642(4)	1907(1)	45(1)
C(38)	2605(1)	4996(3)	1605(1)	34(1)
N(1)	389(1)	1452(2)	4736(1)	34(1)
N(2)	1340(1)	8381(2)	4112(1)	33(1)
N(3)	1057(1)	4341(2)	2434(1)	31(1)
N(4)	2007(1)	5306(2)	1792(1)	34(1)
O(1)	1859(1)	7817(3)	5138(1)	67(1)
O(2)	487(1)	5141(3)	1455(1)	68(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goettlich13818.

C(3)-C(4)	1.377(17)
C(3)-C(2)	1.378(15)
C(3)-H(3)	0.9500
C(2)-C(1)	1.403(14)
C(2)-H(2)	0.9500
N(2)-C(18)	1.343(12)
N(2)-C(26)	1.374(12)
N(2)-Cu(1)#1	2.008(7)
Cl(1)-Cu(1)	2.237(3)
Cu(1)-O(1)#1	1.941(6)
Cu(1)-O(1)	0.950(6)
Cu(1)-N(2)#1	2.008(7)
Cu(1)-N(1)	2.291(8)
Cu(1)-Cu(1)#1	2.895(2)
O(1)-C(18)	1.382(11)
O(1)-Cu(1)#1	1.941(6)
N(1)-C(9)	1.300(12)
N(1)-C(1)	1.374(12)
C(1)-C(6)	1.425(15)
C(6)-C(7)	1.362(15)
C(6)-C(5)	1.403(16)
C(5)-C(4)	1.363(17)
C(5)-H(5)	0.9500
C(4)-H(4)	0.9500
C(13)-C(12)	1.328(14)
C(13)-C(14)	1.393(16)
C(13)-H(13)	0.9500
C(12)-C(17)	1.384(15)
C(12)-C(11)	1.496(14)
C(11)-C(10)	1.551(13)
C(11)-H(11A)	0.9900
C(11)-H(11B)	0.9900
C(10)-C(9)	1.517(14)
C(10)-C(18)	1.526(13)
C(9)-C(8)	1.420(14)
C(8)-C(7)	1.385(15)
C(8)-H(8)	0.9500
C(7)-H(7)	0.9500
C(14)-C(15)	1.345(16)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.396(17)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.377(16)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.401(14)
C(18)-C(20)	1.393(15)
C(19)-H(19)	0.9500
C(21)-C(20)	1.379(15)
C(21)-C(22)	1.408(15)
C(22)-C(26)	1.415(14)
C(26)-H(26)	0.9500
C(22)-C(23)	1.344(16)
C(22)-H(22)	0.9500
C(26)-C(25)	1.407(14)
C(25)-C(24)	1.374(14)
C(25)-H(25)	0.9500
C(24)-C(23)	1.376(16)
C(24)-H(24)	0.9500
C(23)-H(23)	0.9500
C(4)-C(3)-C(2)	121.9(11)
C(4)-C(3)-H(3)	119.0
C(2)-C(3)-H(3)	119.0
C(3)-C(2)-C(1)	119.1(10)
C(3)-C(2)-H(2)	120.5
C(1)-C(2)-H(2)	120.5
C(18)-N(2)-C(26)	120.2(8)
C(18)-N(2)-Cu(1)#1	118.0(6)
C(26)-N(2)-Cu(1)#1	129.0(7)
O(1)#1-Cu(1)-O(1)	84.5(2)
O(1)#1-Cu(1)-N(2)#1	80.0(3)
O(1)-Cu(1)-N(2)#1	156.4(3)
O(1)#1-Cu(1)-Cl(1)	161.1(2)
O(1)-Cu(1)-Cl(1)	93.29(19)
N(2)#1-Cu(1)-Cl(1)	95.7(2)
O(1)#1-Cu(1)-N(1)	92.1(3)
O(1)-Cu(1)-N(1)	74.6(3)
N(2)#1-Cu(1)-N(1)	123.4(3)
Cl(1)-Cu(1)-N(1)	105.5(2)
O(1)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	42.61(17)
O(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	41.86(17)
N(2)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	120.5(2)
Cl(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	132.32(18)
N(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	80.99(10)
C(10)-O(1)-Cu(1)#1	111.4(5)
C(10)-O(1)-Cu(1)	120.3(5)
Cu(1)#1-O(1)-Cu(1)	95.2(2)
C(9)-N(1)-C(1)	121.1(9)
C(9)-N(1)-Cu(1)	110.2(6)
C(1)-N(1)-Cu(1)	127.4(6)
N(1)-C(1)-C(2)	119.7(9)
N(1)-C(1)-C(6)	120.6(9)
C(2)-C(1)-C(6)	119.7(10)
C(7)-C(6)-C(5)	124.1(12)
C(7)-C(6)-C(1)	117.9(10)
C(5)-C(6)-C(1)	118.0(10)
C(4)-C(5)-C(6)	121.7(12)
C(4)-C(5)-H(5)	119.2
C(5)-H(5)-H(5)	119.2
C(5)-C(4)-C(3)	119.5(11)
C(5)-C(4)-H(4)	120.2
C(3)-C(4)-H(4)	120.2
C(12)-C(13)-C(14)	121.3(10)
C(12)-C(13)-H(13)	119.4
C(14)-C(13)-H(13)	119.4
C(13)-C(12)-C(17)	118.3(10)
C(13)-C(12)-C(11)	121.7(9)
C(17)-C(12)-C(11)	120.0(10)
C(12)-C(11)-C(10)	115.0(8)
C(12)-C(11)-H(11A)	108.5
C(10)-C(11)-H(11A)	108.5
C(12)-C(11)-H(11B)	108.5
C(10)-C(11)-H(11B)	108.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	107.5
O(1)-C(18)-C(9)	110.7(7)
O(1)-C(18)-C(10)	108.0(7)
C(9)-C(18)-C(10)	110.7(8)
O(1)-C(18)-C(11)	109.8(8)
C(9)-C(18)-C(11)	108.1(7)
C(18)-C(10)-C(11)	109.5(7)
N(1)-C(9)-C(8)	120.1(10)
N(1)-C(9)-C(10)	116.8(8)
C(8)-C(9)-C(10)	123.1(9)
C(7)-C(8)-C(9)	119.8(10)
C(7)-C(8)-H(8)	120.1
C(9)-C(8)-H(8)	120.1
C(6)-C(7)-C(8)	120.1(11)
C(6)-C(7)-H(7)	119.9
C(8)-C(7)-H(7)	119.9
C(15)-C(14)-C(13)	121.0(12)
C(15)-C(14)-H(14)	119.5
C(13)-C(14)-H(14)	119.5
C(14)-C(15)-C(16)	119.0(12)
C(14)-C(15)-H(15)	120.5
C(16)-C(15)-H(15)	120.5
C(17)-C(16)-C(15)	119.7(11)
C(17)-C(16)-H(16)	120.7
C(15)-C(16)-H(16)	120.7
C(16)-C(17)-C(12)	121.8(12)
C(16)-C(17)-H(17)	119.1
C(12)-C(17)-H(17)	119.1
N(2)-C(18)-C(19)	121.6(9)
N(2)-C(18)-C(10)	115.1(8)
C(19)-C(18)-C(10)	123.2(9)
C(20)-C(19)-C(18)	117.6(10)
C(20)-C(19)-H(19)	121.2
C(18)-C(19)-H(19)	121.2
C(20)-C(21)-C(22)	123.3(11)
C(20)-C(21)-C(26)	117.1(10)
C(22)-C(21)-C(26)	119.6(11)
C(22)-C(21)-C(19)	122.5(10)
C(21)-C(20)-H(20)	118.7
C(19)-C(20)-H(20)	118.7

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goet018a.

C(1)-N(1)	1.378(4)
C(1)-C(2)	1.399(4)
C(1)-C(6)	1.422(4)
C(2)-C(3)	1.369(4)
C(3)-C(4)	1.399(4)
C(4)-C(5)	1.359(5)
C(5)-C(6)	1.431(4)
C(6)-C(7)	1.400(4)
C(7)-C(8)	1.352(5)
C(8)-C(9)	1.413(4)
C(9)-N(1)	1.327(4)
C(9)-C(10)	1.493(4)
C(10)-O(1)	1.218(4)
C(10)-C(11)	1.582(5)
C(11)-N(2)	1.320(4)
C(11)-C(12)	1.411(4)
C(12)-C(13)	1.359(5)
C(13)-C(14)	1.414(5)
C(14)-C(19)	1.417(4)
C(14)-C(15)	1.419(4)
C(15)-C(16)	1.358(5)
C(16)-C(17)	1.406(5)
C(17)-C(18)	1.371(4)
C(18)-C(19)	1.406(4)
C(19)-N(2)	1.378(4)
C(20)-N(3)	1.369(4)
C(20)-C(25)	1.403(4)
C(20)-C(21)	1.419(4)
C(21)-C(22)	1.355(4)
C(22)-C(23)	1.396(4)
C(23)-C(24)	1.361(5)
C(24)-C(25)	1.421(4)
C(25)-C(26)	1.413(4)
C(26)-C(27)	1.358(5)
C(27)-C(28)	1.405(4)
C(28)-N(3)	1.326(3)
C(28)-C(29)	1.501(4)
C(29)-O(2)	1.220(4)
C(29)-C(30)	1.489(4)
C(30)-N(4)	1.323(4)
C(30)-C(31)	1.406(4)
C(31)-C(32)	1.363(5)
C(32)-C(33)	1.408(5)
C(33)-C(34)	1.417(5)
C(33)-C(38)	1.422(4)
C(34)-C(35)	1.356(5)
C(35)-C(36)	1.401(5)
C(36)-C(37)	1.359(5)
C(37)-C(38)	1.405(4)
C(38)-N(4)	1.373(4)

N(1)-C(1)-C(2)	118.8(2)
N(1)-C(1)-C(6)	121.5(2)
C(2)-C(1)-C(6)	119.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.4(4)
C(2)-C(3)-C(4)	120.7(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.6(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(3)
C(7)-C(6)-C(1)	119.0(3)
C(7)-C(6)-C(5)	123.0(3)
C(1)-C(6)-C(5)	118.0(3)
C(8)-C(7)-C(6)	118.8(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.3(4)
N(1)-C(9)-C(8)	123.7(3)
N(1)-C(9)-C(10)	116.1(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.1(3)
O(1)-C(10)-C(9)	120.5(3)
O(1)-C(10)-C(11)	119.8(3)
C(9)-C(10)-C(11)	119.8(3)
N(2)-C(11)-C(12)	124.0(3)
N(2)-C(11)-C(10)	116.3(3)
C(12)-C(11)-C(10)	119.6(3)
C(13)-C(12)-C(11)	118.9(3)
C(12)-C(13)-C(14)	119.9(3)
C(13)-C(14)-C(15)	117.3(3)
C(13)-C(14)-C(15)	124.3(3)
C(19)-C(14)-C(15)	118.4(3)
C(18)-C(15)-C(14)	121.6(3)
C(15)-C(16)-C(17)	119.3(3)
C(18)-C(17)-C(16)	121.2(3)
C(17)-C(18)-C(19)	120.2(3)
N(2)-C(19)-C(18)	118.2(2)
N(2)-C(19)-C(14)	122.4(3)
C(18)-C(19)-C(14)	119.3(3)
N(3)-C(20)-C(25)	123.0(2)
N(3)-C(20)-C(21)	118.0(2)
C(25)-C(20)-C(21)	119.0(3)
C(22)-C(21)-C(20)	120.4(3)
C(21)-C(22)-C(23)	121.0(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.2(3)
C(23)-C(24)-C(25)	120.5(3)
C(20)-C(25)-C(26)	117.3(3)
C(20)-C(25)-C(24)	119.0(3)
C(26)-C(25)-C(24)	123.7(3)
C(27)-C(26)-C(25)	119.9(3)
C(26)-C(27)-C(28)	118.8(3)
N(3)-C(28)-C(27)	123.9(3)
N(3)-C(28)-C(29)	118.0(2)
C(27)-C(28)-C(29)	120.0(3)
O(2)-C(29)-C(30)	120.9(3)
O(2)-C(29)-C(28)	119.4(3)
C(30)-C(29)-C(28)	119.7(3)
N(4)-C(30)-C(21)	124.5(3)
N(4)-C(30)-C(29)	116.1(3)
C(31)-C(30)-C(29)	119.4(3)
C(32)-C(31)-C(30)	118.7(3)
C(31)-C(32)-C(33)	119.7(3)
C(32)-C(33)-C(34)	123.4(3)
C(32)-C(33)-C(38)	117.7(3)
C(34)-C(33)-C(38)	118.9(3)
C(35)-C(34)-C(33)	120.3(3)
C(34)-C(35)-C(36)	120.4(3)
C(37)-C(36)-C(35)	121.1(3)
C(36)-C(37)-C(38)	120.2(3)
N(4)-C(38)-C(37)	118.7(3)
N(4)-C(38)-C(33)	122.3(3)
C(37)-C(38)-C(33)	119.0(3)
C(9)-N(1)-C(1)	117.4(2)
C(11)-N(2)-C(10)	117.4(2)
C(28)-N(3)-C(20)	117.1(2)
C(30)-N(4)-C(38)	117.1(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å² × 10³) for goet018a. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 π² h² a² U₁₁ + ... + 2 h k a² b² U₁₂]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	39(2)	29(1)	23(1)	4(1)	-3(1)	4(1)
C(2)	41(2)	38(1)	30(2)	-2(1)	-1(1)	4(1)
C(3)	40(2)	47(2)	38(2)	0(1)	-4(2)	1(1)
C(4)	42(2)	51(2)	41(2)	10(1)	8(2)	7(1)
C(5)	53(2)	44(2)	29(2)	4(1)	10(2)	9(1)
C(6)	42(2)	38(1)	26(2)	6(1)	0(1)	6(1)
C(7)	57(2)	43(2)	24(2)	-3(1)	-2(2)	4(1)
C(8)	56(2)	43(2)	30(2)	2(1)	-13(2)	-3(1)
C(9)	37(2)	41(1)	27(2)	4(1)	-11(1)	0(1)
C(10)	39(2)	48(2)	43(2)	5(1)	-15(2)	-3(1)
C(11)	29(2)	36(1)	45(2)	0(1)	-7(1)	-3(1)
C(12)	33(2)	46(2)	61(2)	5(1)	-7(2)	4(1)
C(13)	31(2)	42(2)	79(3)	-7(2)	4(2)	7(1)
C(14)	30(2)	32(1)	56(2)	-7(1)	8(2)	-6(1)
C(15)	42(2)	43(2)	61(2)	-14(2)	24(2)	-6(1)

C(23)-C(22)-C(21)	120.4(11)
C(23)-C(22)-H(22)	119.8
C(21)-C(22)-H(22)	119.8
N(2)-C(26)-C(25)	120.7(9)
N(2)-C(26)-C(21)	120.9(9)
C(25)-C(26)-C(21)	118.3(9)
C(24)-C(25)-C(26)	119.2(10)
C(24)-C(25)-H(25)	120.4
C(26)-C(25)-H(25)	120.4
C(25)-C(24)-C(23)	122.1(11)
C(25)-C(24)-H(24)	119.0
C(23)-C(24)-H(24)	119.0
C(22)-C(23)-C(24)	120.2(10)
C(22)-C(23)-H(23)	119.9
C(24)-C(23)-H(23)	119.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+2/3, -y+1/3, -z+1/3

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13018.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 \text{h}^2 \text{a}^{*2} \text{U}_{11} + \dots + 2 \text{h k a}^* \text{b}^* \text{U}_{12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(3)	68(9)	76(9)	30(6)	11(6)	12(6)	28(7)
C(5)	51(7)	48(7)	33(6)	-1(5)	-6(5)	24(6)
N(2)	41(5)	30(5)	27(5)	-2(4)	-5(4)	17(4)
Cl(1)	108(3)	31(2)	41(2)	-6(1)	-29(2)	22(2)
Cu(1)	45(1)	28(1)	25(1)	-2(1)	-7(1)	20(1)
O(1)	42(4)	26(4)	28(3)	0(3)	-3(3)	20(3)
N(1)	46(5)	42(5)	28(5)	5(4)	-1(4)	26(4)
C(1)	43(7)	41(6)	26(6)	-10(5)	0(5)	15(5)
C(6)	53(8)	68(8)	45(7)	-1(6)	-5(6)	34(7)
C(5)	54(8)	102(11)	65(9)	0(9)	9(7)	42(8)
C(4)	45(8)	86(10)	53(8)	9(7)	12(6)	17(7)
C(13)	61(8)	42(7)	41(7)	6(5)	-7(6)	19(6)
C(12)	52(7)	34(6)	38(6)	0(5)	-5(5)	22(6)
C(11)	53(7)	34(6)	26(5)	-3(4)	-8(5)	27(5)
C(10)	51(7)	32(6)	22(5)	-3(4)	-3(5)	26(5)
C(9)	45(7)	34(6)	41(6)	-4(5)	-11(5)	22(5)
C(8)	63(8)	69(8)	46(7)	13(6)	-6(6)	41(7)
C(7)	51(8)	101(10)	59(8)	14(8)	10(7)	46(8)
C(14)	58(8)	49(7)	66(8)	0(7)	0(7)	22(7)
C(15)	90(11)	57(8)	45(8)	11(6)	19(7)	30(8)
C(16)	90(11)	60(8)	45(7)	15(6)	6(7)	34(8)
C(17)	59(8)	52(7)	53(7)	14(6)	7(6)	27(6)
C(18)	50(7)	38(6)	35(6)	2(5)	1(5)	23(6)
C(19)	89(9)	56(7)	37(6)	-7(5)	-27(6)	53(7)
C(21)	77(8)	52(7)	42(7)	-4(6)	-14(6)	42(7)
C(20)	103(11)	69(8)	42(7)	-4(6)	-31(7)	54(8)
C(22)	111(11)	77(9)	28(7)	-14(6)	-23(7)	52(8)
C(26)	57(7)	50(7)	25(6)	-5(5)	-9(5)	31(6)
C(25)	76(8)	50(7)	31(6)	-6(5)	-14(5)	39(7)
C(24)	97(10)	56(8)	34(7)	-8(6)	5(6)	44(7)
C(23)	106(11)	66(9)	33(7)	-13(6)	-13(7)	50(9)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goettlich13018.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	1920	855	5022	73
H(2)	2575	1254	3953	53
H(5)	1179	1335	3469	87
H(4)	1235	909	4899	82
H(13)	4104	2833	586	62
H(11A)	2953	2721	529	42
H(11B)	3354	2815	1342	42
H(8)	2162	2116	718	66
H(7)	1525	1783	1862	80
H(14)	4692	3213	-643	71
H(15)	4544	3520	-2674	80
H(16)	3776	3431	-2308	80
H(17)	3202	3063	-1049	66
H(19)	2481	2196	-768	64
H(20)	2324	1838	-2361	80
H(22)	2451	1354	-3655	84
H(25)	3357	1061	-1295	59
H(24)	3243	763	-2923	72
H(23)	2761	891	-4077	78

Table 6. Torsion angles [deg] for goettlich13018.

C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	-3.3(17)
C(9)-N(1)-C(1)-C(2)	174.0(9)
Cu(1)-N(1)-C(1)-C(2)	-26.2(12)
C(9)-N(1)-C(1)-C(6)	-4.6(14)
Cu(1)-N(1)-C(1)-C(6)	161.1(7)
C(3)-C(2)-C(1)-N(1)	-177.4(9)
C(3)-C(2)-C(1)-C(6)	1.3(15)
N(1)-C(1)-C(6)-C(7)	0.5(16)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-178.2(11)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-179.2(10)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	2.2(15)
C(7)-C(6)-C(5)-C(4)	176.5(13)
C(1)-C(6)-C(5)-C(4)	-3.8(10)
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	2(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.8(19)
C(14)-C(13)-C(12)-C(17)	0.2(16)
C(14)-C(13)-C(12)-C(11)	179.8(9)
C(13)-C(12)-C(11)-C(10)	-68.7(12)
C(17)-C(12)-C(11)-C(10)	111.0(10)
Cu(1)#1-O(1)-C(10)-C(9)	85.7(7)
Cu(1)-O(1)-C(10)-C(9)	-24.8(9)
Cu(1)#1-O(1)-C(10)-C(18)	-35.6(8)
Cu(1)-O(1)-C(10)-C(18)	-146.1(6)
Cu(1)#1-O(1)-C(10)-C(11)	-155.0(5)
Cu(1)-O(1)-C(10)-C(11)	94.6(7)
C(12)-C(11)-C(10)-O(1)	67.1(10)
C(12)-C(11)-C(10)-C(9)	-172.1(8)
C(12)-C(11)-C(10)-C(18)	-51.4(11)
C(1)-N(1)-C(9)-C(8)	6.4(14)
Cu(1)-N(1)-C(9)-C(8)	-161.5(8)
C(1)-N(1)-C(9)-C(18)	-176.9(8)
Cu(1)-N(1)-C(9)-C(18)	15.2(10)
O(1)-C(10)-C(9)-N(1)	3.1(12)
C(18)-C(10)-C(9)-N(1)	122.8(9)
C(11)-C(10)-C(9)-N(1)	-117.3(9)
O(1)-C(10)-C(9)-C(8)	179.7(9)
C(18)-C(10)-C(9)-C(8)	-86.6(12)
C(11)-C(10)-C(9)-C(8)	59.3(12)
N(1)-C(9)-C(8)-C(7)	-4.2(16)
C(18)-C(9)-C(8)-C(7)	179.3(10)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-176.8(12)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	1.6(18)
C(9)-C(8)-C(7)-C(6)	0.1(19)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.1(17)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.7(18)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	1.3(18)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-1.3(18)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	0.5(17)
C(11)-C(12)-C(17)-C(16)	-170.1(10)
C(26)-N(2)-C(18)-C(19)	4.2(15)
Cu(1)#1-N(2)-C(18)-C(19)	-166.4(8)
C(26)-N(2)-C(18)-C(19)	-172.9(8)
Cu(1)#1-N(2)-C(18)-C(19)	-16.5(10)
O(1)-C(10)-C(18)-N(2)	11.6(11)

C(16)	58(2)	47(2)	43(2)	-6(1)	28(2)	-15(2)
C(17)	56(2)	39(2)	40(2)	1(1)	6(2)	-8(1)
C(18)	44(2)	30(1)	39(2)	0(1)	5(2)	-3(1)
C(19)	27(2)	28(1)	43(2)	-2(1)	4(1)	-7(1)
C(20)	28(2)	27(1)	38(2)	-2(1)	2(1)	-7(1)
C(21)	46(2)	30(1)	37(2)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(22)	53(2)	40(2)	39(2)	6(1)	0(2)	-6(1)
C(23)	47(2)	51(2)	36(2)	-5(1)	11(2)	-13(1)
C(24)	40(2)	42(2)	51(2)	-7(1)	18(2)	-4(1)
C(25)	27(2)	33(1)	47(2)	1(1)	8(1)	-4(1)
C(26)	39(2)	38(2)	62(2)	6(1)	8(2)	8(1)
C(27)	34(2)	41(2)	52(2)	12(1)	-2(2)	5(1)
C(28)	28(2)	38(1)	36(2)	8(1)	-4(1)	-5(1)
C(29)	34(2)	50(2)	38(2)	10(1)	-9(2)	-6(1)
C(30)	34(2)	41(1)	30(2)	8(1)	-7(1)	-4(1)
C(31)	49(2)	43(2)	33(2)	0(1)	-8(2)	-6(1)
C(32)	61(2)	46(2)	31(2)	-2(1)	0(2)	0(2)
C(33)	44(2)	40(1)	30(2)	12(1)	4(2)	2(1)
C(34)	46(2)	56(2)	42(2)	10(1)	13(2)	3(2)
C(35)	42(2)	72(2)	54(2)	26(2)	12(2)	7(2)
C(36)	38(2)	84(2)	42(2)	22(2)	-4(2)	-12(2)
C(37)	34(2)	66(2)	34(2)	9(1)	-2(2)	-8(1)
C(38)	34(2)	41(1)	26(2)	13(1)	1(1)	-4(1)
N(1)	37(2)	37(1)	27(1)	3(1)	-3(1)	3(1)
N(2)	28(1)	35(1)	37(2)	-3(1)	0(1)	-2(1)
N(3)	30(1)	31(1)	34(1)	1(1)	0(1)	-4(1)
N(4)	34(2)	41(1)	28(1)	6(1)	-2(1)	-5(1)
O(1)	46(2)	105(2)	51(2)	2(1)	-23(1)	-2(1)
O(2)	45(2)	114(2)	46(2)	11(1)	-18(1)	-3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goet018a.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	-513	5096	4364	44
H(3)	-1557	5644	4537	50
H(4)	-1918	7172	5115	54
H(5)	-1235	8570	5542	50
H(7)	-120	9314	5720	49
H(8)	917	9181	5529	51
H(12)	2294	5754	4505	56
H(13)	2575	5453	3709	61
H(15)	2409	6302	3005	58
H(16)	1918	7921	2513	60
H(17)	1183	9796	2752	54
H(18)	910	9951	3470	45
H(21)	1477	2634	3054	45
H(22)	1283	2839	3778	53
H(23)	606	4779	4045	54
H(24)	119	6522	3581	53
H(26)	-66	7460	2808	56
H(27)	159	7172	2082	51
H(31)	1309	3458	1008	50
H(32)	2319	2060	891	55
H(34)	3474	3047	964	57
H(35)	4254	4058	1389	67
H(36)	4021	5748	1967	66
H(37)	3099	6318	2145	54

C(9)-C(10)-C(18)-N(2)	-109.7(10)
C(11)-C(10)-C(18)-N(2)	131.2(9)
O(1)-C(10)-C(18)-C(19)	-165.4(9)
C(9)-C(10)-C(18)-C(19)	73.3(12)
C(11)-C(10)-C(18)-C(19)	-45.8(13)
N(2)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.4(17)
C(10)-C(18)-C(19)-C(20)	175.4(10)
C(22)-C(21)-C(20)-C(19)	-177.5(12)
C(26)-C(21)-C(20)-C(19)	3.8(19)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-2.6(19)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	179.1(13)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-2(2)
C(18)-N(2)-C(26)-C(25)	173.5(10)
Cu(1)#1-N(2)-C(26)-C(25)	-17.9(14)
C(18)-N(2)-C(26)-C(21)	-2.9(15)
Cu(1)#1-N(2)-C(26)-C(21)	165.7(8)
C(20)-C(21)-C(26)-N(2)	-1.0(17)
C(22)-C(21)-C(26)-N(2)	-179.8(10)
C(20)-C(21)-C(26)-C(25)	-177.5(11)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	3.7(17)
N(2)-C(26)-C(25)-C(24)	-179.0(10)
C(21)-C(26)-C(25)-C(24)	-2.5(17)
C(26)-C(25)-C(24)-C(23)	-6.3(18)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1(2)
C(25)-C(24)-C(23)-C(22)	2(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+2/3,-y+1/3,-z+1/3

Table 7. Hydrogen bonds for goettlich13018 [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------

7.19 Kristalldaten [Cu(34)Cl]_x

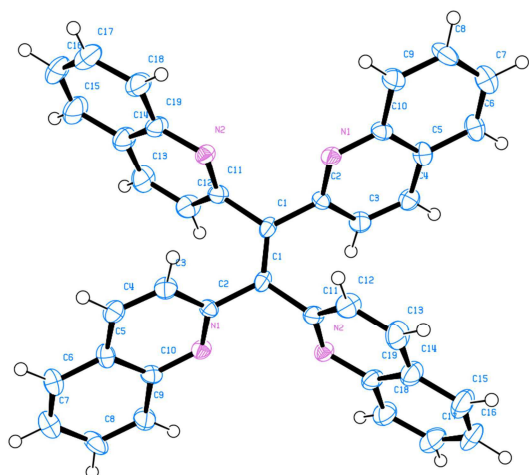
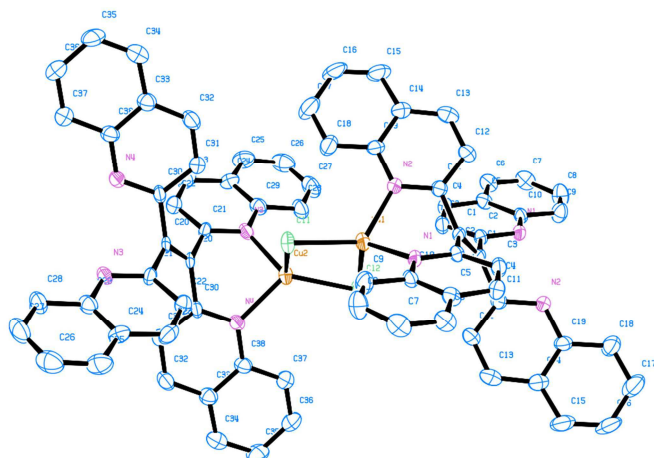


Table 1. Crystal data and structure refinement for goet025r.

Identification code	goet825r		
Empirical formula	C38 H24 Cl2 Cu2 N4 O8		
Formula weight	734.59		
Temperature	193(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system, space group	Triclinic, P-1		
Unit cell dimensions	a = 10.981(2) Å	alpha = 81.29(3) deg.	
	b = 12.106(2) Å	beta = 86.48(3) deg.	
	c = 14.495(3) Å	gamma = 63.53(3) deg.	
Volume	1705.0(6) Å ³		
Z, Calculated density	2, 1.431 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.437 mm ⁻¹		
F(000)	744		
Crystal size	0.32 x 0.08 x 0.04 mm		
Theta range for data collection	2.52 to 28.15 deg.		
Limiting indices	-14<h<14, -15<k<15, -19<l<19		
Reflections collected / unique	15619 / 7641 [R(int) = 0.0966]		
Completeness to theta = 28.15	91.5 %		
Absorption correction	None		
Max. and min. transmission	0.9448 and 0.6564		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	7641 / 0 / 415		
Goodness-of-fit on F ²	0.838		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0704, wR2 = 0.1761		
R indices (all data)	R1 = 0.1575, wR2 = 0.2134		
Largest diff. peak and hole	2.337 and -1.060 e.Å ⁻³		

7.20 Kristalldaten [Pd(BTHC_{meso})Cl₂]

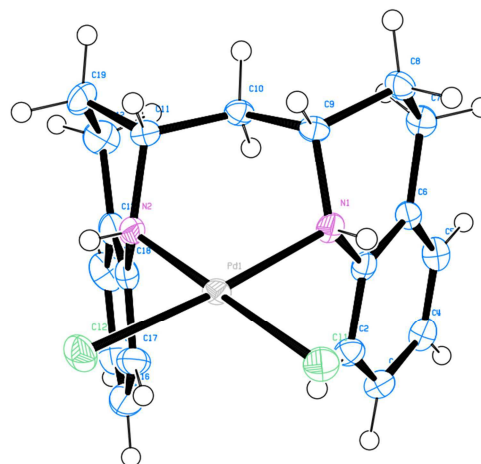


Table 1. Crystal data and structure refinement for goet038r.

Identification code	goet038r
Empirical formula	C19 H22 Cl2 N2 Pd
Formula weight	455.69
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 9.1410(18) Å alpha = 87.42(3) deg. b = 9.2458(18) Å beta = 76.40(3) deg. c = 10.726(2) Å gamma = 86.63(3) deg.
Volume	879.3(3) Å³
Z, Calculated density	2, 1.721 Mg/m³
Absorption coefficient	1.362 mm⁻¹
F(000)	460
Crystal size	0.28 × 0.20 × 0.08 mm
Theta range for data collection	2.90 to 28.12 deg.
Limiting indices	-12<h<12, -12<k<12, -13<l<14
Reflections collected / unique	7904 / 3931 [R(int) = 0.0397]
Completeness to theta = 28.12	91.4 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.8989 and 0.7017
Refinement method	Full-matrix least-squares on F²
Data / restraints / parameters	3931 / 0 / 225
Goodness-of-fit on F²	1.151
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.1258
R indices (all data)	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1331
Largest diff. peak and hole	1.698 and -2.622 e.Å⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goet038r. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	z	U(eq)
C(1)	824(4)	7649(4)	2167(5)
C(2)	58(5)	7988(5)	3341(5)
C(3)	-793(5)	7958(5)	4265(5)
C(4)	-891(5)	9447(5)	4814(5)
C(5)	-122(5)	10019(5)	2859(5)
C(6)	765(5)	7346(4)	1910(4)
C(7)	1639(5)	9826(4)	673(5)
C(8)	2299(5)	8717(5)	-339(5)
C(9)	2952(5)	7383(4)	266(4)
C(10)	4119(9)	7774(4)	1911(4)
C(11)	5154(5)	6507(5)	1291(5)
C(12)	5994(6)	8028(6)	2853(6)
C(13)	4778(7)	7349(5)	3886(5)
C(14)	4464(4)	7849(6)	9166(5)
C(15)	3368(6)	7228(6)	6088(6)
C(16)	2600(6)	6083(6)	5829(5)
C(17)	2896(5)	5559(5)	4596(5)
C(18)	3958(8)	6147(4)	2075(5)
C(19)	6518(5)	7949(6)	1784(6)
C(19i)	473(1)	3711(1)	1244(1)
C(12)	3483(1)	2459(1)	2337(1)
C(10)	165(1)	6668(4)	1197(4)
N(2)	2472(4)	5577(4)	2352(4)
Pd(1)	2472(1)	4686(1)	1829(1)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for goet025r. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	9636(7)	5089(7)	4619(5)	24(2)
C(2)	10090(7)	4268(7)	3934(4)	21(1)
C(3)	10452(7)	2929(7)	4229(5)	28(2)
C(4)	10959(7)	2105(7)	3601(5)	29(2)
C(5)	11073(7)	2545(7)	2659(5)	26(2)
C(6)	11607(8)	1745(8)	1958(6)	32(2)
C(7)	11645(9)	2224(9)	1055(6)	38(2)
C(8)	11147(10)	3516(9)	801(5)	39(2)
C(9)	10664(8)	4318(8)	1450(5)	35(2)
C(10)	10628(7)	3856(7)	2399(5)	24(2)
C(11)	8261(7)	6190(7)	4477(5)	24(2)
C(12)	7201(8)	6288(8)	5102(5)	35(2)
C(13)	6011(8)	7336(9)	4984(6)	40(2)
C(14)	5842(8)	8321(8)	4257(6)	36(2)
C(15)	4672(8)	9480(10)	4116(7)	49(3)
C(16)	4593(9)	10378(9)	3418(7)	51(3)
C(17)	5712(10)	10204(10)	2828(7)	52(3)
C(18)	6868(9)	9099(9)	2927(6)	48(2)
C(19)	6950(7)	8129(8)	3647(5)	29(2)
C(20)	10297(7)	10002(7)	397(5)	26(2)
C(21)	9475(7)	10792(7)	1118(5)	25(2)
C(22)	8689(8)	12084(8)	853(5)	31(2)
C(23)	7964(8)	12821(8)	1515(6)	39(2)
C(24)	8051(7)	12269(8)	2453(6)	31(2)
C(25)	7386(9)	12970(9)	3186(6)	43(2)
C(26)	7542(9)	12481(11)	4083(6)	48(2)
C(27)	6846(8)	11133(11)	4289(6)	46(2)
C(28)	8988(8)	10407(9)	3602(5)	36(2)
C(29)	8852(7)	10978(8)	2609(5)	30(2)
C(30)	11893(7)	9363(7)	527(5)	23(2)
C(31)	12647(7)	9503(8)	-167(5)	29(2)
C(32)	14010(8)	9036(8)	-28(5)	34(2)
C(33)	14580(8)	8238(8)	807(5)	31(2)
C(34)	15990(8)	7035(10)	1005(6)	44(2)
C(35)	16044(8)	6801(10)	1020(6)	43(2)
C(36)	15553(8)	6730(9)	2494(6)	43(2)
C(37)	14207(8)	7298(9)	2335(6)	37(2)
C(38)	13660(7)	8066(8)	1478(5)	28(2)
Cl(1)	9689(2)	7507(2)	1352(1)	30(1)
Cl(2)	11394(2)	7006(2)	3563(1)	34(1)
Cu(1)	9764(1)	6532(1)	2850(1)	29(1)
Cu(2)	10852(1)	8377(1)	2214(1)	31(1)
N(1)	10175(6)	4060(6)	3058(4)	24(1)
N(2)	8147(6)	7851(6)	3748(4)	23(1)
N(3)	9561(6)	10249(6)	1994(4)	25(1)
N(4)	12292(6)	8623(6)	1325(4)	25(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goet025r.

C(1)-C(1)#1	1.338(15)
C(1)-C(2)	1.409(10)
C(1)-C(11)	1.503(9)
C(2)-N(1)	1.330(8)
C(2)-C(3)	1.428(10)
C(3)-C(4)	1.353(11)
C(4)-C(5)	1.408(10)
C(5)-C(10)	1.425(11)
C(5)-C(6)	1.425(11)
C(6)-C(7)	1.355(12)
C(7)-C(8)	1.403(13)
C(8)-C(9)	1.366(12)
C(9)-C(10)	1.411(10)
C(10)-N(1)	1.374(10)
C(11)-N(2)	1.337(9)
C(11)-C(12)	1.403(10)
C(12)-C(13)	1.353(12)
C(13)-C(14)	1.418(12)
C(14)-C(15)	1.414(12)
C(14)-C(19)	1.419(10)
C(15)-C(16)	1.344(14)
C(16)-C(17)	1.407(14)
C(17)-C(18)	1.374(13)
C(18)-C(19)	1.412(11)
C(19)-N(2)	1.370(9)
C(20)-C(20)#2	1.360(10)
C(20)-C(30)	1.491(10)
C(20)-C(21)	1.496(11)
C(21)-N(3)	1.327(9)
C(21)-C(22)	1.412(11)
C(22)-C(23)	1.372(12)
C(23)-C(24)	1.410(11)
C(24)-C(29)	1.406(12)
C(24)-C(25)	1.417(12)
C(25)-C(26)	1.359(13)
C(26)-C(27)	1.381(15)
C(27)-C(28)	1.375(13)
C(28)-C(29)	1.406(10)
C(29)-N(3)	1.377(10)
C(30)-N(4)	1.327(9)
C(30)-C(31)	1.402(9)
C(31)-C(32)	1.354(11)
C(32)-C(33)	1.411(11)
C(33)-C(34)	1.413(11)
C(33)-C(38)	1.419(10)
C(34)-C(35)	1.354(12)
C(35)-C(36)	1.418(12)
C(36)-C(37)	1.341(11)
C(37)-C(38)	1.419(11)
C(38)-N(4)	1.361(9)
Cl(1)-Cu(1)	2.2961(19)
Cl(1)-Cu(2)	2.469(2)
Cl(2)-Cu(2)	2.286(2)
Cl(2)-Cu(1)	2.429(2)
Cu(1)-N(2)	2.052(6)
Cu(1)-N(1)	2.081(6)
Cu(1)-Cu(2)	2.9802(15)
Cu(2)-N(3)	2.054(7)
Cu(2)-N(4)	2.075(5)
C(1)#1-C(1)-C(2)	122.5(8)
C(1)#1-C(1)-C(11)	119.3(9)
C(2)-C(1)-C(11)	118.1(6)
N(1)-C(2)-C(3)	122.6(7)
N(1)-C(2)-C(1)	117.2(6)
C(3)-C(2)-C(1)	120.3(6)
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(6)
C(3)-C(4)-C(5)	119.6(7)
C(4)-C(5)-C(10)	118.2(7)
C(4)-C(5)-C(6)	122.9(7)
C(10)-C(5)-C(6)	118.8(7)
C(7)-C(6)-C(5)	120.5(8)
C(6)-C(7)-C(8)	120.2(8)
C(9)-C(8)-C(7)	121.6(7)
C(8)-C(9)-C(10)	119.7(8)
N(1)-C(10)-C(9)	119.3(7)
N(1)-C(10)-C(5)	121.6(6)
C(9)-C(10)-C(5)	119.1(7)
N(2)-C(11)-C(12)	123.8(7)
N(2)-C(11)-C(1)	115.8(6)
C(12)-C(11)-C(1)	120.4(6)
C(13)-C(12)-C(11)	118.2(7)
C(12)-C(13)-C(14)	121.1(7)
C(15)-C(14)-C(13)	125.1(7)
C(15)-C(14)-C(19)	118.1(8)
C(13)-C(14)-C(19)	116.8(7)
C(16)-C(15)-C(14)	121.7(8)
C(15)-C(16)-C(17)	120.3(8)
C(18)-C(17)-C(16)	120.4(9)
C(17)-C(18)-C(19)	120.6(8)
N(2)-C(19)-C(18)	118.3(6)
N(2)-C(19)-C(14)	122.2(7)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for goet038r.

C(1)-C(2)	1.398(6)
C(1)-C(6)	1.408(5)
C(1)-N(1)	1.468(6)
C(2)-C(3)	1.379(7)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.393(7)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.372(7)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.396(6)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.512(6)
C(7)-C(8)	1.522(7)
C(7)-H(7A)	0.9900
C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.526(6)
C(8)-H(8A)	0.9900
C(8)-H(8B)	0.9900
C(9)-N(1)	1.497(5)
C(9)-C(10)	1.532(6)
C(9)-H(9)	1.0000
C(10)-C(11)	1.526(6)
C(10)-H(10A)	0.9900
C(10)-H(10B)	0.9900
C(11)-N(2)	1.497(6)
C(11)-C(19)	1.527(6)
C(11)-H(11)	1.0000
C(12)-C(13)	1.508(7)
C(12)-C(19)	1.525(9)
C(12)-H(12A)	0.9900
C(12)-H(12B)	0.9900
C(13)-C(14)	1.366(8)
C(13)-C(18)	1.418(6)
C(14)-C(15)	1.390(9)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.375(8)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.395(8)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.385(7)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-N(2)	1.455(6)
C(19)-H(19A)	0.9900
C(19)-H(19B)	0.9900
Cl(1)-Pd(1)	2.3061(12)
Cl(2)-Pd(1)	2.3064(12)
N(1)-Pd(1)	2.072(3)
N(1)-H(111)	0.75(6)
N(2)-Pd(1)	2.079(4)
N(2)-H(222)	0.70(7)
C(2)-C(1)-C(6)	120.5(4)
C(2)-C(1)-N(1)	119.0(4)
C(6)-C(1)-N(1)	120.6(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.4(4)
C(3)-C(2)-H(2)	119.8
C(1)-C(2)-H(2)	119.8
C(2)-C(3)-C(4)	119.7(5)
C(2)-C(3)-H(3)	120.1
C(4)-C(3)-H(3)	120.1
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(5)
C(5)-C(4)-H(4)	120.1
C(3)-C(4)-H(4)	120.1
C(4)-C(5)-C(6)	121.8(4)
C(4)-C(5)-H(5)	119.1
C(6)-C(5)-H(5)	119.1
C(5)-C(6)-C(1)	117.8(4)
C(5)-C(6)-C(7)	120.2(4)
C(1)-C(6)-C(7)	122.0(4)
C(6)-C(7)-C(8)	112.9(3)
C(6)-C(7)-H(7A)	109.0
C(8)-C(7)-H(7A)	109.0
C(6)-C(7)-H(7B)	109.0
C(8)-C(7)-H(7B)	109.0
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.8
C(7)-C(8)-C(9)	110.6(4)
C(7)-C(8)-H(8A)	109.5
C(9)-C(8)-H(8A)	109.5
C(7)-C(8)-H(8B)	109.5
C(9)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.1
N(1)-C(9)-C(8)	108.5(3)
N(1)-C(9)-C(10)	119.8(4)
C(8)-C(9)-C(10)	111.6(3)
N(1)-C(9)-H(9)	108.7
C(8)-C(9)-H(9)	108.7
C(10)-C(9)-H(9)	108.7
C(11)-C(10)-C(9)	115.6(4)
C(11)-C(10)-H(10A)	108.4
C(9)-C(10)-H(10A)	108.4
C(11)-C(10)-H(10B)	108.4
C(9)-C(10)-H(10B)	108.4
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.4
N(2)-C(11)-C(10)	111.2(3)
N(2)-C(11)-C(19)	109.2(4)
C(10)-C(11)-C(19)	110.6(4)
N(2)-C(11)-H(11)	108.6
C(10)-C(11)-H(11)	108.6
C(19)-C(11)-H(11)	108.6
C(13)-C(12)-C(11)	111.7(4)
C(13)-C(12)-H(12A)	109.3
C(19)-C(12)-H(12A)	109.3
C(13)-C(12)-H(12B)	109.3
H(12A)-C(12)-H(12B)	107.9
C(14)-C(13)-C(12)	118.2(5)
C(14)-C(13)-C(19)	120.5(4)
C(12)-C(13)-C(19)	121.3(5)
C(13)-C(14)-C(15)	122.5(5)
C(13)-C(14)-H(14)	118.8
C(15)-C(14)-H(14)	118.8
C(16)-C(15)-C(14)	118.9(6)
C(16)-C(15)-H(15)	120.5
C(14)-C(15)-H(15)	120.5
C(15)-C(16)-C(17)	120.2(5)
C(15)-C(16)-H(16)	119.9
C(17)-C(16)-H(16)	119.9
C(18)-C(17)-C(16)	120.1(5)
C(18)-C(17)-H(17)	120.0
C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(17)-C(18)-C(13)	120.1(5)
C(17)-C(18)-N(2)	118.1(4)
C(13)-C(18)-N(2)	121.8(4)
C(12)-C(19)-C(11)	110.5(4)
C(12)-C(19)-H(19A)	109.5
C(11)-C(19)-H(19A)	109.5
C(12)-C(19)-H(19B)	109.5
C(11)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	108.1
C(1)-N(1)-C(9)	113.2(3)
C(1)-N(1)-Pd(1)	117.8(2)
C(9)-N(1)-Pd(1)	109.0(2)
C(1)-N(1)-H(111)	103(4)
C(9)-N(1)-H(111)	112(4)
Pd(1)-N(1)-H(111)	106(4)
C(1)-N(1)-Pd(1)-H(111)	114.8(4)
C(18)-N(2)-Pd(1)	116.7(3)
C(11)-N(2)-Pd(1)	111.8(3)
C(18)-N(2)-H(222)	102(6)
C(11)-N(2)-H(222)	118(6)
Pd(1)-N(2)-H(222)	100(6)
N(1)-Pd(1)-N(2)	93.21(15)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	86.47(11)
N(2)-Pd(1)-Cl(1)	179.69(11)
N(1)-Pd(1)-Cl(2)	174.52(12)
N(2)-Pd(1)-Cl(2)	86.59(11)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	93.72(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

H(23)	7414	13688	1344	47
H(25)	6830	13841	3050	52
H(26)	7099	12878	4572	58
H(27)	8440	10753	4921	55
H(28)	9520	9534	3755	43
H(31)	12263	10113	-732	35
H(32)	14584	9191	-494	41
H(34)	16603	7760	558	53
H(35)	17436	6456	1939	51
H(36)	15893	6234	3075	51
H(37)	13614	7177	2801	45

Table 6. Torsion angles [deg] for goet025r.

C(1)#1-C(1)-C(2)-N(1)	-124.7(9)
C(11)-C(1)-C(2)-N(1)	58.9(9)
C(1)#1-C(1)-C(2)-C(3)	53.7(12)
C(11)-C(1)-C(2)-C(3)	-122.6(7)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	3.0(11)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-175.4(7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-2.4(11)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.8(11)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	179.4(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	177.4(8)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-2.4(11)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.5(13)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	2.5(14)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.6(14)
C(8)-C(9)-C(10)-N(1)	178.2(8)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	-1.3(12)
C(4)-C(5)-C(10)-N(1)	3.9(10)
C(6)-C(5)-C(10)-N(1)	-176.3(7)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	-176.6(7)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	3.2(11)
C(1)#1-C(1)-C(11)-N(2)	114.5(9)
C(2)-C(1)-C(11)-N(2)	-69.0(9)
C(1)#1-C(1)-C(11)-C(12)	-64.0(13)
C(2)-C(1)-C(11)-C(12)	112.5(8)
N(2)-C(11)-C(12)-C(13)	-2.9(14)
C(1)-C(11)-C(12)-C(13)	175.5(8)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.0(15)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-175.7(10)
C(12)-C(13)-C(14)-C(19)	2.3(14)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	179.0(11)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	1.1(16)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-2.9(10)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	3.6(18)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-2.5(17)
C(17)-C(18)-C(19)-N(2)	-177.4(10)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	0.7(15)
C(15)-C(14)-C(19)-N(2)	178.1(9)
C(13)-C(14)-C(19)-N(2)	-0.1(13)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	8.0(14)
C(13)-C(14)-C(19)-C(18)	-178.1(9)
C(20)#2-C(20)-C(21)-N(3)	127.8(9)
C(30)-C(20)-C(21)-N(3)	-66.2(9)
C(20)#2-C(20)-C(21)-C(22)	-54.7(12)
C(30)-C(20)-C(21)-C(22)	117.3(7)
N(3)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.7(12)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-178.1(8)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1.5(13)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-1.5(13)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	177.1(9)
C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	1.0(14)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-177.6(9)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.6(15)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-0.5(16)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	1.1(14)
C(23)-C(24)-C(28)-N(3)	0.7(12)
C(25)-C(24)-C(28)-N(3)	-177.6(8)
C(23)-C(24)-C(28)-C(26)	178.2(8)
C(25)-C(24)-C(28)-C(26)	-0.4(12)
C(27)-C(28)-C(29)-N(3)	176.9(8)
C(27)-C(28)-C(29)-C(24)	-0.6(12)
C(20)#2-C(20)-C(30)-N(4)	-131.9(9)
C(21)-C(20)-C(30)-N(4)	56.1(9)
C(20)#2-C(20)-C(30)-C(31)	56.2(12)
C(21)-C(20)-C(30)-C(31)	-121.9(8)
N(4)-C(30)-C(31)-C(32)	-0.4(13)
C(20)-C(30)-C(31)-C(32)	177.4(8)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	6.7(13)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-179.9(9)
C(31)-C(32)-C(33)-C(38)	-1.0(13)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	179.7(10)
C(38)-C(33)-C(34)-C(35)	0.9(15)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-2.3(16)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	2.1(16)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	-0.4(16)
C(36)-C(37)-C(38)-N(4)	179.8(9)
C(36)-C(37)-C(38)-C(33)	-1.0(14)
C(32)-C(33)-C(38)-N(4)	1.1(13)
C(34)-C(33)-C(38)-N(4)	-180.0(8)
C(32)-C(33)-C(38)-C(37)	-178.1(9)
C(34)-C(33)-C(38)-C(37)	0.8(13)
Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)-N(2)	101.1(2)
Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)-N(1)	-140.37(19)
Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	-13.87(7)
Cu(2)-Cl(2)-Cu(1)-N(2)	-114.41(17)
Cu(2)-Cl(2)-Cu(1)-N(1)	143.76(18)
Cu(2)-Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	14.95(8)
Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)-N(3)	101.0(2)
Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)-N(4)	-132.1(2)
Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)-Cl(1)	-13.84(7)
Cu(1)-Cl(1)-Cu(2)-N(3)	-120.07(16)
Cu(1)-Cl(1)-Cu(2)-N(4)	144.46(19)
Cu(1)-Cl(1)-Cu(2)-Cl(2)	14.71(7)
N(2)-Cu(1)-Cu(2)-N(3)	-35.1(3)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)-N(3)	167.6(4)
Cl(1)-Cu(1)-Cu(2)-N(3)	78.7(2)
Cl(2)-Cu(1)-Cu(2)-N(3)	-119.5(2)
N(2)-Cu(1)-Cu(2)-N(4)	-176.1(3)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)-N(4)	26.5(4)
Cl(1)-Cu(1)-Cu(2)-N(4)	-62.3(3)
Cl(2)-Cu(1)-Cu(2)-N(4)	99.5(3)
N(2)-Cu(1)-Cu(2)-Cl(2)	84.4(2)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)-Cl(2)	-72.9(3)
Cl(1)-Cu(1)-Cu(2)-Cl(2)	-161.74(9)
N(2)-Cu(1)-Cu(2)-Cl(1)	-113.8(2)
N(1)-Cu(1)-Cu(2)-Cl(1)	88.8(3)
Cl(2)-Cu(1)-Cu(2)-Cl(1)	161.74(9)
C(3)-C(2)-N(1)-C(10)	0.1(10)
C(1)-C(2)-N(1)-C(10)	178.5(6)
C(3)-C(2)-N(1)-Cu(1)	-174.3(6)
C(1)-C(2)-N(1)-Cu(1)	4.1(8)
C(9)-C(10)-N(1)-C(2)	177.0(7)
C(5)-C(10)-N(1)-C(2)	-3.5(10)
C(9)-C(10)-N(1)-Cu(1)	-9.5(10)
C(5)-C(10)-N(1)-Cu(1)	170.0(5)
N(2)-Cu(1)-N(1)-C(2)	-41.8(5)
Cl(1)-Cu(1)-N(1)-C(2)	-175.0(4)
Cl(2)-Cu(1)-N(1)-C(2)	65.7(5)
Cu(2)-Cu(1)-N(1)-C(2)	118.1(4)
N(2)-Cu(1)-N(1)-C(10)	144.4(6)
Cl(1)-Cu(1)-N(1)-C(10)	11.3(6)
Cl(2)-Cu(1)-N(1)-C(10)	-186.1(6)
Cu(2)-Cu(1)-N(1)-C(10)	-55.7(7)
C(12)-C(11)-N(2)-C(19)	5.0(12)
C(1)-C(11)-N(2)-C(19)	-173.4(7)
C(12)-C(11)-N(2)-Cu(1)	-171.1(7)
C(1)-C(11)-N(2)-Cu(1)	10.4(9)
C(18)-C(19)-N(2)-C(11)	174.6(8)
C(14)-C(19)-N(2)-C(11)	-3.4(12)
C(18)-C(19)-N(2)-Cu(1)	-0.8(12)
C(14)-C(19)-N(2)-Cu(1)	172.2(6)
N(1)-Cu(1)-N(2)-C(11)	33.3(6)
Cl(1)-Cu(1)-N(2)-C(11)	162.6(5)
Cl(2)-Cu(1)-N(2)-C(11)	35.9(6)
Cu(2)-Cu(1)-N(2)-C(11)	-134.2(5)
N(1)-Cu(1)-N(2)-C(19)	-142.4(7)
Cl(1)-Cu(1)-N(2)-C(19)	-13.1(8)
Cl(2)-Cu(1)-N(2)-C(19)	186.4(7)
Cu(2)-Cu(1)-N(2)-C(19)	50.1(7)

C(22)-C(21)-N(3)-C(29)	0.8(11)
C(28)-C(21)-N(3)-C(29)	177.4(7)
C(22)-C(21)-N(3)-Cu(2)	-176.7(6)
C(28)-C(21)-N(3)-Cu(2)	0.7(9)
C(24)-C(29)-N(3)-C(21)	0.8(11)
C(28)-C(29)-N(3)-C(21)	-177.5(7)
C(24)-C(29)-N(3)-Cu(2)	176.3(6)
C(28)-C(29)-N(3)-Cu(2)	-1.2(10)
N(4)-Cu(2)-N(3)-C(21)	41.3(5)
Cl(2)-Cu(2)-N(3)-C(21)	179.5(4)
Cl(1)-Cu(2)-N(3)-C(21)	-66.5(5)
Cu(1)-Cu(2)-N(3)-C(21)	-115.4(5)
N(4)-Cu(2)-N(3)-C(29)	-135.1(6)
Cl(2)-Cu(2)-N(3)-C(29)	3.1(7)
Cl(1)-Cu(2)-N(3)-C(29)	117.1(6)
Cu(1)-Cu(2)-N(3)-C(29)	68.2(7)
C(31)-C(38)-N(4)-C(38)	6.5(12)
C(28)-C(38)-N(4)-C(38)	-177.4(7)
C(31)-C(38)-N(4)-Cu(2)	-177.2(6)
C(28)-C(38)-N(4)-Cu(2)	4.9(9)
C(37)-C(38)-N(4)-C(38)	178.4(8)
C(33)-C(38)-N(4)-C(38)	-6.8(12)
C(37)-C(38)-N(4)-Cu(2)	-4.3(11)
C(33)-C(38)-N(4)-Cu(2)	176.5(6)
N(3)-Cu(2)-N(4)-C(38)	-44.6(6)
Cl(2)-Cu(2)-N(4)-C(38)	173.1(5)
Cl(1)-Cu(2)-N(4)-C(38)	58.3(6)
Cu(1)-Cu(2)-N(4)-C(38)	182.4(6)
N(3)-Cu(2)-N(4)-C(38)	137.9(7)
Cl(2)-Cu(2)-N(4)-C(38)	-4.3(8)
Cl(1)-Cu(2)-N(4)-C(38)	-119.1(6)
Cu(1)-Cu(2)-N(4)-C(38)	-75.0(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+2,-y+1,-z+1 #2 -x+2,-y+2,-z

Table 7. Hydrogen bonds for goet025r [Å and deg.].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
---------	--------	----------	----------	--------