

Anorganische Chemie und Strukturchemie

Chirale Bishydroxylamine

Synthese und Koordinationsverhalten in
Silicium- und d^0 -Übergangsmetall-Komplexen

Dissertation

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Chemie

der Universität Bielefeld

vorgelegt von

André Kleinheider

aus Lienen (Westf.)

-2012-

Dekan:	Prof. Dr. Thomas Dierks
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Norbert W. Mitzel
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Berthold Hoge
Tag der Abgabe:	09. Juli 2012
Tag der Disputation:	23. August 2012
Tag der Promotion:	23. August 2012

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Januar 2009 bis Juni 2012 unter Anleitung von Prof. Dr. Norbert W. Mitzel am Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. Die gebundenen Exemplare sind auf alterungsbeständigem Papier nach DIN ISO 9706 gedruckt.

PROF. DR. NORBERT W. MITZEL,

danke ich herzlich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, für die geduldige Betreuung in einer freundschaftlichen Arbeitsatmosphäre und für die Möglichkeit ein interessantes und anspruchsvolles Thema unter Gewährung größtmöglicher wissenschaftlicher Freiheit bearbeiten zu dürfen.

Tanze nun auf tausend Rücken,
Wellen-Rücken, Wellen-Tücken -
Heil, wer *neue* Tänze schafft!
Tanzen wir in tausend Weisen.
Frei - sei *unsre* Kunst geheißen,
Fröhlich - *unsre* Wissenschaft!

An den Mistral, Die fröhliche Wissenschaft,
F. W. Nietzsche

MEINER FAMILIE

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG.....	1
2. AUFGABENSTELLUNG	10
3. KENNTNISSTAND	13
1. AUFBAU VON <i>N,N</i> -DIALKYLHYDROXYLAMINEN	13
2. DIALKYLHYDROXYLAMINE ALS ANIONISCHE LIGANDEN DER ÜBERGANGSMETALLE DER GRUPPEN 4, 5 UND DER SELTENEN ERDEN.....	23
3. CYCLOHEXANDIAMIN ALS BASIS FÜR CHIRALE SYSTEME UND DEREN VERWENDUNG	30
4. EIGENE ERGEBNISSE	36
1. SYNTHESEN NEUER HYDROXYLAMINE	38
1.1 <i>Synthese eines Cyclohexandiyl-Bishydroxylamins</i>	38
1.2 <i>Synthese weiterer Cyclohexandiyl-Bishydroxylamine</i>	52
1.2.1 Diimine	53
1.2.2 Oxidation der Diimine	54
1.2.3 Darstellung der Dinitrone.....	59
1.2.4 Reduktion der Nitrone	62
1.2.5 Umsetzung des Dinitrons 3a mit Phenylmagnesiumchlorid	64
1.3 <i>Synthese eines Binaphthol-basierten Bishydroxylamins</i>	67
1.4 <i>Synthese von Fluorenyl-Hydroxylaminen</i>	73
2. REAKTIONEN DER CYCLOHEXANDIYL-BISHYDROXYLAMINE	77
2.1 <i>Lithiierung und Reaktionen mit Chlorsilanen</i>	77
2.2 <i>Koordinationsverbindungen des Titan(IV)</i>	93
2.2.1 Synthesen homoleptischer Titan-Komplexe	93
2.2.2 Erste Synthese eines heteroleptischen Bishydroxylaminato-Titanamids	109
2.3 <i>Metallorganische Halbsandwichkomplexe</i>	114
2.3.1 Gruppe 4-Halbsandwichkomplexe	114
2.3.2 Gruppe 5-Halbsandwichkomplexe	123
2.3.3 Praseodym-Komplex.....	128

5. ZUSAMMENFASSUNG.....	132
1. ZUSAMMENFASSUNG	132
2. SUMMARY	137
6. EXPERIMENTELLER TEIL	141
1. ALLGEMEINES	141
1.1 Arbeitstechniken	141
1.2 Lösungsmittel und Chemikalien	141
1.3 Analytische Methoden	142
1.3.1 Kernresonanzspektroskopie.....	142
1.3.2 Massenspektrometrie	142
1.3.3 Elementaranalyse	143
1.3.4 Schmelzpunktbestimmung.....	143
1.3.5 Röntgenstrukturanalyse.....	143
2. SYNTHESEN NEUER HYDROXYLAMINE.....	144
2.1 Synthesen neuer Cyclohexandiyl-Bishydroxylamine	144
2.1.1 Synthese des Bis(benzylhydroxylamins) 4a	145
2.1.2 Synthese weiterer Cyclohexandiyl-Bishydroxylamine	150
2.2 Synthese von Binaphthol-basierten Bishydroxylaminen.....	177
2.3 Synthese von Fluorenyl-Hydroxylaminen.....	189
3. UMSETZUNG MIT SILANEN	194
4. METALLORGANISCHE VORSTUFEN	200
5. KOORDINATIONSVERBINDUNGEN DES TITANS	208
6. MONOCYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXE	214
7. DANK.....	219
8. KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN	221
9. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	225
10. CURRICULUM VITAE	226
11. LITERATURVERZEICHNIS	227

1. Einleitung

Die Entwicklung stereoselektiver Synthesemethoden ist eine der großen Herausforderungen der präparativen Chemie. Die Verwendung chiraler Reagenzien in katalytischen oder stöchiometrischen Mengen zur stereoselektiven Knüpfung von Element-Element-Bindungen ist daher ein immer weiter zu perfektionierendes Aufgabenfeld mit vielfältigen Herausforderungen. Dies betrifft die Synthese maßgeschneiderter Moleküle im Labor, die Darstellung von Feinchemikalien oder auch die Produktion von pharmazeutischen Wirkstoffen im großen Maßstab. Die abzuwägenden Eigenschaften bei den auftretenden Fragestellungen sind dabei stets die Verfügbarkeit und Verwendbarkeit eines Systems, sowie seine Effizienz und der damit einhergehende synthetische und finanzielle Aufwand.¹

Die Quellen für mögliche chirale Systeme oder deren Vorläufer sind vielfältig. In der Natur sind die meisten Stoffe chiral und werden zumeist in enantiomerenreiner Form gefunden. Dadurch steht eine Vielzahl von enantiomerenreinen Verbindungen zur Verfügung (*chiral pool*), die in der asymmetrischen Synthese zum Aufbau chiraler Verbindungen verwendet werden können. Beispiele für solche Stoffklassen sind Zucker, Aminosäuren, Alkaloide und Terpene.²

Auf der Suche nach chiralen Bausteinen rückten auch verschiedene Grundgerüste in den Fokus, die gut zugänglich sind und durch Funktionalisierung ein weites Feld chiraler Reagenzien verfügbar machen. Ein populärer Vertreter eines solchen chiralen Grundkörpers für Ligandensysteme ist das 1,2-Diaminocyclohexan, das auch einen wesentlichen Baustein der Synthesen und Untersuchungen der vorliegenden Arbeit darstellt (Abb. 1.1).³

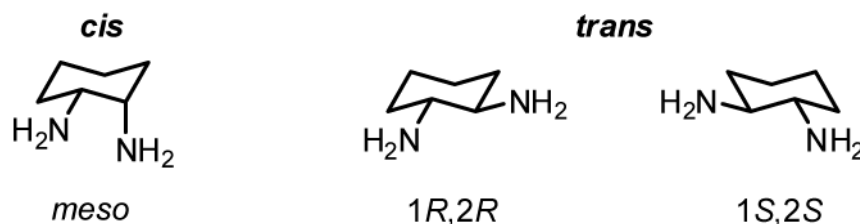
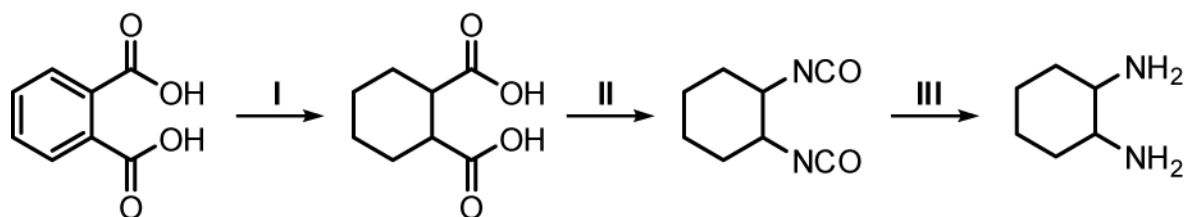


Abb. 1.1: Stereoisomere des 1,2-Diaminocyclohexans.

1. Einleitung

Die am weitesten verbreiteten und einfach zugänglichen 1,2-Diaminocyclohexan-basierten Systeme sind hier Schiff-Base-Liganden, die durch Reaktion mit verschiedenen, funktionalisierten Aldehyden erhalten werden und damit chirale Analoga der Liganden des Salen-Typs bilden.⁴ 1,2-Diaminocyclohexan enthält zwei stereogene Zentren in direkter Nachbarschaft. Es liegen daher drei Stereoisomere vor. Dies sind das (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexan und das dazu spiegelbildliche (1*S*,2*S*)-Diaminocyclohexan mit den beiden Amin-Gruppen in *trans*-Konfiguration sowie das *cis*-konfigurierte *meso*-1,2-Diaminocyclohexan.

Wieland *et al.* beschrieben erstmals die Synthese von 1,2-Diaminocyclohexan im Jahre 1926 (Schema 1.1).⁵ Der Schlüsselschritt der von ihnen verwendeten Syntheseroute ist dabei die Umsetzung von Hexahydrophthalsäure zum 1,2-Diaminocyclohexan. Dies gelingt – nach Umsetzung der Carbonsäure zum Säurechlorid und anschließender Reaktion mit Natriumazid – in einer Curtius-Umlagerung des Säureazids zum Isocyanat (II). Die erhaltenen Isocyanate können mit Wasser zur Carbaminsäure hydrolysiert und nach der Decarboxylierung das gewünschte Amin isoliert werden (III).



Schema 1.1: Synthese von 1,2-Diaminocyclohexan nach Wieland.

Das von Wieland *et al.* synthetisierte 1,2-Diaminocyclohexan war demnach ein Gemisch der möglichen *cis*- und *trans*-Isomere. Im Anschluss widmeten sich zahlreiche Arbeiten der stereospezifischen Synthese solcher Diamine am Cyclohexangerüst und ihrer Auftrennung.⁶ Dabei kann die Trennung der *cis*- und *trans*-Isomere destillativ erfolgen.

Die Trennung der Enantiomere der *trans*-Isomere erfolgt heute auf einfache Art und Weise durch Umsetzung mit Weinsäure.^{7,8} Weinsäure ist eine Dicarbonsäure mit zwei stereogenen Zentren. In der Natur kommt bevorzugt das L-(+)-Isomer vor (Abb. 1.2). Dieses liegt in vielen Pflanzen und Früchten in freier Form oder als Alkali- und Erdalkalisalz (Tartrate) vor. Bei der Weingärung scheiden sich verschiedene zumeist Calcium- und Kaliumsalze als Weinstein ab. Die L-(+)-Weinsäure ist als anfallendes Nebenprodukt der Weinerzeugung gut verfügbar und kann aus

den Rückständen mit Calciumchlorid oder Calciumhydroxid als Calciumtartrat gewonnen und hieraus mit Schwefelsäure freigesetzt werden.⁹

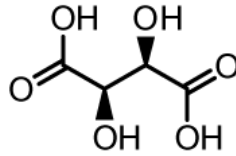
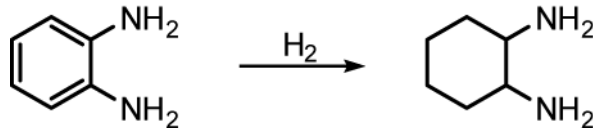


Abb. 1.2: Struktur der L-(+)-Weinsäure.

Die Umsetzung der L-(+)-Weinsäure mit *trans*-1,2-Cyclohexandiamin liefert diastereomere Ammoniumsalze, die sich durch Umkristallisieren in die beiden Diastereomeren trennen lassen. Die Amine können dann enantiomerenrein freigesetzt oder direkt als Tartrate in Reaktionen zu chiralen Reagenzien umgesetzt werden.

Heute gelingt die gezielte Synthese des gewünschten 1,2-Cyclohexandiamins im präparativen Maßstab am effizientesten durch eine Reduktionsreaktion ausgehend von *ortho*-Phenylendiamin mit Wasserstoff (Schema 1.2) und anschließender Isomerentrennung.

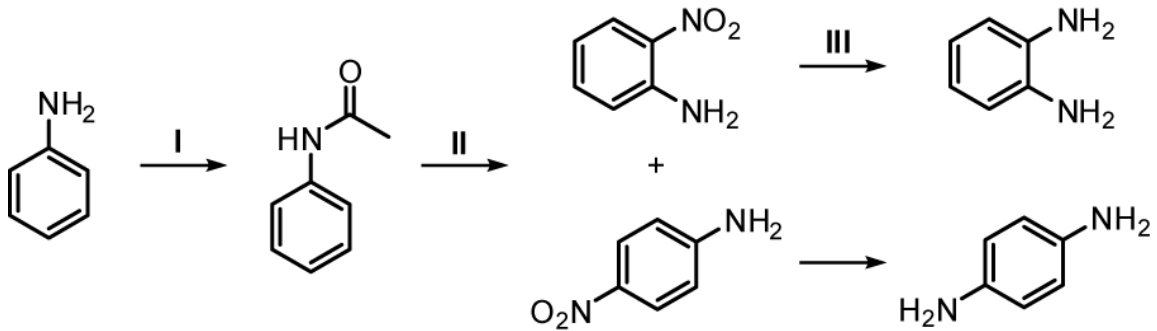


Schema 1.2: Reduktion von *ortho*-Phenylendiamin zu 1,2-Cyclohexandiamin.

Das dazu benötigte *ortho*-Phenylendiamin fällt bei der Darstellung von *para*-Phenylendiamin als Nebenprodukt zwangsläufig an.¹⁰ Das *ortho*-Derivat ist von geringerer Bedeutung in der Koordinationschemie und findet als Edukt einiger Heterozyklen bei der Wirkstoffsynthese Verwendung. *Para*-Phenylendiamin dagegen wird im weitaus größeren Maßstab benötigt und ist ein wertvolles, aromatisches Diamin, das bei der Synthese aromatischer Polyamide (Aramide) benutzt wird. Polyamide, wie z. B. Kevlar[®], sind Hochleistungskunststoffe, die in schusssicheren Westen, gepanzerten Fahrzeugen oder ganz allgemein in Verbundwerkstoffen verwendet werden.¹¹

1. Einleitung

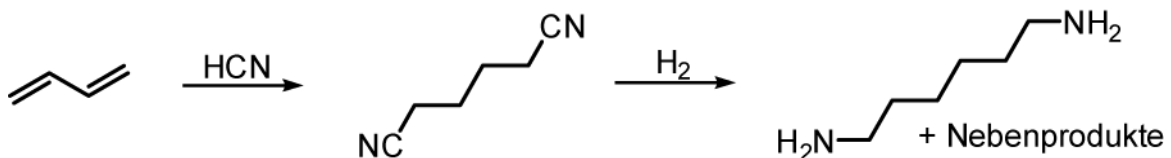
Die Synthese der Phenylendiamine erfolgt ausgehend vom Anilin (Schema 1.3), welches nach Acylierung (I) entweder in *ortho*- oder *para*-Position nitriert wird (II). Die erhaltenen Nitroaniline können anschließend zu den Phenylendiaminen reduziert werden (III).^{10,12}



Schema 1.3: Synthese von Phenylendiaminen.

Die gezielte Synthese des 1,2-Cyclohexandiamins ausgehend von *ortho*-Phenylendiamin ist aber kommerziell bedeutungslos, da die benötigten Mengen des *trans*-1,2-Cyclohexandiamins heutzutage zu einem großen Teil aus dem Abfall stammen, der bei der großchemischen Produktion von 1,6-Hexandiamin anfällt.^{3,13} Das 1,6-Hexandiamin ist ein wichtiger Rohstoff bei der Nylon-Darstellung. Beim gängigen industriellen Produktionsverfahren fallen eine Reihe von kommerziell interessanten Nebenprodukten an.

1,6-Hexandiamin erhält man im industriellen Maßstab u. a. durch Nickel-katalysierte Reaktion von Butadien mit Cyanwasserstoff und anschließender Reduktion des erhaltenen Adiponitrils in flüssigem Ammoniak mit Wasserstoff unter Verwendung von Cobalt- oder Eisen-basierten Katalysatoren (Schema 1.4).¹⁴



Schema 1.4: Synthese von 1,6-Hexandiamin.

Die Reduktion des Adiponitrils liefert dabei zahlreiche Nebenprodukte, die auf unvollständige Hydrierung zurückzuführen sind. Das *trans*-1,2-Cyclohexandiamin lässt sich bei der Aufarbeitung des 1,6-Hexandiamins abtrennen und isolieren.^{3,13} Da die Gesamtproduktion von 1,6-Hexandiamin 1 Mio. t/a beträgt,¹⁴ fällt hierbei ein entsprechend großes Volumen des *trans*-1,2-Cyclohexandiamins an, das in dieser Menge keine Verwendung findet. Es ist daher kostengünstig verfügbar und macht die enantiomerenreinen 1,2-Cyclohexandiamine zu guten Ausgangsstoffen für chirale Ligandensysteme und deren Funktionalisierung.

Im Fokus dieser Arbeit stehen in diesem Zusammenhang die organischen Hydroxylamine, die einen wichtigen Baustein zur Funktionalisierung derartiger Grundgerüste mit Elektronenpaardonoratoren darstellen sollen. Als Hydroxylamine bezeichnet man Verbindungen, bei denen ein dreifach-kordiniertes Stickstoffatom über eine Einfachbindung direkt mit einem Sauerstoffatom verbunden ist. Durch die direkte Nachbarschaft der beiden Heteroatome und die räumliche Nähe der drei freien Elektronenpaare zeichnet sich das Stickstoffatom durch eine wesentlich erhöhte Nucleophilie im Vergleich zu den analogen Aminen aus. Der Namensgeber und Stammvater dieser Verbindungsklasse ist das formal anorganische Hydroxy-Derivat des Ammoniaks ($\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$). Berechnungen zu den Konformeren dieser Verbindung in der Gasphase zeigen, dass die Minimierung der Abstoßung der beiden freien Elektronenpaare entscheidend ist (Abb. 1.3). Die *trans*-Anordnung ist gegenüber der *cis*-Anordnung um 3.9 kcal/mol energetisch bevorzugt.¹⁵

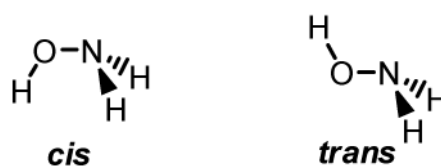
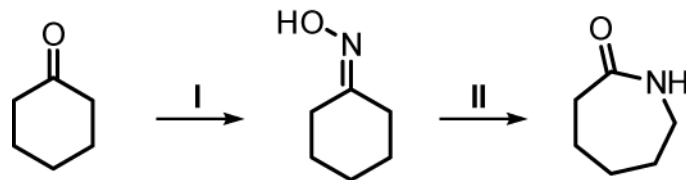


Abb. 1.3: Konformere des Hydroxylamins.

Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ ist eine großtechnisch hergestellte Chemikalie mit einer Jahresproduktion von mehr als 4 Mio. t. Wie auch die Vorstufen des 1,2-Cyclohexandiamins findet es in der Produktion von Polyamiden Verwendung.¹⁶ Transport- und lagerfähig ist das Hydroxylamin durch Umsetzung mit Mineralsäuren. So erhält man die Hydroxylammoniumsalze als beständige, aber hygroskopische Feststoffe, aus denen das Hydroxylamin freigesetzt werden

1. Einleitung

kann. Die Gesamtmenge des Hydroxylamins wird nahezu vollständig dazu verwendet Cyclohexanon zu ϵ -Caprolactam umzusetzen (Schema 1.5). Dies geschieht durch Kondensation von Hydroxylamin und Keton zum Oxim (I) und anschließender Beckmann-Umlagerung (II).¹⁷



Schema 1.5: Synthese von ϵ -Caprolactam.

ϵ -Caprolactam stellt einen Ausgangsstoff für die Synthese von Polyamiden durch Ring-öffnende-Polymerisation dar. Diese Reaktionsführung ist eine alternative Darstellungsmethode zur Polykondensation von Diaminen und Dicarbonsäuren.

Weitere Verwendung findet das Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N-OH}$ bei der Herstellung von Oximen, die durch Reaktion mit Ketonen und Aldehyden zugänglich sind. Diese dienen als Stabilisatoren für Kunststoffe und Farbstoffe, als Pflanzenschutzmittel und in Lacken als Hautverhinderungsmittel.¹⁸ In der Organischen Chemie und der Farbfotographie finden wässrige Lösungen des $\text{H}_2\text{N-OH}$ -Hydrochlorids als Reduktionsmittel Verwendung. Fehling'sche Lösung, Gold-, Silber- und Kupfersalze werden reduziert.¹⁸ Allen *et al.* verwendeten Hydroxylamin in Transamidierungsreaktionen und konnten primäre Carbonsäureamide katalytisch in die sekundären und tertiären Amide überführen.¹⁹

Das freie Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N-OH}$ wurde erstmals im Jahre 1894 vom Niederländer Cornelius Adriaan Lobry van Troostenburg de Bruyn isoliert.²⁰ Historisch bedeutend zur Herstellung von Hydroxylamin ist der Raschig-Prozess. Hier wird Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung mit Schwefeldioxid reduziert. Das erhaltene Zwischenprodukt Dinatrium-hydroxyimidodisulfat wird in der Siedehitze zum Hydroxylaminsulfat hydrolysiert.²¹ Bei dessen Isolierung entstehen je Kilogramm Hydroxylamin sechs Kilogramm Ammoniumsulfat als Nebenprodukt. Heute erfolgt die Synthese deshalb großtechnisch durch die Reduktion von Stickstoffmonoxid an Platin (BASF-Verfahren) oder Palladium (IVENTA-Verfahren).¹⁶

Abgeleitet vom Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ als Stammverbindung, kann mittels Substitution der Wasserstoff-Atome durch organische Reste die Substanzklasse der organischen Hydroxylamine zugänglich gemacht werden (Abb. 1.4). Bedeutende Vertreter dieser Familie sind die *N*-Alkylhydroxylamine (**A**), *N,N*-Dialkylhydroxylamine (**C**) und die Hydroxamsäuren (**B**).

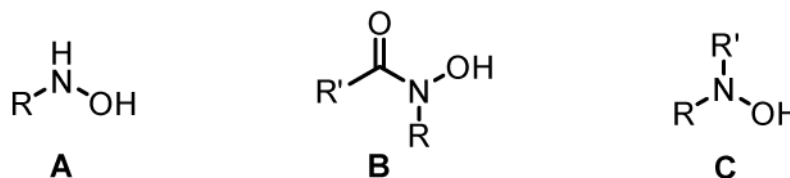
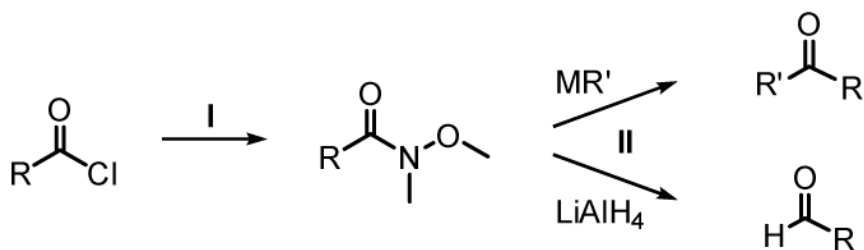


Abb. 1.4: Hydroxylamine mit organischen Substituenten.

In der Natur finden sich diese Hydroxylamine nur selten. *N*-Alkylhydroxylamine (**A**) dienen in der organischen Synthese der Aminierung und stellen Ausgangsmaterialien für den Aufbau von Heterozyklen und Hydroxamsäuren (**B**) dar und können in Hydroaminierungen von Alkenen verwendet werden.

Hydroxamsäuren sind gute Chelat-Liganden in Metallkomplexen und dienen in der Analytik bei der Bestimmung einer Vielzahl von Metallionen.^{22,23} Neben dieser Verwendung besteht seit den 1980er Jahren ein gesteigertes Interesse, diese Verbindungsklasse auch auf ihre biologischen Eigenschaften zu testen und Hydroxamsäure-Funktionalitäten in pharmazeutische Wirkstoffe einzuführen.²⁴ Im Fokus stehen hier ihre Fähigkeiten zur Chelatisierung von physiologisch-bedeutenden Metallionen, die Möglichkeit der Freisetzung von Stickstoffmonoxid unter physiologischen Bedingungen und die Verwendung als mildes Acylgruppentransferreagenz in biologischen Systemen.^{25,26} Das macht Hydroxamsäuren als Enzym-Inhibitoren und Antidote interessant.

Über den sogenannten Lossen-Abbau lassen sich Hydroxamsäuren unter Alkylkettenverkürzung zu Isocyanaten und weiter zu terminalen Aminen umsetzen.²⁷ Präparativ bedeutend ist zudem die Verwendung von Hydroxamsäuren bei der Synthese von Aldehyden und Ketonen nach Weinreb (Schema 1.6).²⁸ Carbonsäurechloride werden dabei in *O*-alkylierte Hydroxamsäuren, die sogenannten Weinreb-Amide, überführt (**I**). Die anschließende Reduktionsreaktion (**II**) führt nach wässriger Aufarbeitung, entsprechend des verwendeten Reduktionsmittels, zu Aldehyden oder Ketonen.



Schema 1.6: Keton und Aldehyd Synthese nach Weinreb.

Diese Reaktionsführung verhindert die Überoxidation, die bei anderen Carbonsäurederivaten zur Bildung von Alkoholen führt. Dies geht auf Stabilisierung der Intermediate nach erfolgter Reduktion durch die Methoxy-Gruppe zurück.²⁹ Die isolierbaren Weinreb-Amide zeigen ebenfalls gute Reaktivität mit Wittig-Reagenzien.³⁰

Die *N,N*-Dialkyl-substituierten Hydroxylamine finden dagegen keine breitere Verwendung. Lediglich *N,N*-Diethylhydroxylamin dient als Radikalfänger und wird als Oxidationsschutz, Farbstabilisator und Polymerisationsinhibitor in Kunststoffen eingesetzt.

Die Einführung von *N,N*-Dialkylhydroxylamin-Funktionalitäten in komplexe organische Gerüste ist nicht trivial und erfordert die individuelle Betrachtung der zu erwartenden Reaktivitäten. Die *N,N*-Dialkylhydroxylamine sind aber potentiell flexible Elektronenpaardonoren und können vielseitige Liganden bei der Komplexierung Lewis-acider Organometallfragmente darstellen. Sie lassen sich gut in anionische Hydroxylaminato-Liganden überführen. Metallalkyle oder -amide reichen aus, um die Hydroxylgruppe zu deprotonieren und den anionischen $\text{R}_2\text{N-O}$ -Liganden zu erhalten.

Die Sauerstoff- und Stickstoffdonorfunktionen liegen direkt benachbart vor und bieten ein hohes Maß an Elektronendichte. Die organischen Gruppen an den Stickstoffatomen ermöglichen eine weitere Funktionalisierung des Ligandensystems. Denkbar ist dabei ein Kontakt über das nach dem HSAB-Konzept harte Donoratom Sauerstoff oder die weicheren Stickstoffatome.³¹ Der Ausrichtung der freien Elektronenpaare am Stickstoff- und Sauerstoffatom des anionischen Hydroxylaminliganden ist dabei durch die Drehbarkeit der Bindung keine Grenze gesetzt. Dies macht *N,N*-Dialkylhydroxylamine auch als Liganden in potentiell katalytisch-aktiven Komplexen interessant. Hier steht die Steuerung der Lewis-Acidität im Mittelpunkt, um die Umsetzung

ausgewählter Substrate zu erreichen. Neben der Auswahl des Metalls bieten diese Liganden die Möglichkeit, sich den elektronischen und sterischen Bedürfnissen der Metallatome anzupassen. Die Hydroxylamin-Einheit ermöglicht eine Vielzahl verschiedener Bindungsmodi. Die erhaltenen Aggregationsmotive sind dabei abhängig von der Lewis-Acidität des Metalls, von der Größe der Substituenten am Hydroxylamin und dem räumlichen Anspruch anderer Liganden am Metallzentrum (Abb. 1.5).³² Bei den frühen Übergangsmetallen ist die Beobachtung einer *side-on*-Koordination des deprotonierten Hydroxylamins typisch. Es kommt so zur Ausbildung eines Metall-Sauerstoff-Stickstoff-Dreirings (**A**). Bei sterisch anspruchsvollen Systemen erfolgt die Koordination an das Metallatom nur über das Sauerstoffatom (*head-on*, **B**). Die großen Selten-Erd-Metallatome neigen zur Ausbildung von di- oder oligonuklearen Komplexen, um die Koordinationszahl der einzelnen Metallatome zu erhöhen. Hier erfolgt häufig die Verbrückung der Metallatome über das Hydroxylamin-Sauerstoffatom ohne (**C**) oder mit Beteiligung (**D**) der Stickstoffatome.

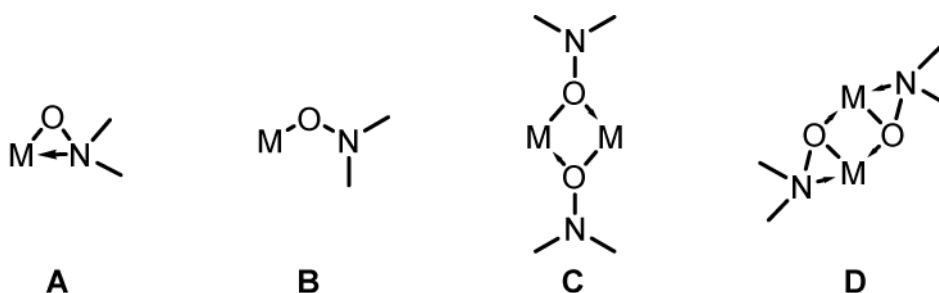


Abb. 1.5: Mögliche Aggregationsformen der *N,N*-Dialkylhydroxylamine in Komplexen.

Ein möglichst detailliertes Verständnis der Komplexchemie der Hydroxylamine ist von großem Interesse, um die Strukturvielfalt zu erweitern und die vorliegenden Trends zu erkennen und zu verstehen. Die Kombination dieses Strukturelementes mit Cyclohexandiyl-basierten Systemen soll hier neue Möglichkeiten eröffnen.

2. Aufgabenstellung

Zentraler Punkt dieser Arbeit ist die Synthese funktionalisierter, chiraler Hydroxylamine auf 1,2-Cyclohexandiyl-Basis. Erstmals sollen zwei *N,N*-Dialkylhydroxylamine in *trans*-Konformation an ein Cyclohexangerüst angebunden werden. Als dianionische Liganden sollen solche Hydroxylamine flexible und vielseitige Koordinationspartner von Lewis-aciden Metallatomen und entsprechenden Organometall-Komplexfragmenten in verschiedenen Komplexen darstellen.

Durch die zwei Hydroxylamin-Funktionalitäten verfügt das System über vier Heteroatome auf engstem Raum, die als Elektronenpaardonoren zur Verfügung stehen können. Gleichzeitig sind diese an ein rigides Rückgrat gebunden, das durch seine bevorzugte Konformation Einfluss auf die Geometrie bei der Komplexbildung nehmen kann. Durch die *trans*-Konformation der Stickstoffatome liegen zwei mögliche Enantiomere vor, so dass chirale Bishydroxylamine erhalten werden können (Abb. 2.1).

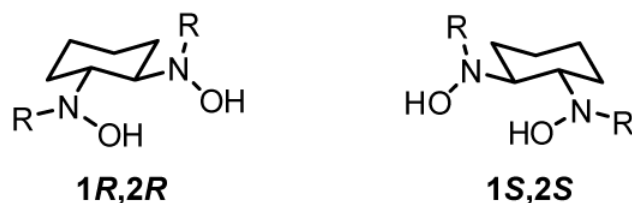


Abb. 2.1: Enantiomere des Cyclohexan-basierten Bishydroxylamins.

Dieses besondere koordinative Potential stellt einen möglichen Zugang zur effektiven und flexiblen intramolekularen Absättigung der Koordinationssphäre Lewis-acider Metalle dar.

Der erste Schritt ist hierbei die Etablierung einer geeigneten Syntheseroute um die gewünschten Ligandensysteme ausgehend von *trans*-1,2-Cyclohexandiamin in zufriedenstellenden Ausbeuten darzustellen. Gleichzeitig sind an diesem System auch Möglichkeiten zur Modifikation der Substituenten an den Stickstoffatomen, die daraus resultierenden Auswirkungen auf das Reaktionsverhalten und die zu realisierenden Struktur motive zu untersuchen.

Perspektivisch soll die Möglichkeit zur Übertragung der Erkenntnisse, die während der Bishydroxylamin-Synthese am Cyclohexan erhalten wurden, auf Binaphthol-basierte Bishydroxylamin-Systeme untersucht werden. Durch einen vergleichsweise großen Abstand der beiden Hydroxylamin-Funktionalitäten zielt die Verwendung eines Binaphthol-Grundkörpers darauf ab, weitere potentiell chirale Bishydroxylamine zu erhalten, deren Geometrie andere Möglichkeiten der Komplexbildung eröffnen kann und die Verwendung als verbrückender Ligand in dinuklearen Metallkomplexen denkbar macht.

Im zweiten Teil der Arbeit stehen dazu Untersuchungen zur Komplexbildung der Cyclohexan-Bishydroxylamine mit Lewis-aciden Metallatomen im Fokus. Frühe Übergangsmetalle, insbesondere die Metalle der Gruppe 4, stellen in Komplexen potentiell reaktive Systeme zur Aktivierung kleiner Moleküle dar. Vorrangig ist es dabei, geeignete Darstellungswege zu finden, um die Bishydroxylamine als dianionische Liganden einzuführen, die gewünschten Komplexe zu isolieren und zu charakterisieren. Angestrebt ist dazu die Transmetallierung nach vollständiger Lithiierung des Bishydroxylamins. Daher gilt es, die Lithiierbarkeit und das Reaktions- und Bindungsverhalten zu untersuchen.

Weiterhin angestrebt ist die Einführung des Ligandensystems durch Abspaltung leicht flüchtiger Reaktionsprodukte bei der Reaktion der protischen Bishydroxylamine mit geeigneten Übergangsmetallprecursoren. Einen möglichen Zugang bieten hier insbesondere Titanamide oder -alkyle. Ein Ziel ist hier der direkte Zugang zu heteroleptischen Komplexen, in denen ein chiraler Ligand eingeführt wird und reaktive Substituenten am Zentralatom verbleiben

Von besonderem strukturechemischem Interesse sind zudem Untersuchungen zur genauen Beschreibung der erwarteten Metall-Sauerstoff-Stickstoff-Dreiringe und deren Geometrie. Zentrale Frage ist, ob die vorliegenden Strukturmodelle es erlauben, alle vier Donoratome eines Liganden an der Komplexbildung zu beteiligen. Dazu gilt es die Struktur im Festkörper zu analysieren und Aussagen über das Reaktionsverhalten abzuleiten.

Die Cyclohexan-Bishydroxylamine sollen ebenso mit Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen Lewis-acider Metallatome, wie Titan, Zirkonium oder auch Tantal, umgesetzt werden. Ziel ist die Synthese von entsprechenden, heteroleptischen Halbsandwichkomplexen mit chiralen Liganden, die weiter modifiziert und umgesetzt werden können. Die gewünschten Eigenschaften eines Liganden in solchen Halbsandwichkomplexen sind eine gewisse Vielseitigkeit und Flexibilität der zu realisierenden Bindungsmodi. Aus diesem Grund soll die Koordinationsfähigkeit und Stabilität der Cyclohexan-Bishydroxylamine in diesen

2. Aufgabenstellung

Systemen untersucht werden. Diese umfassende Charakterisierung und Beschreibung ist für weitere Reaktionsstudien von Bedeutung, die sich mit der Stabilisierung möglicher reaktiver Intermediate befassen, die durch Umsetzungen der isolierten Komplexe *in situ* erzeugt werden können. Dabei ist die Fähigkeit des Liganden, bei der Stabilisierung eine Rolle zu spielen und somit durch seine Eigenschaften Einfluss auf die Reaktivität zu nehmen, von Interesse. Dazu muss er sich flexibel der veränderten elektronischen Situation am Zentralatom anpassen und auch sterisch das reaktive Zentrum abschirmen können.

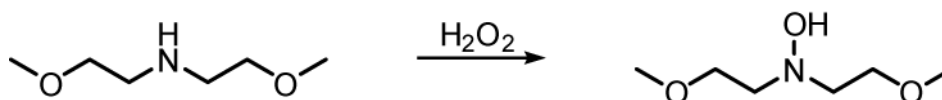
3. Kenntnisstand

1. Aufbau von *N,N*-Dialkylhydroxylaminen

Zur Darstellung substituierter Hydroxylamine existieren in der Organischen Chemie eine Vielzahl von Möglichkeiten.³³ Nachfolgend werden ausgewählte Methoden zur Synthese der *N,N*-Dialkylhydroxylamine vorgestellt. Die Übersicht ermöglicht einen Einblick in das Reaktionsverhalten dieser Gruppen und illustriert gleichzeitig die Fragestellungen, die sich beim gezielten Aufbau von *N,N*-Dialkylhydroxylamin-Funktionalitäten ergeben.

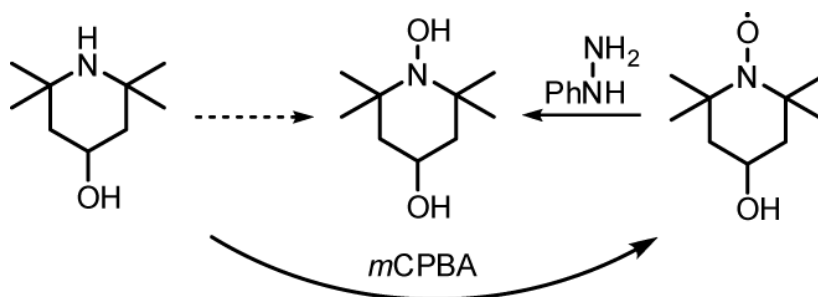
Den naheliegenden Ansatz zum Aufbau einer N–O-Bindung stellt die Oxidation entsprechender Amine dar. Sekundäre Amine können mit Wasserstoffperoxid, aromatischen Percarbonsäuren oder Diacylperoxiden zu *N,N*-Dialkylhydroxylaminen oxidiert werden.³⁴ Ebenso sind eine Reihe von Reaktionsprotokollen bekannt, die auf die Verwendung von Übergangsmetall-katalysierter Zweiphasensysteme oder Oberflächen-vermittelter Oxidationen zurückgreifen.^{35,36}

Bei kleinen und kostengünstigen sekundären Aminen ist die Oxidation unter Verwendung wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung zielführend. Am Beispiel des Bis(2-methoxyethyl)amins zeigte sich, dass die Umsetzung von wässriger 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung mit anschließender destillativer Entfernung des Hydroxylamins eine effiziente Darstellungsweise darstellt (Schema 3.1).³⁷ Die Ausbeuten bei dieser Vorgehensweise sind jedoch nur moderat. Sie liegen zumeist nur um 30 %.



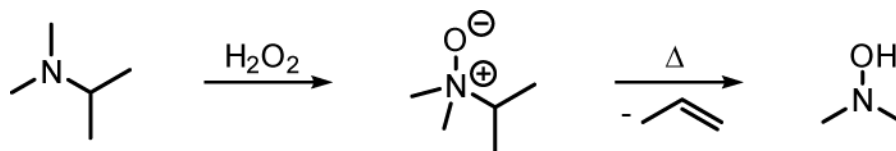
Schema 3.1: Oxidation von Bis(2-methoxyethyl)amin.

Der Schwachpunkt solcher Reaktionen ist die große Reaktivität des Oxidationsmittels und die schlecht einstellbare Stöchiometrie. Die Reaktion ist zudem wenig selektiv. Durch Oxidation am dem Stickstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom bilden sich als Nebenprodukte Hydroperoxide, die sich in einer Baeyer-Villiger-Reaktion umlagern und mit einem weiteren Molekül des eingesetzten Amins reagieren können, um so eine Vielzahl von Nebenprodukten zu erzeugen.³⁸ Ebenso von Nachteil ist die Tendenz zur Überoxidation. Das gebildete Hydroxylamin ist zumeist nicht ausreichend stabil gegenüber dem anwesenden Oxidationsmittel. Nur in ausgewählten Fällen kann eine solche Überoxidation gezielt genutzt werden um Dialkylhydroxylamine zu erhalten. So im Falle des 4-Hydroxy-TEMPO: Hier erhält man durch Oxidation des Tetramethylpiperidins selektiv das stabile Tetramethylpiperidin-*N*-oxid und kann dieses gezielt zum Hydroxylamin reduzieren (Schema 3.2).³⁹



Schema 3.2: Reaktionen am 4-Hydroxy-TEMPO-System.

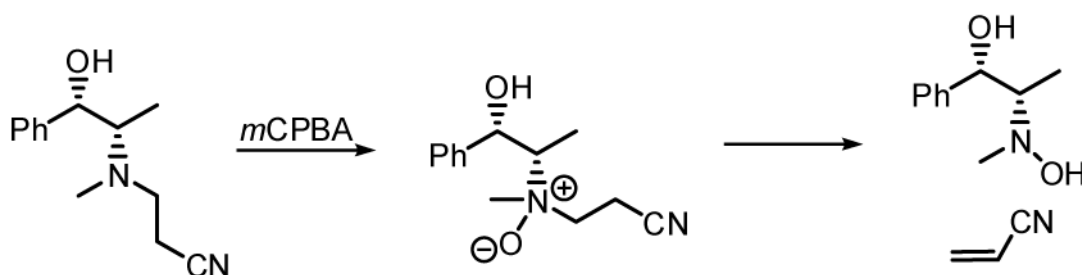
Um die Überoxidationstendenz zu umgehen, ist die Verwendung tertiärer Amine interessant. Die Synthese kann hier durch Cope-Eliminierung erfolgen. Die Amine werden mit einem geeigneten Oxidationsmittel, zumeist Wasserstoffperoxid, zum Aminoxid oxidiert (Schema 3.3).⁴⁰ Durch Erhitzen auf 100 °C bis 150 °C kommt es dann zu einer intramolekularen Deprotonierung des Substituenten und einer anschließenden Freisetzung eines Olefins. Diese Reaktion verläuft über einen fünfgliedrigen Übergangszustand. Das Beispiel des Dimethylisopropylamins zeigt, dass die Eliminierung stabiler oder besonders flüchtiger Olefine sinnvoll ist, um selektive Reaktionen zu erhalten. Bei verschiedenartig substituierten Aminoxiden findet sich sonst eine statistische Verteilung der Reaktionsprodukte.



Schema 3.3: Cope-Eliminierung.

Für große funktionalisierte Moleküle ist die Cope-Eliminierung wie auch die Oxidation sekundärer Amine zu unspezifisch und daher ungeeignet. Es bedarf daher selektiverer Techniken, um gezielt N–O-Systeme aufzubauen.

Eine selektivere, besonders milde Variante der Cope-Eliminierung wurde 2001 von O’Neil *et al.* vorgestellt.⁴¹ Der Gruppe gelang es, eine Reihe chiraler sekundärer Amine, zumeist Derivaten der Aminosäuren, sehr selektiv und mit guten Ausbeuten in die entsprechenden Hydroxylamine zu überführen (Schema 3.4). Dazu wurden die Amine in die β -Cyanoethyl-substituierten tertiären Amine überführt. Dies gelang durch Hydroaminierung von Acrylnitril oder nukleophile Substitution am β -Cyanoethylbromid mit dem jeweiligen Amin.⁴² Die tertiären Amine wurden anschließend isoliert und mit *m*CPBA oxidiert. Bei Wahl eines nicht-protischen Lösungsmittels konnten die Aminoxide nicht isoliert werden, sondern es wurde schon bei Raumtemperatur direkt das gewünschte Hydroxylamin erhalten.



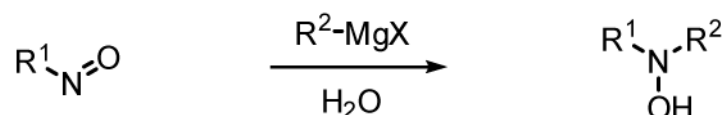
Schema 3.4: Cope-Eliminierung an β -Cyanoethylaminen.

Ein anderer Ansatz ist die direkte Einführung der Hydroxylaminfunktion durch Reaktion von Organometallreagenzien mit Nitroso-Verbindungen (Schema 3.5).⁴³ Die Umsetzung mit Kohlenstoff-Nukleophilen, wie Grignard-Reagenzien oder Alkyl- und Aryl-Lithium-Verbindungen, liefert eine Substitution am Stickstoffatom und führt nach Hydrolyse zum gewünschten Hydroxylamin. Eingeschränkt wird diese Methode durch die geringe Verfügbarkeit von Organo-

3. Kenntnisstand

Nitroso-Verbindungen. Verwendet werden fast ausschließlich das kommerziell erhältliche Nitroso-Benzol und die, aus *tert*-Butyl-Amin einfach herzustellende, *tert*-Butyl-Nitroso-Verbindung.⁴⁴

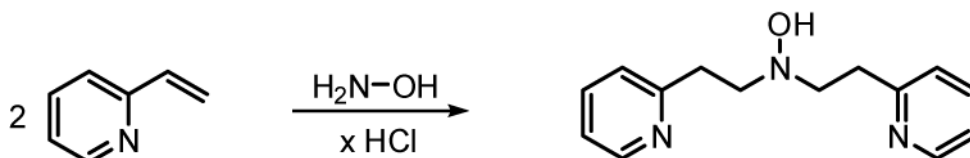
Bedeutend ist diese Methode daher zur Einführung einer Hydroxylamin-Funktionalität an größeren, organischen Gerüsten. Durch Erzeugung eines Carbanions, z. B. durch Brom-Lithium-Austausch, und Zugabe der verfügbaren Nitroso-Verbindung, kann die gewünschte Gruppe eingeführt werden.



Schema 3.5: Reduktion von Nitrosoverbindungen ($\text{R}^1 = \text{Ph}, t\text{Bu}$).

Der Aufbau symmetrisch-substituierter *N,N*-Dialkylhydroxylamine kann mit geeigneten Reaktionspartnern unter direkter Umsetzung mit freiem Hydroxylamin erfolgen. Die Reaktionen der Wahl sind dabei die Addition an Doppelbindungssysteme und die nukleophile Substitution.⁴⁵ Die Einschränkungen, denen diese Reaktionen unterliegen, unterscheiden sich dabei nicht von unsymmetrisch substituierten Systemen.

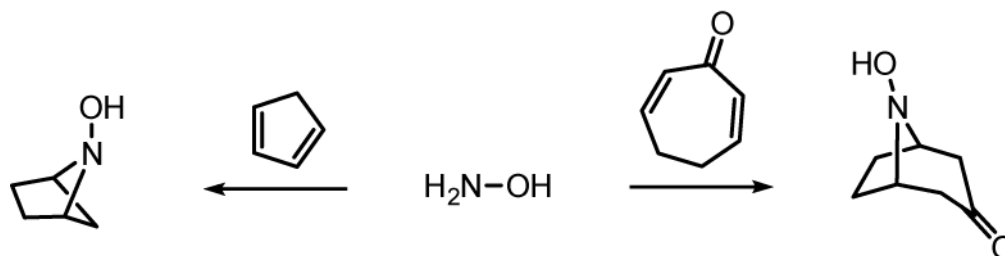
Ausgewählte symmetrische *N,N*-Dialkylhydroxylamine lassen sich sehr elegant und in sehr guten Ausbeuten herstellen. So addiert Hydroxylamin-Hydrochlorid doppelt an ein 2-Vinylpyridin unter Ausbildung des Bis(pyridyl-ethyl)-hydroxylamins (Schema 3.6).⁴⁶ Die Reaktion gelingt in Abwesenheit jeglichen Lösungsmittels und liefert ein Dialkylhydroxylamin, das als vier Elektronenpaardonor einen ausgezeichneten Komplexliganden darstellt.⁴⁷



Schema 3.6: Umsetzung von 2-Vinylpyridin.

Gleichzeitig ist das freie Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N-OH}$ auch in der Lage, an endozyklische Doppelbindungen zu addieren und bei entsprechender Geometrie die Darstellung verbrückter Heterozyklen zu ermöglichen (Schema 3.7). Dabei zeigt die Reaktion mit

Cyclohepta-2,6-dien-1-on, dass die Reaktion regiospezifisch im Sinne einer Michael-Addition abläuft.⁴⁸



Schema 3.7: Addition an endozyklische Doppelbindungen unter Bildung heterozyklischer Systeme.

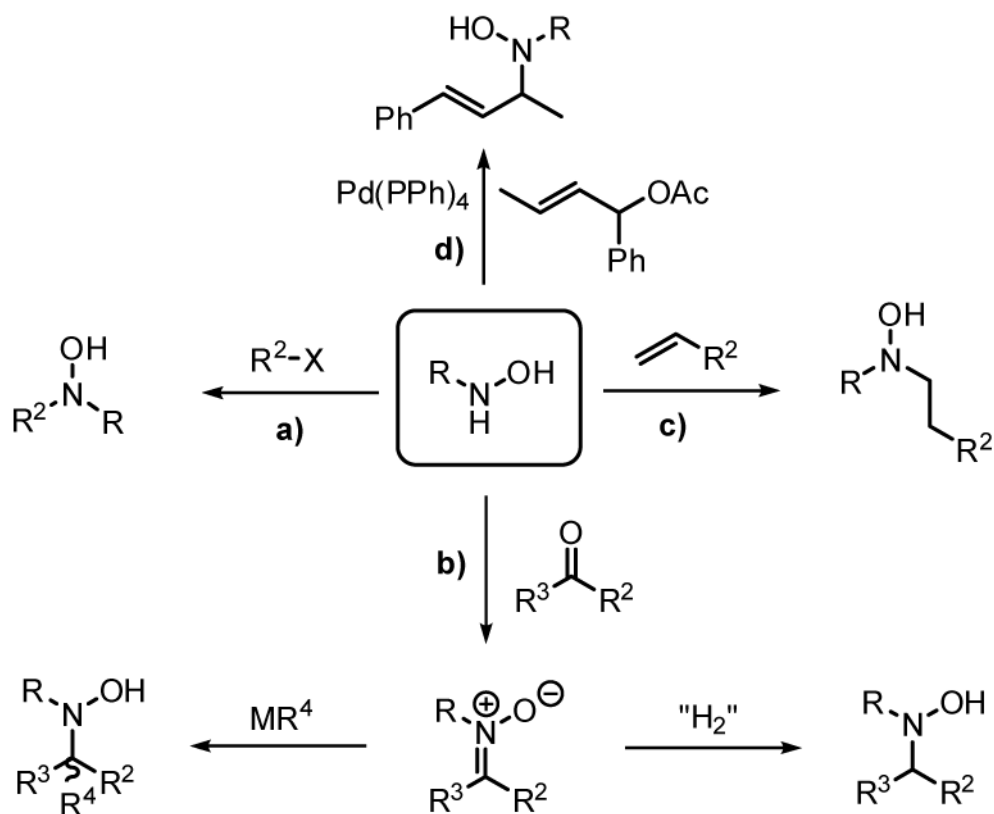
Die Vielzahl unsymmetrisch substituierter *N,N*-Dialkylhydroxylamine wird durch Alkylierung geeigneter *N*-Alkylhydroxylamine synthetisiert. Schema 3.8 gibt einen Überblick über die gängigen Syntheseprinzipien. Die Alkylierung des Hydroxylamins kann dabei durch eine nukleophile Substitution erfolgen (**a**). Geeignet sind dazu Alkylhalogenide und Sulfonsäureester. Der selektive Aufbau von Dialkylhydroxylaminen wird dabei durch die Nukleophilie des Stickstoffatoms eingeschränkt. Durch sterische Kontrolle und Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen müssen hier Mehrfachalkylierungen ausgeschlossen werden.⁴⁹

Alternativ kann die Reaktion über die Reduktion von Nitronen erfolgen (**b**). *N*-Alkylhydroxylamine reagieren mit Aldehyden und Ketonen in Kondensationsreaktionen in zufriedenstellenden Ausbeuten zu Nitronen. Diese können anschließend mit geeigneten Reduktionsmitteln zu den *N,N*-Dialkylhydroxylaminen reduziert werden. Möglich ist einerseits die Hydrierung des Nitrons mit Alkaliborhydriden,⁵⁰ Lithiumaluminiumhydrid⁵¹ oder platinkatalysiert mit Wasserstoff, andererseits können hier auch Metallalkyle verwendet werden. Hier ist die Beachtung der Stereochemie wichtig.^{52,53}

Weiterhin können die Dialkylhydroxylamine durch Hydroaminierungsreaktionen an Alkenen erhalten werden (**c**). Diese Herangehensweise ist jedoch nur für aktivierte Doppelbindungen geeignet. Die erfolgreiche Addition wird nur bei elektronenarmen Alkenen beobachtet.⁵⁴ Ausnahme bilden hier nicht aktivierte Doppelbindungen bei denen die Reaktion intramolekular verläuft und zu Sechring- und Fünfringsystemen führt.⁵⁵

Die erhöhte Nukleophilie des Stickstoffatoms, die solche Reaktionen ermöglicht, eröffnet gleichfalls die Perspektive, die *N*-Alkylhydroxylamine auch in Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen einzusetzen. So erhält man durch Reaktion mit Allylacetaten in Anwesenheit

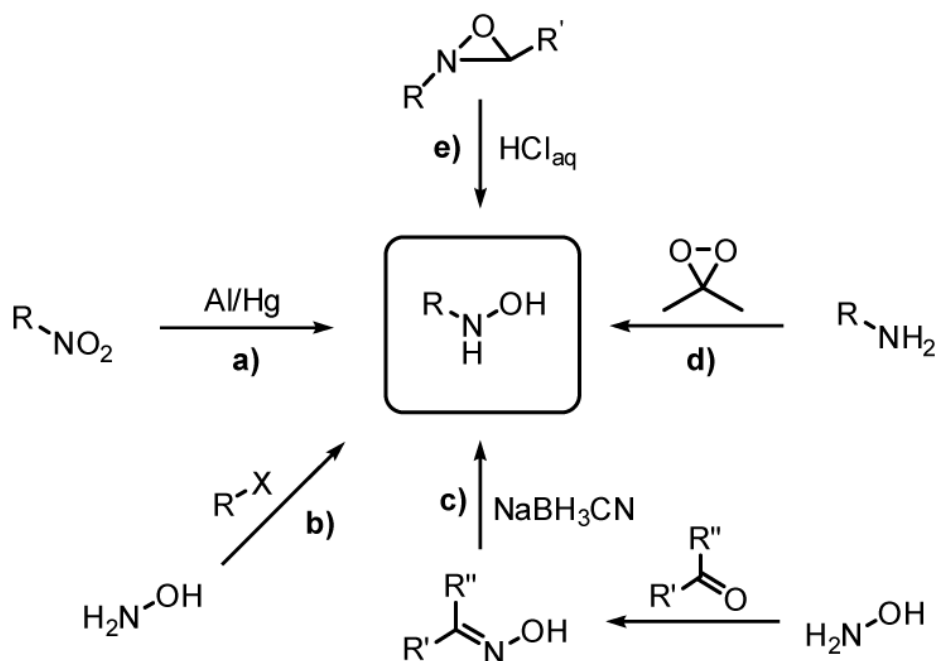
von Palladium die entsprechenden Alkyl-allyl-hydroxylamine (**d**).⁵⁶ Die Untersuchungen zur Verwendung im Rahmen der Buchwald-Hartwig-Kupplung, bei denen das Hydroxylamin an die Stelle der Amine tritt, beschränken sich zumeist auf Sauerstoff-alkylierte Systeme.



Scheme 3.8: *N,N*-Dialkylhydroxylamin-Synthese ausgehend von *N*-Alkylhydroxylaminen.

Um nun auf diesem Wege unsymmetrisch substituierter *N,N*-Dialkylhydroxylamine mit den gewünschten Eigenschaften für eine spätere Verwendung zu erhalten, muss die Synthesestrategie schon bei der Darstellung der benötigten *N*-Alkylhydroxylamine ansetzen. Schema 3.9 zeigt einige Synthesemöglichkeit, die bei verschiedenen *N*-Dialkylhydroxylaminen prinzipiell eingesetzt werden können. Einen guten Zugang zu kleinen aliphatischen *N*-Dialkylhydroxylaminen stellen dabei die Alkylnitro-Verbindungen dar. Die Reduktion der Nitro-Verbindungen kann im großen Maßstab durchgeführt werden und liefert so quantitativ große und reproduzierbare Produktmengen (**a**). Die Ausbeuten sind dabei eher moderat ($\approx 30\%$). Damit ist diese Darstellung für günstige Edukte gut geeignet. Edukte sind hier Amine wie *tert*-Butyl-Amin oder Anilin, die mit starken Oxidationsmitteln vollständig zu Nitroverbindungen oxidiert und anschließend reduziert werden können. Dabei ist wiederum die Wahl des Reduktionsmittels entscheidend. Bewährt haben sich in

diesem Zusammenhang die Verwendung von Aluminium-Amalgam oder Zinkpulver in Ammoniumchlorid-saurer Lösung.^{57,58} Gute Ergebnisse erzielten auch reduzierend-wirkende Metallsalze wie Samarium(II)-iodid oder Zinn(II)-chlorid.^{59,60}



Schema 3.9: Synthese von *N*-Alkylhydroxylaminen.

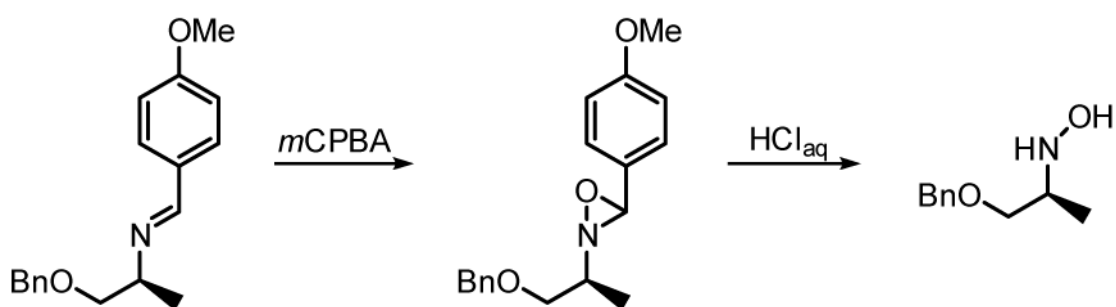
Der selektive Aufbau von *N*-Alkylhydroxylaminen durch nukleophile Substitution (**b**) ist dagegen nur stark eingeschränkt möglich. Eine sterische Kontrolle der Reaktion ist bei diesem Substitutionsmuster schwierig und nur in Kombination mit der Verwendung des Hydroxylamins in großem Überschuss möglich.⁶¹ Monoalkylierte Produkte lassen sich nur unter Verwendung der wenig reaktiven Sulfonate in der Reaktion gut isolieren. Das macht Alkyl-Triflate, die aus sekundären Alkoholen erhalten werden, zu den besten Substraten für diese Art der Transformation.⁶²

Die Darstellung kann ebenso über die Reduktion von Oximen erfolgen (**c**). Hydroxylamin reagiert mit Aldehyden oder Ketonen in Kondensationsreaktionen zu Aldoximen bzw. Ketoximen. Diese können anschließend mit geeigneten Reduktionsmitteln zu den *N*-Dialkylhydroxylaminen reduziert werden. Dabei schränkt das im Oxim verbleibende saure Proton die Wahl des Reduktionsmittels auf milde Alkaliborhydride ein.⁶³ Es gelang zudem die enzymatische Reduktion von aromatischen Nitro-Verbindungen.⁶⁴

3. Kenntnisstand

Nach Deprotonierung nimmt bei Verwendung starker Oxidationsmittel die Tendenz zur Desoxygenierung zu. Eine Alkylierung des Sauerstoffatoms erhöht daher die Optionen auf stärkere Reduktionsmittel wie Wasserstoff/Platin-Systeme⁶⁵, Trifluoressigsäure/Dimethylphenylsilan⁶⁶ oder auch Lithiumaluminiumhydrid. Ausgewählte Systeme lassen sich auch nach Acetylierung am Sauerstoffatom selektiv reduzieren, denn die selektive Entfernung einer *O*-Alkylgruppe stellt eine weitere Herausforderung dar.

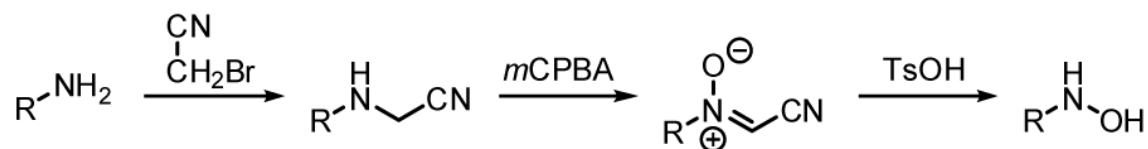
Die direkte Oxidation von primären Aminen zu Hydroxylaminen ist ein nur selten genutztes Verfahren. Ein gutes Oxidationsmittel stellt hier Dimethyldioxiran dar (**d**).⁶⁷ Die Handhabung des Oxidationsmittels und seine hohe Überoxidations-Tendenz schränken die Verwendung stark ein. Bessere Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn eine Synthese über den Umweg der Oxaziridinsysteme erfolgt und das Hydroxylamin daraus freigesetzt wird (**e**). Diese Herangehensweise ist die Methode der Wahl zur selektiven Darstellung von *N*-Alkylhydroxylaminen mit einer größtmöglichen Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen. Aminosäurederivate lassen sich so nahezu quantitativ in die analogen Hydroxylamine überführen (Schema 3.10).⁶⁸ Dazu werden die primären Amine mit aromatischen Aldehyden in Imine überführt. Diese dienen gewissermaßen als Schutzgruppen gegen Überoxidation. Aldehyd der Wahl ist der *para*-Anisaldehyd. Die Oxidation mit *m*CPBA oder Oxone® liefert fast quantitativ Oxaziridine. Diese sind rein formal Hydroxylamin-geschützte Carbonylfunktionen und lassen sich unter geeigneten Bedingungen in das Hydroxylamin und den Aldehyden hydrolysieren. Im günstigsten Fall gelingt dies durch Verwendung von wässriger Salzsäure.



Schema 3.10: Oxidation von Iminen und Öffnung des Oxaziridins.

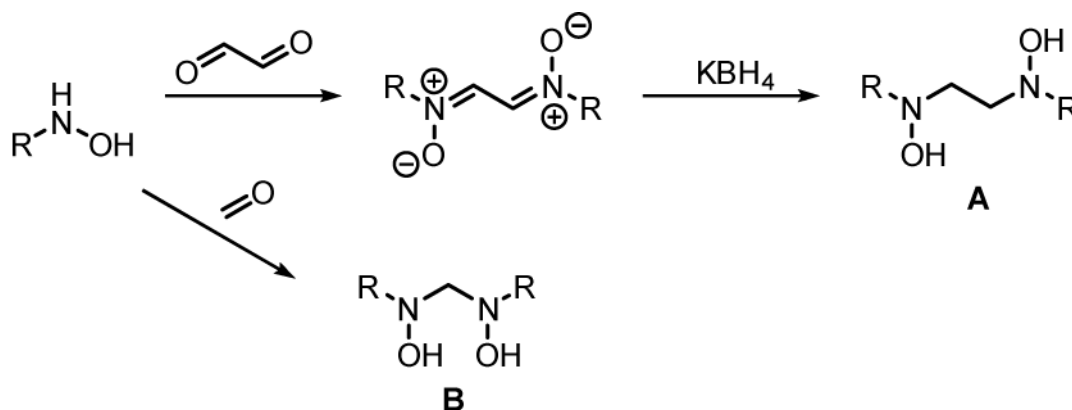
Eine Modifikation dieser Vorgehensweise ist die Einführung einer Schutzgruppe in das Amin unter Verwendung von Bromacetonitril (Schema 3.11).⁶⁹ Diese Methode bietet bei Umsetzungen großer Chargen präparative Vorteile. Nach der Umsetzung erhält man ein Acetonitril substituiertes Amin, das sich durch Reaktion mit zwei Äquivalenten des Oxidationsmittels zum Nitron oxidieren

lässt. Die von Smith *et al.* 2009 publizierte, optimierte Route liefert durch einfache Umsetzung des Nitrons mit *para*-Toluolsulfonsäure die Sulfonsäuresalze der angestrebten, chiralen Alkylhydroxylamine.⁷⁰



Schema 3.11: Aminoxidation unter Verwendung von Bromacetonitril und anschließender Umsetzung des Nitrons mit *para*-Toluolsulfonsäure (TsOH).

Wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit sind *N,N*-Dialkylhydroxylamine mit funktionalisierten Substituenten. Die Verknüpfung von zwei Dialkylhydroxylamin-Funktionalitäten über ihr organisches Rückgrat und die damit einhergehende Fixierung der beiden Gruppen in räumlicher Nähe sind zur Verwendung des Systems als Elektronenpaardonoren ein eleganter Ansatz. Bekannte, bereits synthetisierte Vertreter dieser Substanzklasse aus der Koordinations- und Komplexchemie der Gruppen 4 und 13 sind die Ethylen- und Methylen-verbrückten Bishydroxylamine (Schema 3.12).



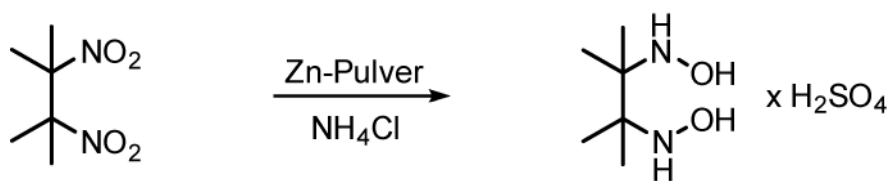
Schema 3.12: Darstellung von Ethylen- (**A**: R = Me, *t*Bu, Ph) und Methylen-verbrückten (**B**: R = Me) Bishydroxylaminen.

3. Kenntnisstand

Die aminalartigen *N,N'*-Dihydroxylamine **B** sind durch Reaktion von Formaldehyd mit zwei Äquivalenten des freien *N*-Alkylhydroxylamins zugänglich.⁷¹ Das Produkt liegt im Gleichgewicht mit dem Formaldehyd-Nitron und dem freien *N*-Alkylhydroxylamin vor.⁷²

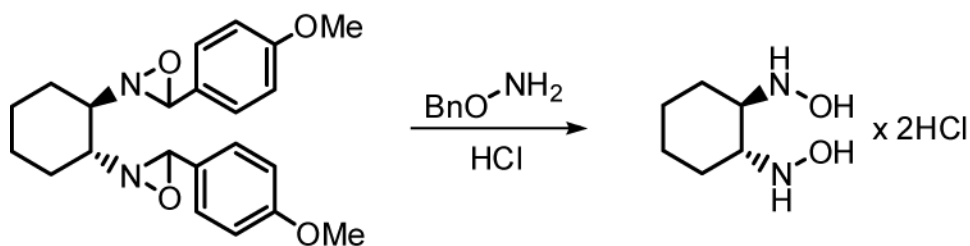
Ein solches Gleichgewicht zeigen die ethylenverbrückten Systeme **A** nicht. Sie werden durch Kondensationsreaktion von *N*-Alkylhydroxylaminen mit Glyoxal und anschließender Reduktion mit Kaliumborhydrid erhalten.^{73,74}

Literatur-bekannt sind zwei weitere Vertreter der Seitenketten-verbrückten Bishydroxylamin-Systeme, die über ethylenverbrückte Monoalkylhydroxylamin-Funktionalitäten verfügen. Das 2,3-Bishydroxylamino-2,3-dimethylbutan erhält man in Form seiner Sulfatsalze durch einfache Reduktion des entsprechenden Dinitrobutans mit Zinkpulver (Schema 3.13).⁷⁵ Dieses System findet Verwendung zur Synthese von verschiedenen Imidazolderivaten, insbesondere nach Umsetzung mit aromatischen Carbaldehyden als Vorstufe für stabile Nitronyl-Nitroxid-Radikale.⁷⁶



Schema 3.13: Reduktion von 2,3-Dimethyl-2,3-dinitro-butan mit Zinkpulver.

Zweiter bekannter Vertreter ist das 1,2-Bishydroxylamino-cyclohexan. Es findet ebenso Verwendung bei Synthesen persistenter Nitroxide unterschiedlich substituierter Heterozyklen wie Imidazolen und Triazolen.⁷⁷ Nach Yamamoto *et al.* gelingt die Synthese über die Oxidation der Imine der verschiedenen Isomere des 1,2-Diaminocyclohexans mit Oxone® und anschließender Freisetzung aus dem Dioxaziridin mit *O*-Benzylhydroxylamin-Hydrochlorid (Schema 3.14).⁷⁸



Schema 3.14: Freisetzung des 1,2-Bishydroxylamino-cyclohexan-Hydrochlorids.

2. Dialkylhydroxylamine als anionische Liganden der Übergangsmetalle der Gruppen 4, 5 und der Seltenen Erden

N,N-Dialkylhydroxylamine lassen sich durch Deprotonierung des Sauerstoffatoms in anionische Verbindungen überführen, die potente Komplexliganden darstellen. Generell sind solche Systeme dann als Hydroxylaminato- κ -*O*-Verbindungen zu bezeichnen, auch wenn die deprotonierte Verbindung rein formal keine Hydroxy-Funktion mehr trägt. Oftmals ist im Rahmen der Verwendung als anionischer Komplexligand die synonyme Verwendung Hydroxylaminato- oder auch, durch den gegebenen Bezug, Hydroxylamin-Ligand gebräuchlich.

Die gezielte Einführung von Hydroxylaminen als anionische Komplexliganden erfolgt zumeist klassisch und daher analog vergleichbarer, protischer Liganden: Einerseits ist hier die Transmetallierung nach Deprotonierung des Hydroxylamins mit Alkyl- oder Hydridverbindungen der Alkalimetalle von Bedeutung. Andererseits kann die Einführung als direkte Synthese unter Verwendung geeigneter Gruppen am Metallatom, die in der Lage sind das Hydroxylamin zu deprotonieren, erfolgen. Von geringer Bedeutung ist die Synthese von Hydroxylaminato-Komplexen durch Insertion von elementarem Sauerstoff in Metall-Stickstoff-Bindungen, da diese Reaktionen eher unspezifisch verlaufen und sich schlecht steuern lassen.⁷⁹

Charakteristisches Strukturmerkmal bei den Hydroxylaminato-Komplexen der Lewis-aciden frühen Übergangsmetalle ist, soweit sterisch möglich, die Ausbildung eines Metall-Sauerstoff-Stickstoff-Dreirings. Beispiele für direkte Synthesen sind die homoleptischen Komplexe der Gruppe 4 (**A**) (Abb. 3.1).

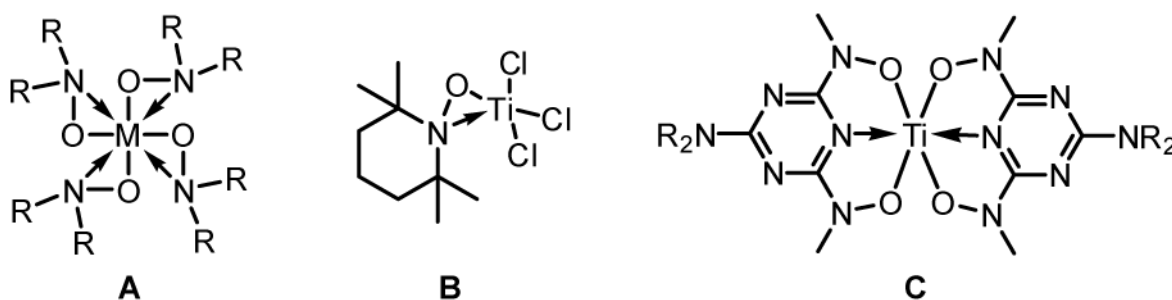


Abb. 3.1: Hydroxylaminato-Komplexe der Gruppe 4, insbesondere die des Titans.

A: R = Me - M = Ti, Zr Hf; R = Et - M = Ti, Zr.

Durch Reaktion der Metallalkoxide⁸⁰ oder Metallamide⁸¹ mit Ethyl- oder Methyl-substituierten Dialkylhydroxylaminen konnten alle Substituenten durch Hydroxylamine ersetzt werden. Es wurden, unter Ausbildung von vier Dreiringen, Komplexe mit achtfach-koordiniertem Zentralatom erhalten.

Hydroxylaminato-Titan(IV)-Komplexe konnten auch in Synthesen mittels Redoxreaktionen von Ti(III)-Spezies mit TEMPO-Radikalen (**B**)⁸² oder *in situ*-Reduktionen von Nitronen erhalten werden.⁸³ Die homoleptischen Triazin-Komplexe (**C**) sind durch Reaktion von Titanalkoxiden mit der Triazin-Ligandenvorstufe zugänglich.⁸⁴ Das Zentralatom ist hier sechsfach-koordiniert. Durch Konjugation der Hydroxylamin-Stickstoffatome mit dem Sechsring liegt eine *end-on*-Koordination vor. Homoleptische Hydroxylaminato-Komplexe sind durch die koordinative Absättigung des Metallatoms vergleichsweise unempfindlich gegenüber Luft und Wasser und daher Kandidaten für medizinische Anwendungen.

Ein weiteres Feld großen Potentials sind zudem die Halbsandwichkomplexe der Gruppe 4. Verschiedene Titan-Komplexe sind Literatur-bekannt (Abb. 3.2). Von großem Interesse ist hier die Stabilisierung reaktiver Spezies bei katalysierten Reaktionen durch Anwesenheit eines flexiblen Elektronenpaardonors in Form des Hydroxylamins.

Erstes System dieser Art war ein von Leigh *et al.* durch Transmetallierung erhaltener Dimethylhydroxylaminato-Komplex (**B**).⁸⁵ Ebenso war die Einführung eines TEMPO-Anions über eine Redoxreaktion erfolgreich (**A**).⁸² Der Komplex zeigt durch sterische Wechselwirkungen einen *end-on*-koordinierten Hydroxylaminato-Liganden. Die Gruppe um Waymouth erweiterte die Reihe der Komplexe. Sie synthetisierten das Methyl-*tert*-Butyl-Hydroxylamin-System (**C**) durch Reaktion des Cp*TiMe₃-Komplexes mit der *tert*-Butyl-Nitroso-Verbindung. Ebenso konnten symmetrisch substituierte Hydroxylamine am Titanatom koordiniert werden (**D**) in dem der Cp*TiMe₃-Komplex mit freiem Dialkylhydroxylamin umgesetzt wurde.⁸⁶ Die erhaltenen Komplexe wurden anschließend auf ihre Verwendbarkeit bei Polymerisationsreaktionen untersucht.⁸⁷

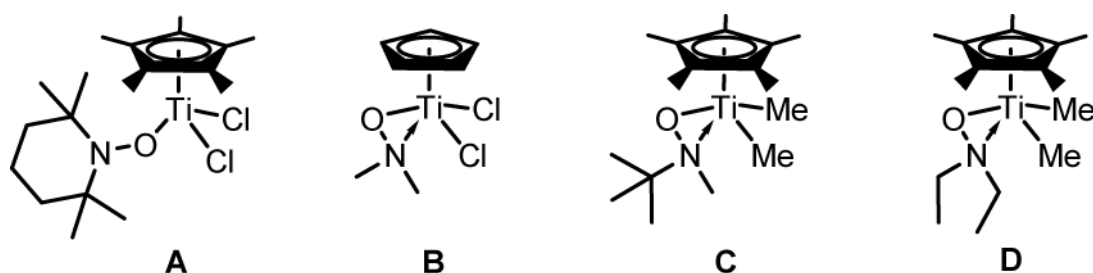


Abb. 3.2: Halbsandwich-Hydroxylaminato-Komplexe des Titans.

In diesem Zusammenhang wurden eine Reihe von Insertionsreaktionen bei Alkyl-Zirkonocen-Komplexen beschrieben und die Produkte auf ihre Struktur motive und die Reaktivität untersucht. Die Insertion von Nitroso-alkanen und -arenen in die Zirkonium-Kohlenstoff-Bindung macht eine Reihe von Hydroxylamino-Komplexen des Zirkoniums zugänglich (Abb. 3.3). Dimethylzirkonocen bildet durch Reaktion mit einem Äquivalent Nitrosobenzol den Hydroxylamino-Komplex **B**, der den typischen Dreiring zeigt.⁸⁸ Eine Insertion von zwei Äquivalenten Nitroso-Methylpropan ($t\text{Bu-N=O}$) in ein η^4 -Butadienzirkonocen liefert den Komplex **C** mit zentralem, neungliedrigem Metalla-Heterozyklus.⁸⁹ Eine Koordination an das Metall durch die Stickstoffatome konnte hier nicht beobachtet werden. Auf ähnliche Weise erhält man durch Insertion der Nitroso-Verbindungen $t\text{Bu-N=O}$ bzw. Ph-N=O in entsprechenden Vorstufen die Komplexe **A**⁹⁰ und **D**⁹¹. Die Größe des ausgebildeten Heterozyklus entscheidet hierbei über die Beteiligung des Stickstoffatoms an der Koordination.

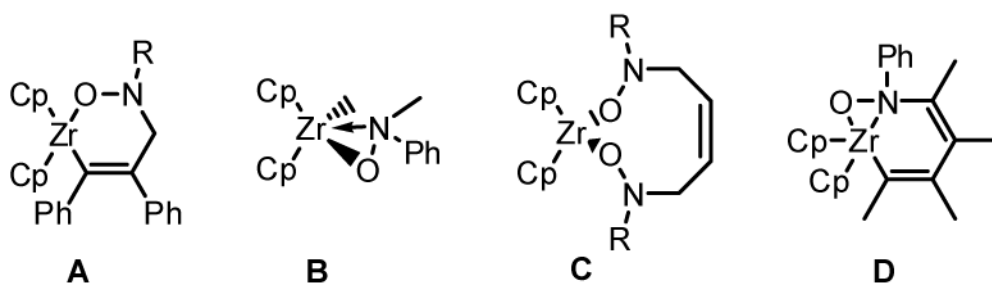


Abb. 3.3: Hydroxylamino-Komplexe des Zirkoniums durch N=O-Insertion. R = $t\text{Bu}$.

Die Arbeitsgruppe um Mittel verwendete Methyl- und Ethylen-verbrückte Bishydroxylamine, um Hydroxylamino-Komplexe der Gruppe 4 darzustellen (Abb. 3.4).⁹² Reaktionen der Bishydroxylamine mit den Dimethylamiden der Gruppe 4 Metalle lieferten homoleptische Komplexe (**A**). Analog zu den Umsetzungen der einfachen Dialkylhydroxylamine wurden, unter Ausbildung von vier Dreiringen, Komplexe mit achtfach-koordiniertem Zentralatom erhalten.

Präparativ von größerem Interesse sind die synthetisierten Halbsandwich-Komplexe mit Bishydroxylamino-Liganden.⁹³ Umsetzungen der Bishydroxylamine mit den Pentamethylcyclopentadienyl-Metallchloriden in Anwesenheit von Methylolithium führten zu Komplexen des Typs **B** bzw. **C**. Das Bishydroxylamin koordiniert hier in Form eines tetradentaten Liganden unter Ausbildung von zwei Dreiringsystemen. Die Hydroxylamino-Titan-Komplexe konnten zur Polymerisation von Ethen eingesetzt werden.

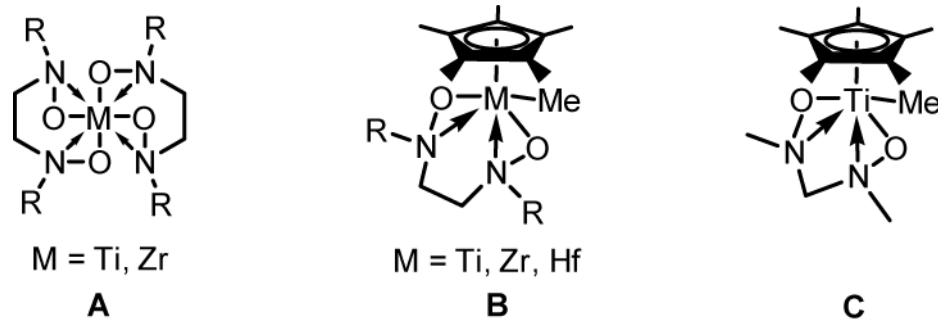


Abb. 3.4: Bishydroxylaminate-Komplexe der Gruppe 4. R = Me, Ph.

Bei den Komplexen der Gruppe 5 sind die Hydroxylaminate-Vanadium-Verbindungen in der bioanorganischen Chemie von Interesse. Da Vanadium ein wichtiges Spurenelement ist, wecken seine hydrolysestabilen Komplexe in den Oxidationsstufen IV und V großes Interesse in Bezug auf ihre biologische und pharmakologische Aktivität. In der Natur kommt Vanadium, angereichert in Pilzen, in Form eines homoleptischen Hydroxylaminate-Komplexes vor. Diese Verbindung wird als Amavadin (**A**) bezeichnet (Abb. 3.5).⁹⁴ Der chirale Chelat-Ligand ist ein Carboxyl-funktionalisiertes Hydroxylamin und zeigt eine hohe Vanadium-Affinität und -Selektivität. Ausgehend von diesem natürlich-vorkommenden System wurden, mit Blick auf medizinische Anwendungen, weitere Hydroxylaminate-Komplexe des Vanadiums synthetisiert und auf ihre Eigenschaften im wässrigen Medium untersucht.

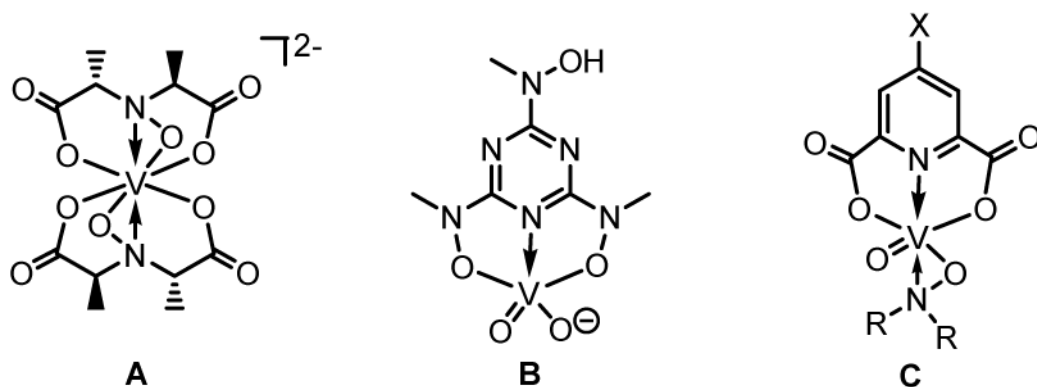


Abb. 3.5: Hydroxylaminate-Komplexe des Vanadiums. C: X = H, Cl, NH₂, NO₂; R = Me, Et.

Einer dieser Vertreter ist das Triazin-basierte System **B**.⁹⁵ Es wurde ein wasserstabiler Komplex mit fünffach-koordiniertem Zentralatom erhalten. Durch die elektronische Situation des

Sehrings liegen *end-on*-koordinierte N–O-Funktionen vor. Als weitere potentielle Wirkstoff-(Modell-)systeme wurden Dipicolinat-Komplexe von Vanadium(V) synthetisiert und mit Dialkylhydroxylaminen substituiert (C).⁹⁶ Es wurden Komplexe mit *side-on*-koordinierten N–O-Funktionalitäten erhalten. Die Einführung des Hydroxylaminato-Liganden führte dabei in den durchgeführten Hydrolyse-Untersuchungen zu einer größeren Dipicolinat-Vanadium-Komplex Stabilität bei hohen pH-Werten.

Hydroxylaminato-Komplexe der schweren Homologen Niob und Tantal in der Oxidationsstufe V sind dagegen wenig untersucht. Bekannte Strukturen beschränken sich auf Systeme, die durch Reaktion der Penta(dimethylamido)metall-Verbindungen mit Sauerstoff erhalten wurden (Abb. 3.6). Dadurch konnten Komplexe mit ein (A) oder zwei (B) Hydroxylaminato-Liganden isoliert und charakterisiert werden.⁹⁷ Auch Tantal(V)-Amido-Silyl-Komplexe sind in der Lage Sauerstoff zu insertieren. Es kommt zur Bildung eines Hydroxylaminato-Siloxan-substituierten Systems (C).⁹⁸

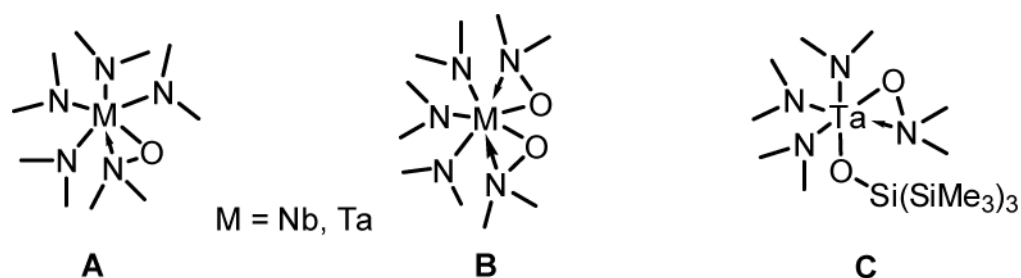


Abb. 3.6: Hydroxylaminato-Komplexe des Niobs und Tantals.

Im Jahre 2001 berichteten Evans *et al.* erstmals von einem Hydroxylaminato-Komplex des Samariums (Abb. 3.7). Die unerwartete Bildung erfolgte durch Umsetzung von Tris(pentamethylcyclopentadienyl)samarium mit dem TEMPO-Radikal.⁹⁹ Unter Oxidation des Cp*-Liganden wird der anionische Hydroxylaminato-Ligand erhalten. Im zweikernigen Komplex liegen endständige Liganden und *side-on*-koordinierte Hydroxylamine vor. Für Selten-Erd-Metall-Komplexe typisch ist die Verbrückung über ein Sauerstoffatom.

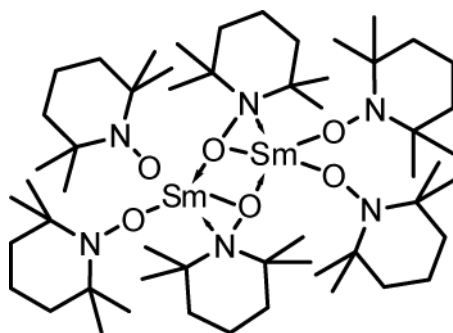


Abb. 3.7: Erster Hydroxylaminato-Komplex des Samariums.

Darauf aufbauend wurde von Mitzel *et al.* die gezielte Synthese und systematische Untersuchung der Hydroxylamine zur Absättigung der Koordinationssphäre der Seltenen-Erden durchgeführt.¹⁰⁰ Die Umsetzung einfacher Dialkylhydroxylamine mit Cyclopentadienyl-Verbindungen der Seltenen-Erden führte unter Cyclopentadien-Freisetzung zu verschiedenartigen Hydroxylaminato-Komplexen der Seltenen-Erden (Abb. 3.8).¹⁰¹ Ebenso wurde die Salzeliminierung bei der Reaktion von Kaliumsalzen der Hydroxylamine mit wasserfreien Selten-Erd-Chloriden zur Darstellung verwendet.¹⁰² Die Cyclopentadienyl-Systeme aggregieren in Komplexen mit verschiedenen, einfachen Dialkylhydroxylaminen in Strukturmotiven unterschiedlicher Stöchiometrie (**A** und **B**). Gemeinsam ist hier das Vorliegen dimerer Aggregate mit verbrückendem Sauerstoffatom. Die Verwendung von Bishydroxylaminen lieferte die gezeigten trinukleare Metallkomplexe **C**.

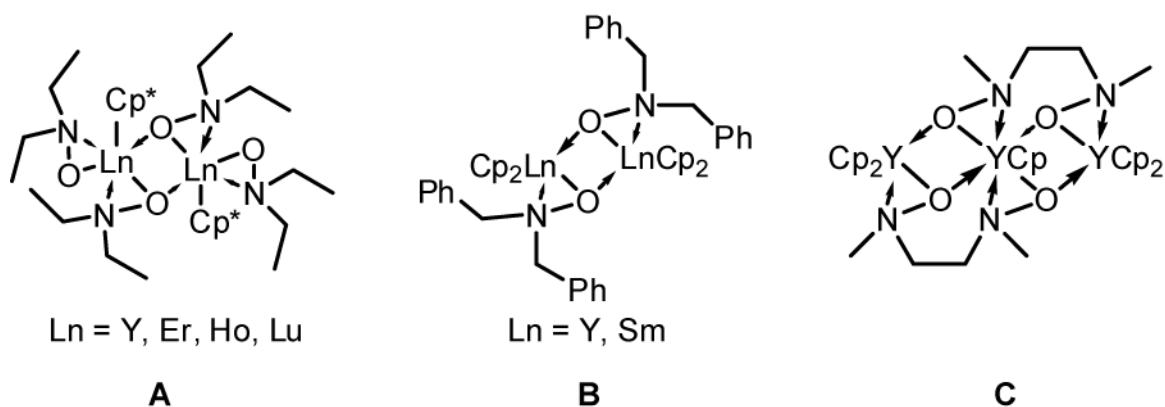


Abb. 3.8: Hydroxylaminato-Komplexe verschiedener Selten-Erd-Metallatome.

Hier wurden anschließend Hydroxylamine mit Donor-funktionalisierten Substituenten untersucht, um mononukleare Komplexe zugänglich zu machen und durch einen Chelat-Liganden

die Aggregation zu verhindern. Im Zentrum der Untersuchungen stand dabei ein Pyridyl-substituiertes Dialkylhydroxylamin mit zwei Stickstoffdonoratomen in den Substituenten (Abb. 3.9).¹⁰³ Erste Umsetzungen des Hydroxylamins mit Amido-Yttrium-Verbindungen lieferten den monomeren Komplex **A**. Ausgehend von den Tris(cyclopentadienyl)-Selten-Erd-Verbindungen konnten anhand der Variation des eingesetzten Selten-Erd-Metalls, was einer Veränderung des Ionenradius entspricht, Metallkomplexe mit drei verschiedenen Strukturmotiven erhalten werden. Verwendung der kleinen Selten-Erd-Metalle führte zum monomeren Strukturmotiv **B** unter Teilnahme eines Pyridin-Stickstoffatoms an der Koordination. Größere Selten-Erd-Kationen (ab Neodym) führten zu dimeren Strukturen. Das große Lanthan zeigt den Komplex **C** mit einer Koordinationszahl von 10.

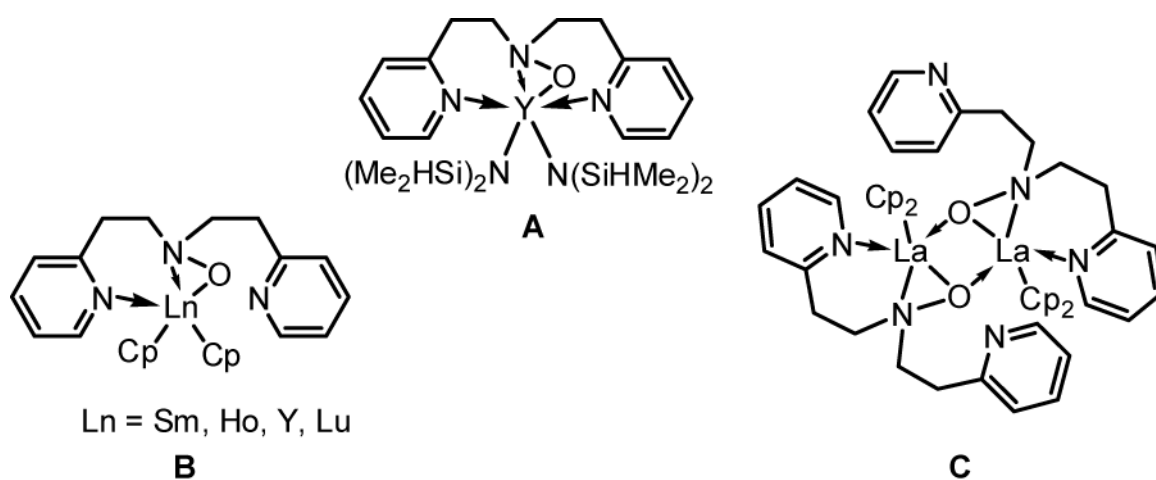


Abb. 3.9: Übersicht über verschiedene Struktur motive von Selten-Erd-Metall-Komplexen des *N,N*-Bis(2-[pyrid-2-yl]-ethyl)hydroxylamins.

3. Cyclohexandiamin als Basis für chirale Systeme und deren Verwendung

Wie Eingangs bereits erwähnt bieten Schiff-Base-Systeme den direkten Zugang zu 1,2-Diaminocyclohexan-basierten Liganden. Diese sind durch Reaktionen mit verschiedensten Aldehyden in guten Ausbeuten darstellbar und können als chirale Analoga der Liganden des Salen-Typs eine Klasse interessanter und vielseitig verwendbarer Elektronenpaar-Donorsysteme bilden (Abb. 3.10).⁴ Eine Vielzahl von Komplexen derartiger Liganden (**A**) mit Übergangsmetallen wie Mangan, Chrom, Eisen, Ruthenium, Cobalt, Vanadium oder Titan stellen effiziente Katalysatoren für die selektive Oxidation verschiedener organischer Substrate dar. Archetyp und populärstes Beispiel dieser Klasse ist das von Jacobsen *et al.* erstmals verwendete Ligandensystem mit *tert*-Butyl-substituiertem Aromaten. Komplexe dieser Schiff-Base mit Mn(III) stellen in der Jacobsen-Epoxidierung den Katalysator dar (**B**).¹⁰⁴ Diese Reaktion ermöglicht die enantioselektive Alken-Epoxidierung und ist bei mehrfach substituierten und nicht aktivierten Systemen anwendbar. Die *tert*-Butyl-Gruppen am Aromaten erhöhen einerseits den sterischen Anspruch des Liganden und verhindern andererseits eine mögliche Oxidation des Aromaten durch das typischerweise verwendete Oxidationsmittel Natriumhypochlorid.

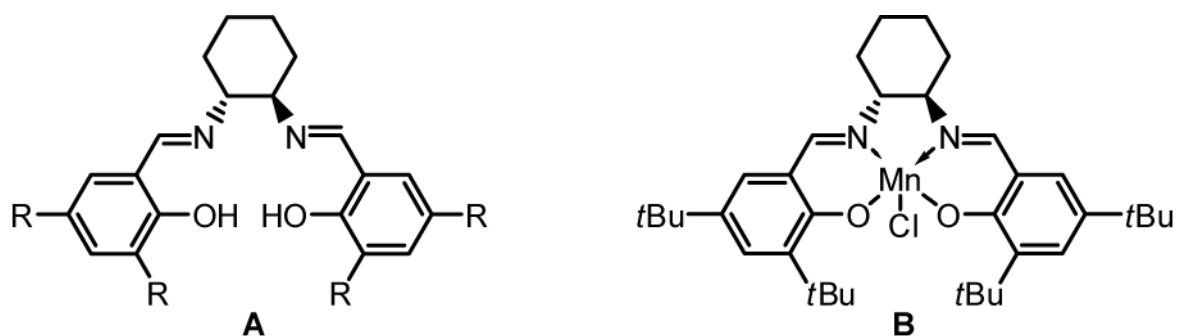


Abb. 3.10: 1,2-Diaminocyclohexan-basierte Salen-Typ-Liganden (**A**). **B** zeigt den Mn(III)-Komplex wie er bei der Jacobsen-Epoxidierung eingesetzt wird.

Als weitere untersuchte Anwendungsfelder des Ligandentyps **A** sind einerseits enantioselektive Reduktionen von Aldehyden mit *in situ*-erzeugten Titanalkoxid-Komplexen¹⁰⁵ und andererseits stereoselektive Ringöffnungen an verschiedenen Oxiranen oder Lactonen mit Komplexen des Chroms¹⁰⁶, Cobalts¹⁰⁷ und Aluminiums¹⁰⁸ zu nennen.

Neben den Schiff-Basen-Systemen sind mittels unterschiedlicher, chemischer Modifikationen eine Reihe weitere interessanter Liganden auf Cyclohexan-Basis zugänglich. Durch Umsetzungen von enantiomerenreinem 1,2-Cyclohexandiamin mit 2-Diphenylphosphinobenzoesäure führten Trost *et al.* einen neuen Typ von chiralen, tetradentaten Ligandensystemen mit zwei Stickstoff- und zwei Phosphordonoratomen für die Übergangsmetall-vermittelte allylische Alkylierung ein (Abb. 3.11).¹⁰⁹ Komplexe mit Palladium sind in der Lage, geeignete allylische Substrate mit ausgezeichneter Selektivität mit den gewünschten Nucleophilen umzusetzen.¹¹⁰ Als Nucleophile eingesetzt werden hierbei Enolate, Enamine, Alkohole oder Amine. Der Ligand und einige Derivate sind heute als wertvolle Werkzeuge der organischen Synthese kommerziell erhältlich.

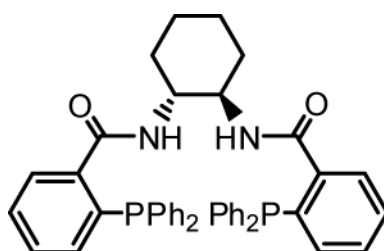


Abb. 3.11: Ligand für die asymmetrische Allyl-Alkylierung nach Trost.

Kol und seine Mitarbeiter beschäftigten sich mit der isospezifischen Polymerisation von Alkenen und der Verwendung von Salanen.¹¹¹ Dazu wurden auch chirale Salan-Liganden am Cyclohexandiamingerüst aufgebaut (Abb. 3.12). Die Liganden wurden mit Tetrabenzylzirkonium zu den Dibenzylzirkonium-Komplexen umgesetzt und in Polymerisationsexperimenten mit verschiedenen Alkenen eingesetzt.¹¹²

Untersucht wurden zudem Titan-Komplexe der Ligandensysteme und ihre Verwendung als Katalysatoren in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Carbonylsysteme.¹¹³

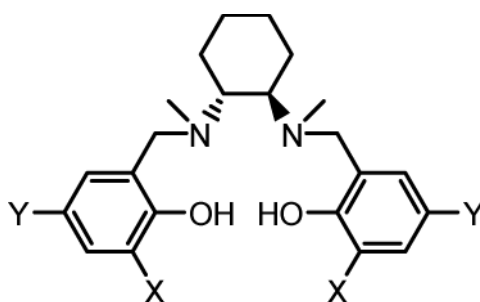


Abb. 3.12: Chirale Salan-Liganden. X, Y = Cl, Br, tBu; X = 1-Adamantyl & Y = Me, tBu; X = Me & Y = H.

Kobayashi *et al.* synthetisierten Trifluormethansulfonyl-substituierte Cyclohexandiamine (**A**, $R = CF_3$) und setzten diese erfolgreich in Alkylierungsreaktionen an Aldehyden ein (Abb. 3.13). Dazu wurde der Ligand, in katalytischen Mengen (0.04 Äq.) eingesetzt, mit Titantriisopropoxid umgesetzt und als Alkylspezies wurde Diethylzink zugegeben. Die postulierten bimetallicen Komplexe am Bis(trifluormethansulfonyl)-cyclohexandiamin waren in der Lage enantioselektiv aromatische Aldehyde zu alkylieren.¹¹⁴ Mit den analogen Phenylsulfonyl-substituierten Cyclohexandiaminen (**A**, $R = Ph$) konnten Kobayashi *et al.* zudem erstmals eine enantioselektive und katalytische Version der Simmons-Smith-Cyclopropanierung von Allyl-Alkoholen mit Diiodmethan und Diethylzink zeigen.¹¹⁵

Durch Elektroreduktion von Diaryl-Diiminen an einer Bleikathode konnten Shono *et al.* verschiedene 2,3-Diarylpiperazine (**B**) synthetisieren und diese als effiziente, stereoselektive Katalysatoren bei der nukleophilen Addition von Diethylzink an Aldehyde verwenden.¹¹⁶ Weitere Versuche zu diesen Reaktionen wurden von Shi und Sui mit Systemen aus Titan-tetraisopropoxid und Phosphoramiden (**C**) durchgeführt.¹¹⁷

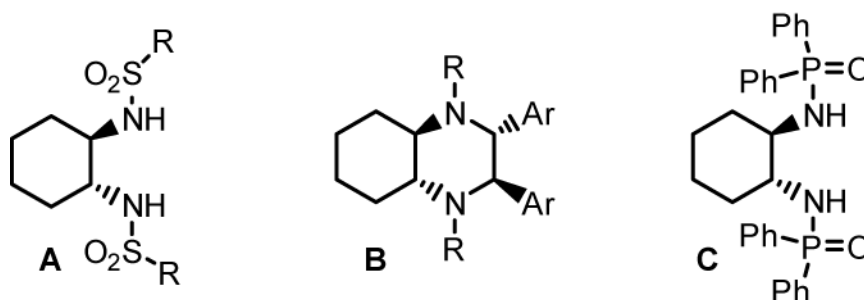


Abb. 3.13: Sulfonyl- (**A**) und Phosphoryl-substituierte (**C**) Cyclohexandiamine, Piperazin-Derivate (**B**).

A: $R = CF_3, Ph$; **B:** $R = H, Bn$.

N,N'-Dialkylcyclohexan-1,2-diamine können durch Reaktion mit entsprechenden Organophosphonsäuredichloriden zu zyklischen Organophosphonsäurediamiden umgesetzt werden (Abb. 3.14). Diese können in α -Phosphoryl-Carbanionen überführt und stereoselektiv mit verschiedenen Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden. Die erste Reaktion einer asymmetrischen Olefinierung mit einem solchen zyklischen Organophosphonsäureamid (**A**, $R = Me, Ph, Vinyl$), analog einer Wittig-Reaktion, wurde 1984 publiziert.¹¹⁸ Nach Deprotonierung in α -Position kann das System mit der Carbonyl-Verbindung umgesetzt und das Olefin anschließend freigesetzt werden.

Der Aufbau von Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen ist mit Phosphonsäureamid **B** möglich. Nach Deprotonierung des Phosphonamids erfolgt die Reaktion mit Aldehyden unter enantiofacialer Diskriminierung.¹¹⁹

Trägt das Phosphoratom einen Chlormethyl-Substituenten (**C**), so konnten die nach Deprotonierung erhaltenen carbenoiden α -Phosphoryl-Carbanion zur asymmetrischen Cyclopropanierung verschiedener ungesättigter Ester eingesetzt werden.¹²⁰ Ebenso konnten durch stereoselektive Addition an Imine Aziridine erhalten und weiter umgesetzt werden.¹²¹

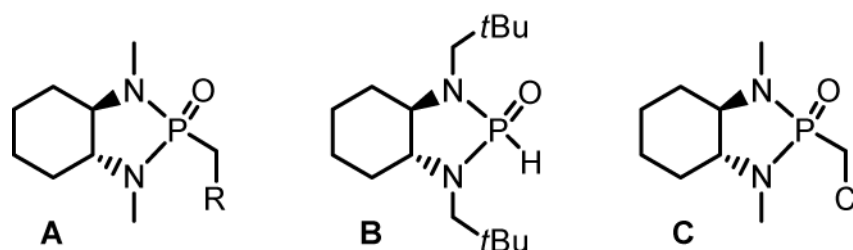


Abb. 3.14: Phosphonsäureamide für stereoselektive Reaktionen.

Alkylierte 1,2-Diaminocyclohexane können ebenso interessante Elektronenpaardonoren darstellen (Abb. 3.15). Das Tetramethylcyclohexandiamin (TMCD, **A**) kann bei Lithierungsreaktionen eine chirale Alternative zum häufig verwendeten TMEDA sein. Die Kombination von Diamin-Donoren und Organolithium-Verbindung stellt besonders potente Deprotonierungs- und Lithierungsreagenzien dar.¹²² Eine höhere Aggregation der Organolithiumreagenzien wird so verhindert. *tert*-Butyllithium bildet mit TMCD bei tiefen Temperaturen monomere Addukte, bei Raumtemperatur erfolgt Deprotonierung.¹²³

Das TMCD konnte zudem bei der asymmetrischen Dihydroxylierung von Olefinen mit Osmiumtetroxid erfolgreich eingesetzt werden.¹²⁴ Das *N,N'*-Dialkyl-System **B** zeigte dabei in Untersuchungen einer breiten Auswahl von Olefinen die besten Fähigkeiten zur asymmetrischen Induktion und lieferte weitere Erkenntnisse zum Mechanismus.¹²⁵

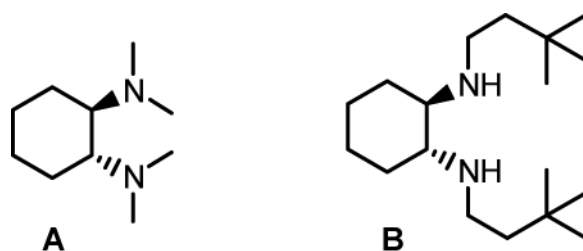
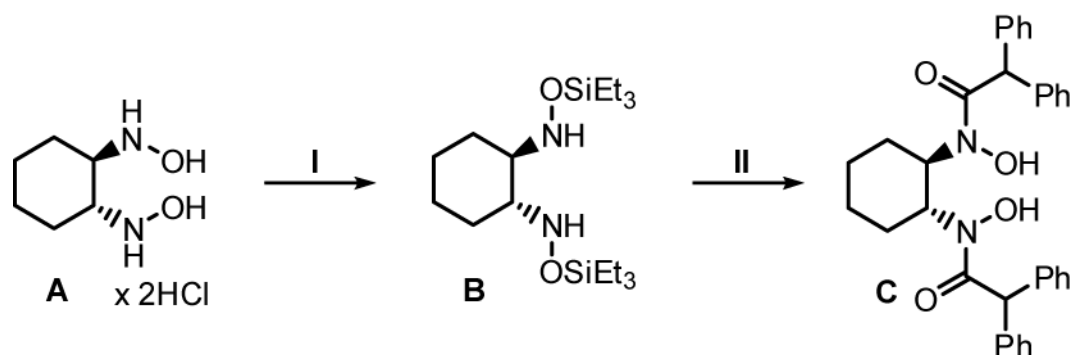


Abb. 3.15: Alkylierte Diaminocyclohexane.

Yamamoto *et al.* publizierten 2005 erstmals eine Synthese von Hydroxamsäuren am Cyclohexangerüst (Schema 3.15).⁷⁸ Dazu oxidierten sie enantiomerenreines 1,2-Diaminocyclohexan zum Hydroxylamin **A**. Das Bishydroxylamin wurde an den beiden Sauerstoffatomen mit einer Silyl-Schutzgruppe versehen (**I**) und konnte dann mit dem entsprechenden Carbonsäurechlorid zur Bishydroxamsäure **C** umgesetzt werden. Mittels Variation des bei der Reaktion **II** eingesetzten Säurechlorides konnten zwei weitere, sterisch modifizierte Hydroxamsäuren erhalten werden. Von diesen drei Bishydroxamsäuren sind jeweils beide Enantiomere kommerziell erhältlich. Verwendung finden diese Systeme als Liganden bei asymmetrischen Epoxidierungen von Allyl- und Homoallyl-Alkoholen an Vanadiumkomplexen.¹²⁶ Dazu wird der freie Ligand mit Vanadium(V)oxytriisopropoxid umgesetzt und der erhaltene Komplex in Epoxidierungsreaktion analog der Sharpless-Methode eingesetzt.

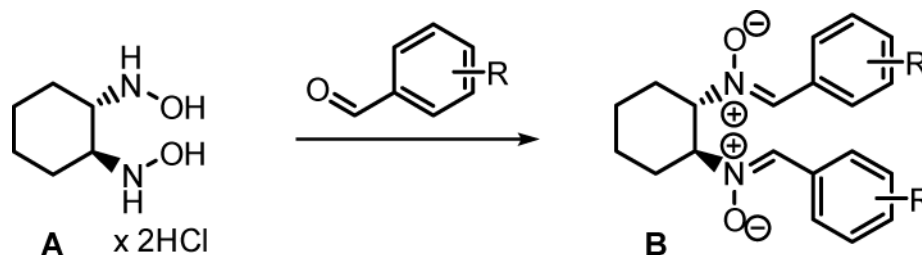


Schema 3.15: Synthese von Bishydroxamsäuren am Cyclohexangerüst.

Weiterhin wurden in diesem Rahmen hoehenantioselektive Epoxidierungen an Homoallyl- und Bishomoallyl-Alkoholen an Alkoxy-Zirkonium- und Alkoxy-Hafnium-Komplexen dieser Bishydroxamsäuren untersucht.¹²⁷ Die Koordination des Liganden an das Metallatom erfolgt dabei

nur über die beiden Sauerstoffatome. Eine Beteiligung der Carbonylfunktion der Hydroxamsäure an der Koordination an das Metallzentrum kann aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden.

Aufbauend auf die Publikation der Synthese des enantiomerenreinen 1,2-Bishydroxylaminocyclohexans durch die Gruppe von Yamamoto stellten im Jahre 2010 Nakajima *et al.* die Umsetzung dieses Hydroxylamins zu chiralen Dinitronen vor (Schema 3.16).¹²⁸



Schema 3.16: Synthese der chiralen Dinitrone für asymmetrische Allylierung von Aldehyden.

R = H, *p*-Cl, *p*-NO₂, *p*-MeO, 3,4,5-(OMe)₃.

Durch eine Kondensationsreaktion des Bishydroxylamins **A** mit verschiedenen aromatischen Aldehyden konnten die enantiomerenreinen Dinitrone **B** erhalten werden. Die Verbindungen wurden anschließend auf ihr Verhalten als Lewis-Base-Katalysatoren in der asymmetrischen Allylierung von Benzaldehyd untersucht.

4. Eigene Ergebnisse

In diesem Teil sollen die wissenschaftlichen Ergebnisse vorgestellt werden, die während der praktischen Arbeiten erhalten werden konnten. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Synthese und dem Reaktionsverhalten chiraler Cyclohexan-basierter Bishydroxylamine und der Strukturchemie dieser in deprotonierter Form als anionische Liganden in möglichen Komplexen mit einem Lewis-aciden Zentralatom.

Zur Erweiterung der Strukturchemie der Bishydroxylamine mussten die benötigten Dialkylhydroxylamine am Cyclohexangerüst zugänglich gemacht werden, da diese bis *dato* unbekannt waren. Dies gelang zum ersten Mal durch eine *de novo* Synthese ausgehend von Cyclohexyldiamin und Benzaldehyd. Die optimierte Syntheseroute zum gewünschten Bishydroxylamin wird vorgestellt und diskutiert. Die Arbeiten erfolgten hier zunächst mit dem Racemat des Cyclohexyldiamins und wurden dann auf die enantiomerenreinen Substanzen übertragen.

Darauf aufbauend soll auf die Ergebnisse zur Übertragbarkeit dieses Syntheseprotokolls zur Einführung anderer Substituenten am Bishydroxylamin eingegangen werden und die Vorstellung der erhaltenen Verbindungen erfolgen. Wichtige Aspekte sind hier - neben Aussagen zum Reaktionsverhalten während der Synthesesequenz - die Möglichkeiten zu untersuchen, Cyclohexylbishydroxylamine als mögliche Liganden mit weiteren Donorfunktionen bzw. ihren sterischen Anspruch zu modifizieren.

Perspektivisch vorgestellt werden sollen auch die Synthesen weiterer funktionalisierter Hydroxylamine. Einerseits wurde die Anbindung eines *N*-Monoalkylhydroxylamins an ein Fluoren, als Cyclopentadien-Modell-System, und andererseits die Möglichkeit zur Übertragung der Erkenntnisse, die während der Arbeiten am Cyclohexandiamin-System erhalten wurden, auf Binaphthol-basierte Systeme untersucht. Die Funktionalisierung des Binaphthols in 3-Position der beiden Ringe gelang ausgehend von einem literaturbekannten Dicarbaldehyden. Die Kombination mit einem weiteren alkylierten Heteroatom in 2-Position führt zu einem vergleichsweise großen Abstand der beiden Hydroxylamin-Funktionalitäten. Damit einher geht eine Geometrie, die

weitere Möglichkeiten bei der Komplexbildung eröffnet. Die durchgeführten Synthesen sollen dargestellt und die erhaltenen Ergebnisse kurz diskutiert werden.

Anschließen werden sich die Reaktionen der Cyclohexyl-Bishydroxylamine. Erste Umsetzungen befassten sich mit der Möglichkeit der vollständigen Lithierung der OH-Gruppen der Bishydroxylamine und der anschließenden Reaktion mit Chlorsilanen. Hier konnten erste Ergebnisse zur Flexibilität und dem Koordinationsverhalten erhalten werden.

Die verschieden substituierten Bishydroxylamine wurden ebenso mit Tetrakis(dimethylamido)titan zur Reaktion gebracht. Hier konnte eine Tendenz zur Ausbildung homoleptischer Komplexe festgestellt werden. Die Isolierung eines heteroleptischen Titanamid-Komplexes gelang ebenfalls. Die erhaltenen Festkörperstrukturen und ihre verschiedenen Koordinationsmotive sollen gezeigt und diskutiert werden.

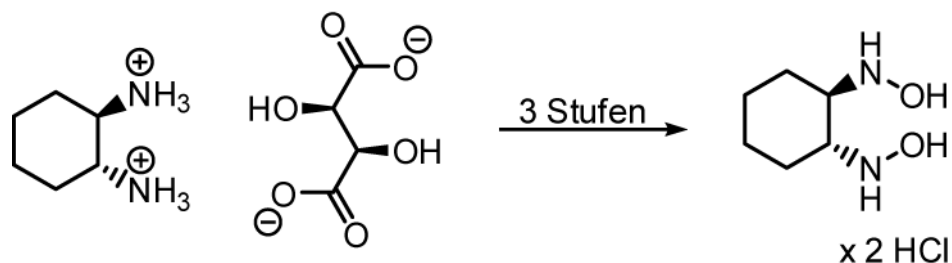
Neben diesen Betrachtungen wurden auch Reaktionen zu heteroleptischen Komplexen des Titans, Zirkoniums und Tantals mit Pentamethylcyclopentadienylliganden und einem chiralen Bishydroxylamin durchgeführt. Die Komplexe konnten durch Transmetallierung des Liganden nach Lithierung isoliert und charakterisiert werden.

1. Synthesen neuer Hydroxylamine

1.1 Synthese eines Cyclohexandiyl-Bishydroxylamins

Grundgedanke:

Die Idee zur Untersuchung von *N,N*-Dialkylhydroxylaminen am Cyclohexan-Gerüst entstand aufbauend auf den Ergebnissen, die in unserem Arbeitskreis mit ethylenverbrückten Bishydroxylaminen und ihrem Reaktionsverhalten in Komplexen mit Lewis-aciden Metallen, gemacht wurden. Angelehnt an parallel durchgeführte Arbeiten von Yamamoto *et al.* wurden Überlegungen angestellt, die Untersuchungen zur Verwendung von Bishydroxylaminen als Komplexliganden auf Cyclohexandiyl-basierte Systeme auszuweiten.⁷⁸ Die Arbeitsgruppe um Yamamoto synthetisierte in ihren Arbeiten ein Cyclohexan-Bishydroxylamin ausgehend von enantiomerenreinem Cyclohexandiamin und setzte dieses dann direkt ein, um Bishydroxamsäuren zu erhalten (Schema 4.1).



Schema 4.1: Synthese des 1,2-Cyclohexanbishydroxylamin-Hydrochlorids.

Diese Synthese wurde aufgegriffen, um darauf aufbauend die gewünschten dialkylierten Hydroxylamine erhalten zu können. Formal musste hier eine einfache Alkylierung der beiden Monoalkylhydroxylamin-Funktionalitäten erfolgen, um die gesuchten Systeme zu synthetisieren.

Generell sind solche unsymmetrischen substituierten Dialkylhydroxylamine durch nukleophile Substitutionsreaktionen mit Alkylhalogeniden oder -sulfonaten zugänglich (siehe Kenntnisstand). In diesem Zusammenhang ist es entscheidend einen Mittelweg zu finden um Mehrfachalkylierungen der Stickstoffatome sterisch zu verhindern und gleichzeitig ausreichend reaktive Elektrophile auszuwählen. In diesem speziellen Fall muss zudem der sterische Anspruch

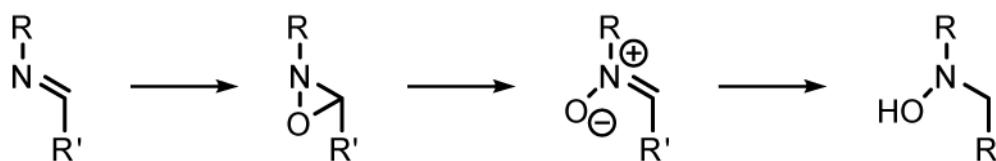
des Elektrophils so gewählt sein, dass nach erfolgter Substitution die Reaktion am zweiten nukleophilen Stickstoffatom weiterhin möglich ist.

Gerade diese Erfordernisse am vorliegenden Bishydroxylamin erschwerten offenbar die Synthese. Die Verwendung verschiedener Nukleophile (Methyl-X, Ethyl-X, Isopropyl-X, Cyclohexyl-X; X = Iodid, Bromid) und Reaktionsprotokolle lieferte eine Vielzahl an Nebenprodukten und nur wenig bis kein gewünschtes Substitutionsmuster am Bishydroxylamin.

Zudem stellte auch die Synthese des benötigten Eduktes, Cyclohexan-Bishydroxylamin, einen „Flaschenhals“ dar. Die Reaktion verläuft in drei Stufen und ist dabei zudem wenig atomökonomisch. Die finale Reaktion ist hier die Freisetzung des Bishydroxylamins aus einem Oxaziridin durch Umsetzung mit einem käuflichen Hydroxylamin (*O*-Benzylhydroxylamin-Hydrochlorid). Das benötigte Produkt wird als Hydrochlorid aus Wasser isoliert und ist mit Reagenz verunreinigt. Die erhaltene, eher harzige Masse muss direkt eingesetzt werden.

Diese weniger zufriedenstellenden Ergebnisse erforderten die Abkehr vom Weg über das Cyclohexylbishydroxylamin-Hydrochlorid. Anschließende Versuche zielten darauf ab, in Anlehnung an die verfügbare Literatur die gewünschten Systeme zielgerichtet zu synthetisieren.

In den Fokus rückte hierbei die Möglichkeit, gut verfügbare Aryl-Diimine am Cyclohexan mit Oxone® in sehr guten Ausbeuten zu oxidieren, wie von den Gruppen von Pyne¹²⁹ und Yamamoto⁷⁸ gezeigt. Solche Dioxaziridine sollten Ausgangspunkt für eine Direktsynthese sein. Rein formal sind durch Ringöffnung die isomeren Dinitrone zugänglich. Es existieren einige Beispiele, um mit geeigneten Reduktionsmitteln Nitrone in Hydroxylamine zu überführen (Schema 4.2).



Schema 4.2: Angestrebter Reaktionspfad vom Imin zum Hydroxylamin.

Dies erforderte eine umfangreiche Analyse der Reaktivitäten der verschiedenen Substanzklassen und eine Zusammenführung und Modifizierung der vorhandenen Reaktionsprotokolle.

Als zentrales Edukt zur Erarbeitung einer geeigneten Sequenz wurde das einfachst denkbare Aryl-1,2-diimin am Cyclohexan ausgewählt (Abb. 4.1).

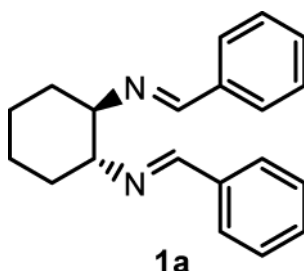


Abb. 4.1: (1*R*,2*R*)-*N,N'*-Dibenzylidencyclohexan-1,2-diamin (**1a**).

Vorteilhaft bei der angestrebten Reaktionsführung war, dass der anfänglich eingeführte Aryl-Rest im Molekül erhalten bleibt und schließlich den gewünschten dritten Substituenten am Stickstoffatom darstellt. Die Erfahrung zeigt zudem, dass die Einführung der N–OH-Funktion als letzter Schritt der organischen Synthese wünschenswert ist.

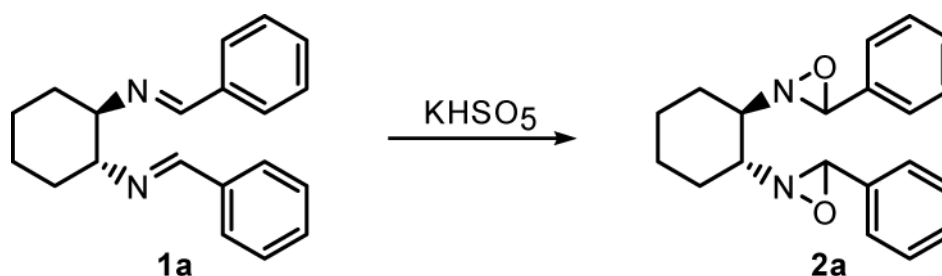
Synthese und Charakterisierung:

Eine Vielzahl verschiedener Schiffbasen ausgehend von Diaminocyclohexan und Aryl-Carbalddehyden sind literaturbekannt. Sie sind Gegenstand weitreichender Untersuchungen sowohl zur Koordinationschemie solcher Imine und ihrer Verwendung als chirale Liganden in (Übergangs-) Metallkomplexen, als auch als Grundgerüste für weiter funktionalisierte chirale Ligandensysteme (siehe Kenntnisstand). Im Folgenden wird besonderes Augenmerk auf selbst erarbeitete Besonderheiten und Modifikationen, unveröffentlichte Charakterisierungen und für die Arbeit relevante Fakten gelegt.

Das Diimin **1a** war in reproduzierbar guten Ausbeuten (> 98 %) und großer Menge (bis zu 300 mmol) durch Reaktion des Weinsäuresalzes des (1*R*,2*R*)-Diaminocyclohexans mit zwei Äquivalenten Benzaldehyd in Ethanol zugänglich und wurde als gut lagerfähiger farbloser Feststoff erhalten.

Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt die erwarteten Signale. Charakteristisch für solche Schiff-Basen im NMR-Spektrum ist das tieffeldverschobene, scharfe Singulett des Wasserstoffs der Imin-Funktionalität bei 8.23 ppm in CDCl₃.

Die Oxidation des Diimins **1a** erfolgte in einem THF/Acetonitril-Gemisch durch eine Kaliumhydrogencarbonat-gepufferte, wässrige Lösung von Oxone® bei Raumtemperatur (Schema 4.3). Oxone® ist ein stabiles, gut lagerfähiges Gemisch aus Kaliumsulfat, Kaliumhydrogensulfat und Kaliumhydrogenperoxosulfat als oxidationsaktive Komponente.^{78,129}



Schema 4.3: Oxidation des Diimins **1a**.

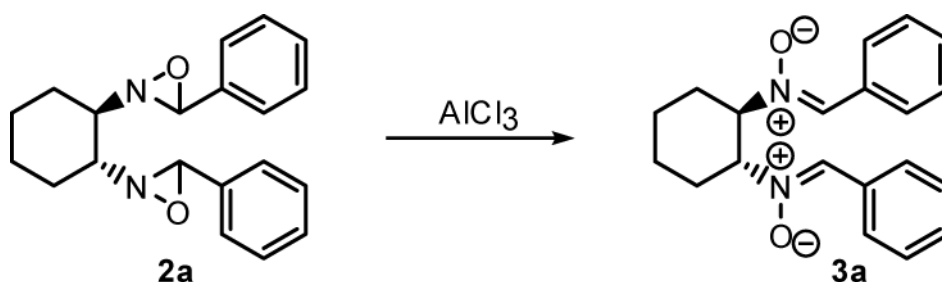
Die Oxidationsreaktion wurde jeweils im 30 bis 40 mmol-Maßstab durchgeführt und war nach 3 h erfolgreich abgeschlossen. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert und das Oxaziridin **2a** als hellgelber Feststoff in sehr guten Ausbeuten erhalten. Nach Trocknen im Hochvakuum konnte das Produkt direkt weiter umgesetzt werden. Die Verbindung sollte auch im Kühlschrank unter Lichtausschluss nur einige Tage gelagert werden. Lagerung bei tieferen Temperaturen unter Stickstoff ist ratsam, zeitnahe Umsetzung empfehlenswert.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **2a** in CDCl_3 zeigt wie erwartet fünf Signale für die Protonen des *trans*-substituierten Cyclohexylrings bei hohem Feld und drei Signale für die Protonen der Phenylringe bei tiefem Feld im Verhältnis 4:4:2. Besonders charakteristisch ist im NMR-Spektrum des Oxaziridins **2a** das im Vergleich zum Edukt stark hochfeldverschobene, scharfe Singulett des Wasserstoffatoms der C–H-Funktionalität bei 4.45 ppm in CDCl_3 . Im ESI-Massenspektrum findet sich der Molekülionenpeak bei $m/z = 323$, ionisiert durch H^+ .

Das erhaltene Oxaziridin **2a** wurde durch Reaktion mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Dichlormethan zum Nitron **3a** umgesetzt (Schema 4.4). Diese Art der Öffnung von Oxaziridin-Dreiringen durch Wechselwirkungen von Lewis-Säuren mit dem Sauerstoffatom geht auf Untersuchungen von Jørgensen *et al.* zurück, die in NMR-Studien die Reaktion verschiedener einfacher Oxaziridine mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff untersuchten.¹³⁰ Die

4. Eigene Ergebnisse

vorliegenden Ergebnisse der NMR-Studie mussten nun in einer präparativen Synthese mit erfolgreicher Produktisolation Verwendung finden. Die Gruppe um Jørgensen beobachtete in ihren Versuchen immer wieder Zersetzungsreaktionen und Nebenprodukte wie freie Aldehyde. Dies kann nach genauer Analyse nur durch Hydrolyse des Nitrons in Anwesenheit des Aluminiumchlorids stattfinden, was es während der wässrigen Aufarbeitung zu beachten galt.



Schema 4.4: Isomerisierung des Oxaziridins **2a** zum Nitron **3a** mit Aluminiumchlorid.

Unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit wurden zwei Äquivalente Aluminiumchlorid in Dichlormethan vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Das Oxaziridin **2a** wurde in Dichlormethan gelöst und sehr langsam zugetropft. Durch Zugabe der gelben Lösung zu der beigefarbenen Suspension des Aluminiumchlorids entstand eine hellgelbe Suspension, die sich bei langsamem Aufwärmen über Nacht auf Raumtemperatur zu einer roten Lösung färbte.

Die erhaltene Lösung wurde dann unter Kühlung vorsichtig mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Die rote Farbe der organischen Phase verschwand. Phasentrennung und Extraktion mit Dichlormethan lieferten das Nitron **3a** als beigefarbenen Feststoff, welcher nach sorgfältigem Trocknen im Hochvakuum direkt weiter eingesetzt werden konnte. Die Größe der durchgeführten Umsetzungen schwankte hier zwischen 20 und 40 mmol, wobei die kleineren Ansätze geringfügig höhere Ausbeuten lieferten ($> 96\%$ vs. $\approx 90\%$). Das Produkt ist im Kühlschrank unter Lichtausschluss mehrere Wochen lagerbar.

Die Verbindung kristallisiert durch langsames Einengen aus Dichlormethan in Form farbloser Nadeln in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 4.2 zeigt die Struktur eines einzelnen Moleküls im Festkörper.

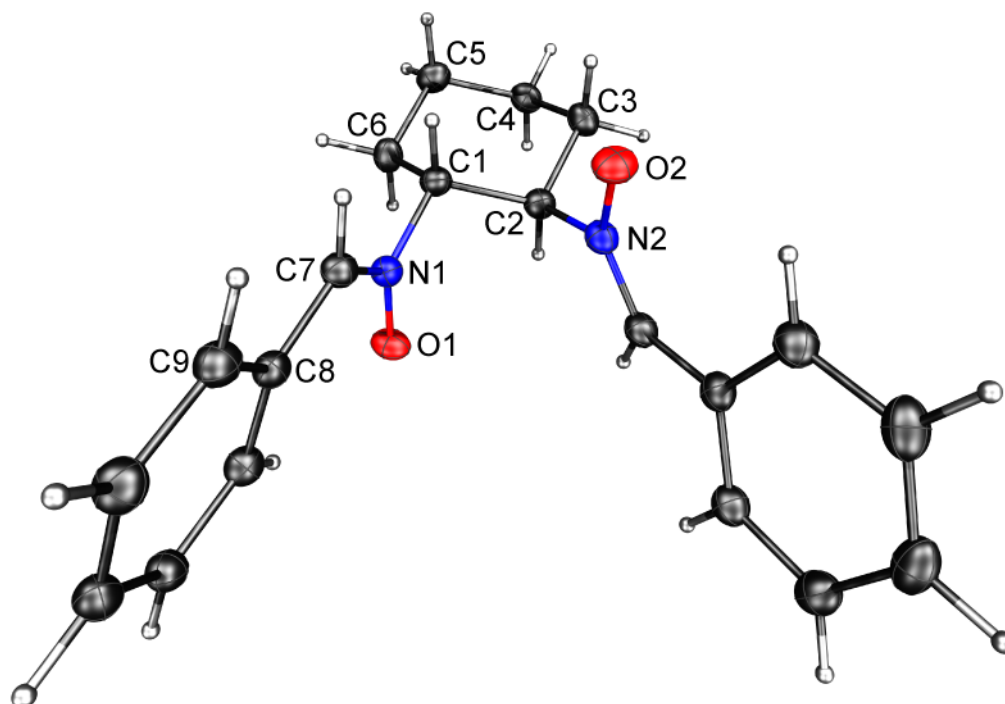


Abb. 4.2: Molekülstruktur von **3a**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Wichtige Strukturparameter des Nitrons **3a** sind in **Tabelle 4.1** zusammengefasst. Der Cyclohexanring liegt in der erwarteten Sessel-Konformation mit den beiden Nitron-Funktionalitäten in äquatorialer Position. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen sind 1.304(2) Å und 1.307(2) Å lang. Die Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen betragen 1.298(2) Å bzw. 1.299(2) Å und zeigen dadurch die erwartete Verkürzung gegenüber der Sauerstoff-Stickstoff-Bindung in Bishydroylaminen (1.449(2) Å im ethylenverbrückten System (HO–NMeCH₂)₂)⁹². Die beiden Sauerstoffatome weisen dabei in unterschiedliche Richtungen. Sie sind jeweils in die entgegengesetzte Richtung der Wasserstoffatome der benachbarten C–H-Funktionen des Cyclohexans orientiert. Die Bindung der Kohlenstoffatome C7 und C8 ist mit 1.459(2) Å für eine Einfachbindung sehr kurz und kann durch Wechselwirkung des Phenylrings mit der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung erklärt werden.

Die Winkelsummen an den Stickstoffatomen betragen 360°. Sie sind planar. Der Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoff-Winkel mit dem Cyclohexyl-Kohlenstoffatom ist dabei mit 114.9° geringfügig kleiner als die verbleibenden zwei Winkel am Stickstoffatom. Der Torsionswinkel C9–C8–C7–N1 beträgt 166.0°, der Ring ist damit leicht aus der Ebene der Doppelbindung herausgedreht.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **3a**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1—O1	1.298(2)	C1—N—O1	114.9(1)
N1—C1	1.493(2)	C7—N1—O1	125.4(1)
N1—C7	1.304(2)	C8—C7—N1	126.7(1)
N2—O2	1.299(2)	C1—N1—C7	119.7(1)
N2—C14	1.307(2)	C9—C8—C7—N1	166.0(1)
C7—C8	1.459(2)		
C1—C2	1.525(2)		
C4—C5	1.524(2)		

Das ^1H -NMR-Spektrum des Nitrons **3a** in CDCl_3 weist im Vergleich zum isomeren Oxaziridin **2a** deutliche Unterschiede auf (Abb. 4.3). Es zeigt wie erwartet fünf Signale für die Protonen des Cyclohexylrings bei hohem Feld. Dabei ist jedoch das Signal der beiden C–H-Gruppen des Cyclohexans, an die jeweils ein Stickstoffatom gebunden ist, mit 4.65 ppm stark zu tiefem Feld verschoben. Die Signale der Protonen des Phenylrings sind ebenfalls zu tieferem Feld verschoben (7.30 und 8.11 ppm im Verhältnis 6:4). Zur Identifizierung der erfolgreichen Isomerisierung zum Nitron besonders charakteristisch sind im ^1H -NMR-Spektrum die Signale der beiden Wasserstoffatome der C–H-Funktionalitäten der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen. Sie treten in CDCl_3 im Vergleich zum Edukt stark tieffeldverschoben als scharfes Singulett bei 7.47 ppm auf.

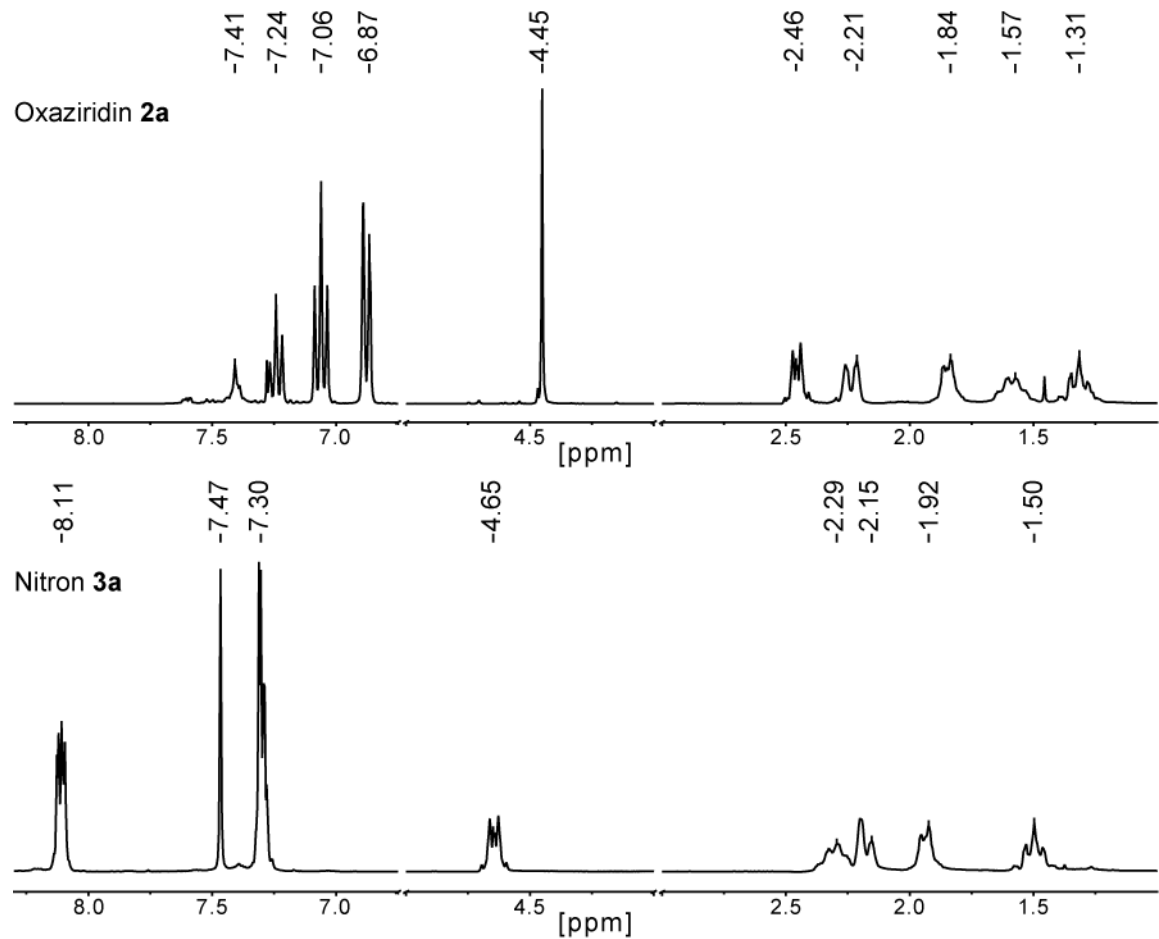
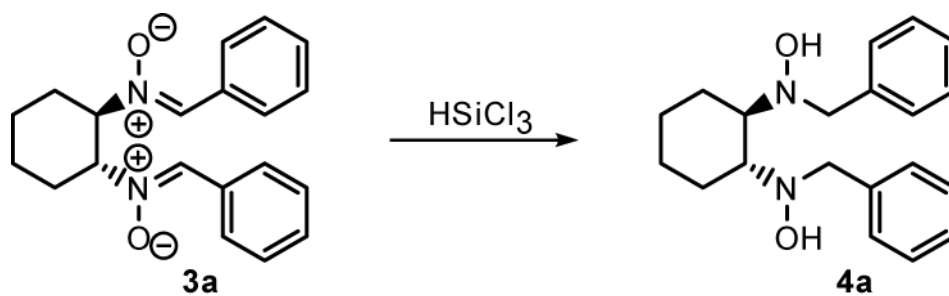


Abb. 4.3: Vergleich der Zusammenschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **2a** und **3a** in CDCl_3 bei Raumtemperatur.

Die sich anschließende Reduktion des erhaltenen Nitrons **3a** war der Schlüsselschritt der Synthese und konnte nach zahlreichen erfolglosen Versuchen mit gängigen Reduktionsmitteln schließlich mit Trichlorsilan in sehr guten Ausbeuten erfolgen (Schema 4.5).

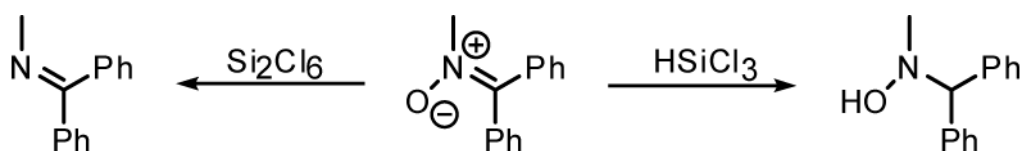


Schema 4.5: Reduktion des Nitrons **3a** zum Hydroxylamin **4a**.

4. Eigene Ergebnisse

Das Nitron **3a** zeigte bei den Untersuchungen eine überraschende Stabilität gegenüber verschiedenen Hydrierungsreagenzien. Die Reaktionen mit Natriumcyanoborhydrid und Natriumborhydrid waren erfolglos. Auch verschiedene Reaktionen mit Lithiumaluminiumhydrid bis hin zum mehrstündigen Refluxieren in THF lieferten nicht das gewünschte Reduktionsprodukt. Es konnte in allen Fällen das Nitron **3a** zurückgewonnen werden.

Die Verwendung von Trichlorsilan als Reduktionsmittel geht auf Arbeiten von Hortmann *et al.* zurück, welche die milde und selektive Desoxygenierung von Nitron-Funktionen in verschiedenen Heterozyklen und offenkettigen Systemen durch Reaktion mit Hexachlordisilan und Trichlorsilan untersuchten (Schema 4.6).¹³¹



Schema 4.6: Von Hortmann *et al.* beobachtete Reaktivität von verschiedenen Nitronen gegenüber Hexachlordisilan und Trichlorsilan.

Dabei zeigte sich, dass bei Verwendung des gut verfügbaren und günstigen Trichlorsilans bei den betrachteten Systemen keine vollständige Desoxygenierung stattfand, sondern die entsprechenden Hydroxylamine erhalten wurden. Die Reduktion des Nitrons **3a** konnte in Anlehnung an diese Untersuchungen erfolgreich durchgeführt werden und lieferte gut reproduzierbare Ausbeuten von mehr als 95 % bei Ansätzen im Maßstab von 10 bis 20 mmol.

Das Nitron **3a** wurde dazu in Dichlormethan vorgelegt und die Lösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Das Trichlorsilan (1.5 Äq. pro Nitron-Funktion) wurde mit einer Spritze zugetropft. Nach einstündigem Rühren wurde auf Raumtemperatur erwärmt und nach weiterem Rühren für eine Stunde war die Reaktion abgeschlossen. Es wurde dann mit 20 %iger Natronlauge hydrolysiert und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Das Hydroxylamin **4a** wurde als beigefarbenes Pulver erhalten.

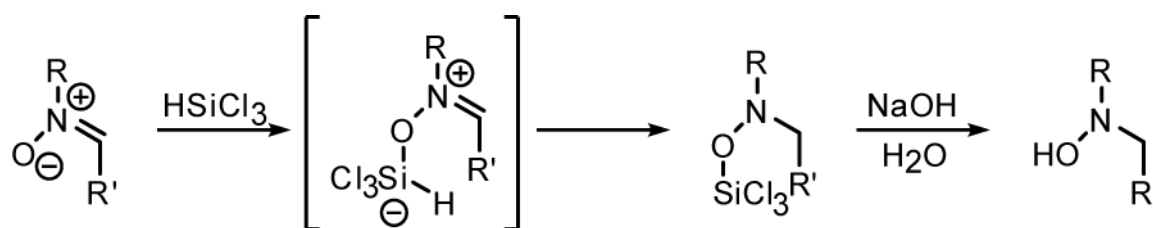
Das freie Hydroxylamin ist löslich in Toluol, THF, Dichlormethan und nur mäßig löslich in Diethylether. Das Produkt wurde im Kühlschrank der Glove Box gelagert, um Lichtausschluss zu gewährleisten und es für folgende Umsetzung mit metallorganischen Precursoren direkt zugänglich zu machen. Es konnten dabei über den Zeitraum der Arbeit keine Veränderungen

festgestellt werden. In Lösung an Luft (z. B. bei Kristallisationsansätzen) fanden jedoch verschiedene Zersetzungsreaktionen statt.

Die positiven Erfahrungen mit dem Trichlorsilan warfen dabei die Frage auf, ob auch eine Reaktion mit dem Oxaziridin **2a** direkt möglich ist, d. h. ob Isomerisierung und Reduktion in einem Schritt möglich sind und das Trichlorsilan dabei gleichzeitig auch die Lewis-Säure darstellen könnte, welche die Ringöffnung des Oxaziridins induziert und so die Synthesesequenz um einen Schritt verkürzen sollte. Die Versuche zur direkten Umsetzung des Oxaziridins **2a** mit Trichlorsilan lieferten jedoch nicht das gewünschte Hydroxylamin **4a**.

Anschließend wurde untersucht, ob die Isomerisierung mit Aluminiumchlorid und die anschließende Reduktion mit Trichlorsilan als Eintopfreaktion durchgeführt werden können. Auf die Reaktion zum Nitron **3a** über Nacht folgte das vorsichtige Zutropfen des Reduktionsmittels ohne vorherige Isolierung des freien Nitrons.

Nach Aufarbeitung und Isolierung wurde das Nitron **3a** erhalten. Eine Reduktion hatte nicht stattgefunden. Es muss also davon ausgegangen werden, dass die Anwesenheit des stark Lewis-sauren Aluminiumions, durch Wechselwirkung mit dem Nitron-Sauerstoffatom, die Reaktion des Silans mit dem Nitron verhindert. Demnach muss die Reduktionsreaktion wie in Schema 4.7 gezeigt verlaufen, was bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid nicht möglich ist.



Schema 4.7: Postulierter Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Nitronen mit Trichlorsilan.

Der Reduktionsreaktion muss eine Wechselwirkung des Silans mit einer Lewis-Base - in diesem Fall ist das das Nitron-Sauerstoffatom - vorausgehen, so dass sich dann eine intra- oder auch intermolekulare Hydridübertragung anschließen kann. Ohne diese vorherige Aktivierung findet die gewünschte Reaktion nicht statt. Die Hydrolyse des Siloxans liefert das gewünschte Hydroxylamin.

4. Eigene Ergebnisse

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Hydroxylamins **4a** zeigt in CDCl_3 die erwarteten fünf Signale für die Protonen des Cyclohexylrings bei hohem Feld (Abb. 2.1). Dabei ist das Signal der beiden C–H-Gruppen des Cyclohexans, an die jeweils ein Stickstoffatom gebunden ist, im Hydroxylamin bei 2.55 ppm zu finden und im Vergleich zum Edukt deutlich sichtbar zu höherem Feld verschoben. Die Signale für die Protonen der Phenylringe treten um 7.31 ppm als Multiplet auf. Die diastereotopen Protonen der beiden benzylichen CH_2 -Gruppen treten als zwei Dubletts bei 3.65 und 3.93 ppm auf. Die beiden Signale zeigen einen Dacheffekt. Die Kopplungskonstante der geminalen Kopplung beträgt dabei 13.3 Hz.

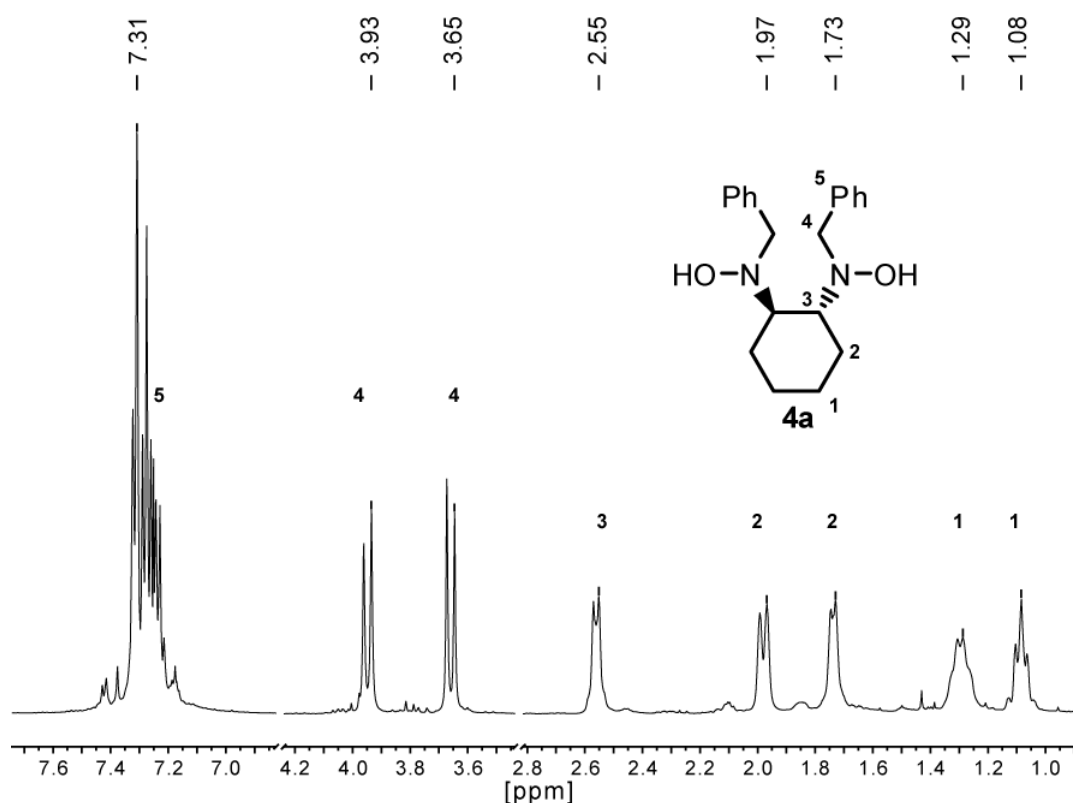


Abb. 4.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Bishydroxylamins **4a** in CDCl_3 bei Raumtemperatur (Zuschnitt).

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Hydroxylamins **4a** sind bei hohem Feld (24.1 und 25.2 ppm) zwei Signale für die zwei Paare chemisch äquivalenter Kohlenstoffatome des Cyclohexanrings sichtbar. Die beiden N-gebundenen Cyclohexan-Kohlenstoffatome ergeben ein Signal bei 66.1 ppm. Die beiden benzylichen Kohlenstoffatome treten bei 57.9 ppm in Resonanz. Im aromatischen Bereich finden sich die erwarteten drei Signale für die Kohlenstoffatome der unterschiedlichen Gruppen von C–H-Einheiten bei 127.3 ppm (*ortho*), 128.4 ppm (*meta*) und 129.6 ppm (*para*). Das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms liegt bei 138.3 ppm.

Das ESI-Massenspektrum der Verbindung **4a** zeigt zwei Molekülionenpeaks bei $m/z = 349$ und $m/z = 327$ für das Hydroxylamin, ionisiert durch Na^+ und H^+ . Die beiden weiteren Peaks bei $m/z = 675$ und $m/z = 653$ zeigen Aggregate aus zwei Hydroxylamin-Molekülen mit Na^+ bzw. H^+ .

Vom freien Bishydroxylamin konnten keine Einkristalle erhalten werden, welche zur Röntgenstrukturbestimmung geeignet waren. Die Umsetzung des Bishydroxylamins, welches in diesem Fall als Racemat eingesetzt wurde, mit Bortrifluorid-Etherat lieferte jedoch einen kristallinen Feststoff (Schema 4.8). Bei genauer Betrachtung der Reaktion zeigt sich, dass ein Hydroxylamin-Sauerstoffatom als Lewis-Base reagiert, eine Bor-Sauerstoff-Bindung ausgebildet wird und die benachbarte Stickstofffunktion als Brønsted-Säure reagiert und das Proton der OH-Gruppe aufnimmt.



Schema 4.8: Umsetzung des racemischen Bishydroxylamins mit BF_3 -Etherat.

Die erhaltenen Kristalle waren für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignet. Die Verbindung kristallisiert durch langsames Abkühlen einer gesättigten Hexanlösung. Sie gehören der tetragonalen Raumgruppe $P4_12_12$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle an.

Die Verbindung beinhaltet eine verbliebene freie Hydroxylamin-Funktion, was Informationen über Bindungslängen und -Winkel dieser Seitengruppe und Hinweise auf die Konformation des Hydroxylamins liefert. Aussagen über die Orientierung oder eventuelle Wechselwirkungen der beiden Hydroxyfunktionen im freien Hydroxylamin sind nicht abzuleiten. Abb. 4.5 zeigt die Struktur eines einzelnen Moleküls aus dem farblosen Fragment in der $1S,2S$ -Konfiguration.

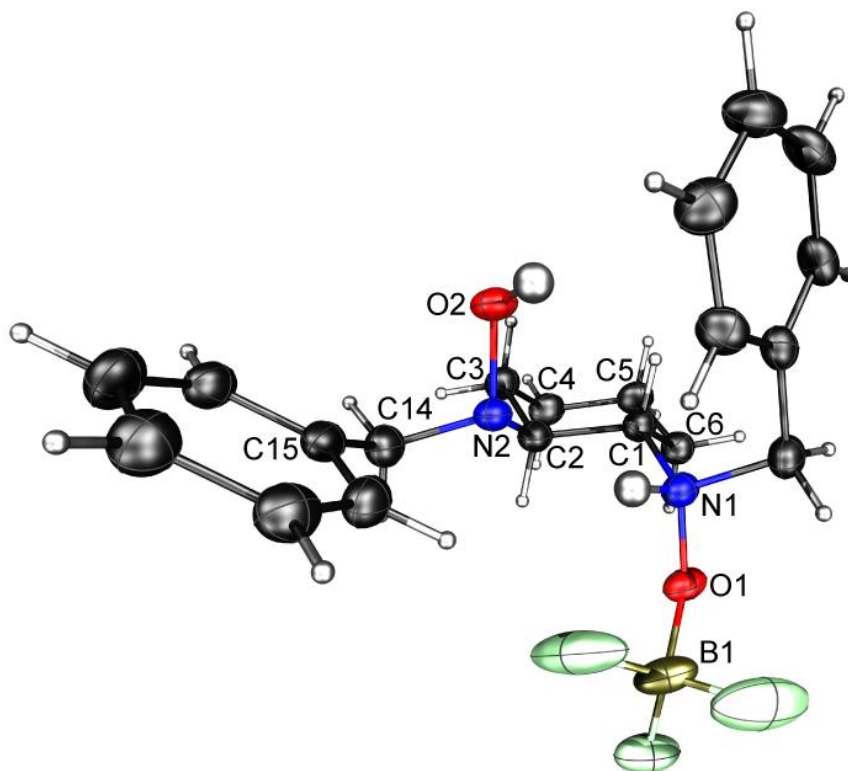


Abb. 4.5: Molekülstruktur der Verbindung. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Die wichtigen Strukturparameter sind in **Tabelle 4.2** zusammengefasst. Das besondere Augenmerk liegt dabei auf der freien Hydroxylamin-Einheit.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
N2—O2	1.479(2)	C2—N2—O2	107.1(2)
N2—C2	1.457(2)	C14—N2—O2	106.5(1)
N2—C14	1.472(3)	C15—C14—N2	112.3(2)
C14—C15	1.501(3)	C14—N2—C2	112.7(2)
N1—C1	1.513(2)		
N1—O1	1.410(2)		
O1—B1	1.492(3)		
C1—C2	1.533(3)		
C4—C5	1.534(3)		

Der Cyclohexan-Ring liegt in der erwarteten Sessel-Konformation mit beiden Stickstoffatomen in äquatorialer Position. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge der freien Einheit (N2–C2) beträgt 1.457(2) Å. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung (N2–C14) ist 1.472(3) Å lang, die N–OH-Funktion weist eine Sauerstoff-Stickstoff-Bindungslänge von 1.479(2) Å auf. Die Längenparameter der freien Hydroxylamin-Funktion weisen damit Werte auf, die mit den beobachteten Bindungslängen in den ethylenverbrückten Bishydroxylaminen vergleichbar sind und gute Übereinstimmung zeigen.⁹² Die Summe der Bindungswinkel des Stickstoffatoms N2 beträgt 326.3°, was einer verzerrt trigonal-pyramidalen Geometrie entspricht.

1.2 Synthese weiterer Cyclohexandiyl-Bishydroxylamine

Die Etablierung einer erfolgreichen Syntheseroute am Benzyl-System sollte der Ausgangspunkt sein, um eine Reihe weiterer Cyclohexandiyl-basierter Bishydroxylamine herzustellen. Damit sollte einerseits eine Auswahl verschieden substituierter Hydroxylamine als potentielle Liganden zur Verfügung stehen und andererseits die generelle Anwendbarkeit dieser Syntheseroute ermittelt und gegebenenfalls auch Grenzen aufgezeigt werden.

Generell ist diese Art der Synthese ohne große präparative Modifikationen auf die Darstellung methylen-verbrückter Aryl-Systeme beschränkt (Abb. 4.6).

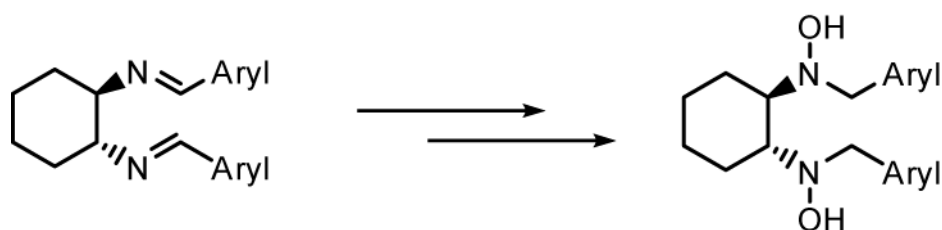


Abb. 4.6: Allgemeines Syntheseprinzip der Oxidation zum Bishydroxylamin.

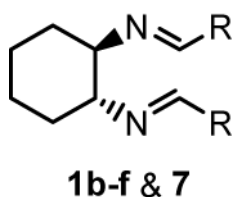
Interessant ist hier aber die Erweiterung auf Bishydroxylamine mit sinnvollen Modifikationen der aromatischen Substituenten, d. h. von Substituenten die potentiell Einfluss auf das Verhalten des Hydroxylamins als späteren Liganden haben können. Im Speziellen gilt das für das Koordinationsverhalten, die Sterik oder auch die Löslichkeit des Systems.

Es wurde daher angestrebt, durch Verwendung Heteroatom-substituierter Carbaldehyde die potentielle Donorfähigkeit des Moleküls zu erhöhen oder durch Verwendung großer Carbaldehyde räumlich anspruchsvollere Substituenten im Bishydroxylamin zu ermöglichen. Als Erstes rückte dazu die Verwendung von Aldehyden mit ausgedehnteren aromatischen Systemen in den Vordergrund, damit die Seitengruppen einen großen Raumanspruch und gleichzeitig einen positiven Einfluss auf das Kristallisationsverhalten haben. Als zweite Möglichkeit war die Alkyfunktionalisierung des aromatischen Systems beabsichtigt. Für die gewünschte Verwendung als anionischer Ligand in Metallkomplexen versprach die Einführung solcher Substituenten zudem eine Verbesserung der Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln.

Die Ergebnisse der Synthesen sollen im Anschluss vorgestellt und eingeordnet werden. Dabei sollen aufgetretene Unterschiede zur oben detailliert beschriebenen Synthese des Benzyl-substituierten Systems **4a** im Reaktionsverhalten und der Reaktionsführung herausgearbeitet werden. Der Übersichtlichkeit halber sind hier nur die besonders charakteristischen Signale für die Identifikation angeführt und gegenübergestellt.

1.2.1 Diimine

Durch die Verwendung von gut verfügbaren Aldehyden ließen sich die benötigten substituierten Diimine in guten Ausbeuten synthetisieren (Abb. 4.7). Die Reaktionen konnten ganz analog zur Benzaldehyd-Reaktion in Ethanol durchgeführt werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen in CDCl_3 zeigen die erwarteten Signale. Die für solche Schiff-Basen im NMR-Spektrum charakteristischen Signale sind jeweils die tieffeldverschobenen, scharfen Singulets der Wasserstoffatome der Imin-Funktionalitäten.



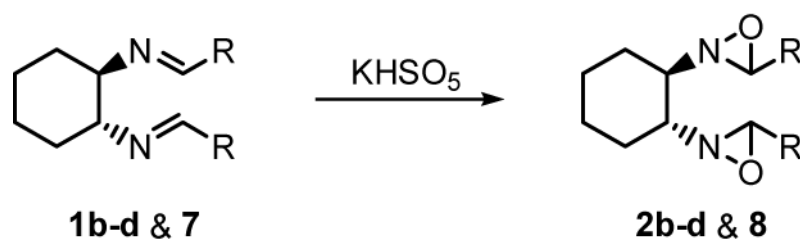
Verbindung	R	δ [ppm] N=CH-R
1b	<i>ortho</i> -Methoxy-phenyl	8.69
1c	1-Naphthyl	8.92
1d	Mesityl	8.55
1e	2,4,6-Triisopropyl-phenyl	8.66
1f	9-Anthracenyl	9.36
7	2-Pyridyl	8.29

Abb. 4.7: Übersicht über die funktionalisierten Diimine. **7** wurde als 1*S*,2*S*-Enantiomer dargestellt.

1.2.2 Oxidation der Diimine

Die Diimine **1b-d** und **7** ließen sich in THF/Acetonitril mit wässriger Oxone®-Lösung zu den gewünschten Dioxaziridinen umsetzen (Abb. 4.8). Das Reaktionsverhalten und die Handhabbarkeit der Oxaziridine **2b**, **2c** und **8** zeigten gute Übereinstimmung mit den Eigenschaften des Benzyl-Systems (**1a** zu **2a**). Die Reaktion des Mesityl-Systems **1d** verlief jedoch überraschend langsam. Reaktionsführungen wie bei den anderen Diiminen lieferten unvollständige Umsätze. ¹H-NMR-Spektren der Reaktionen nach 5 h und auch 12 h zeigten Oxaziridin- aber auch Imin-spezifische Signale. Eine erfolgreiche Synthese des Dioxaziridins **2d** gelang schließlich durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 48 h mit Zugabe weiteren Oxidationsmittels nach 24 h und lieferte im 30 mmol-Maßstab sehr guten Umsatz.

Das charakteristische, im Vergleich zum Edukt stark hochfeldverschobene, scharfe Singulett der Wasserstoffatome der Oxaziridin-C-H-Funktionalitäten erlaubt die eindeutige Identifizierung der einzelnen Verbindungen.



Verbindung	R	δ [ppm] NOCH-R
2b	<i>ortho</i> -Methoxy-phenyl	5.04
2c	1-Naphthyl	5.18
2d	Mesityl	4.93
8	2-Pyridyl	4.67

Abb. 4.8: Übersicht über die Dioxaziridine und ihre Synthese. **8** wurde als 1*S*,2*S*-Enantiomer dargestellt.

Bei der Reaktion des Mesityl-Systems **1d** konnte als Hauptprodukt der Oxidationsreaktion bei Durchführung analog zu den Reaktionen mit Benzyl- und Naphthyl-Substituenten das Mono-Oxidationsprodukt identifiziert werden (Abb. 4.9). Die Weiterreaktion dieses Zwischenproduktes mit dem Oxidationsmittel verläuft demnach so langsam, dass das Monooxaziridin isolierbar ist. Dieses zeigte zudem gute Kristallisationseigenschaften, sodass erstmals die Betrachtung interessanter Strukturparameter solcher Oxaziridine am Cyclohexan möglich war.

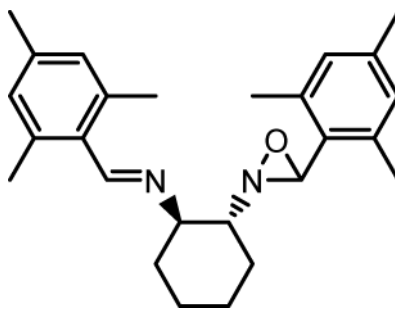


Abb. 4.9: Isolierbares Zwischenprodukt bei der Oxidation des Diamins **1d**.

Die Verbindung kristallisiert durch langsames Abkühlen aus Acetonitril/THF in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 4.10 zeigt die Struktur eines Moleküls im Festkörper, das als 1*S*,2*S*-Enantiomer vorliegt. Bei der vorliegenden Leichtatomstruktur ist die Bestimmung der absoluten Konfiguration nicht möglich.¹³²

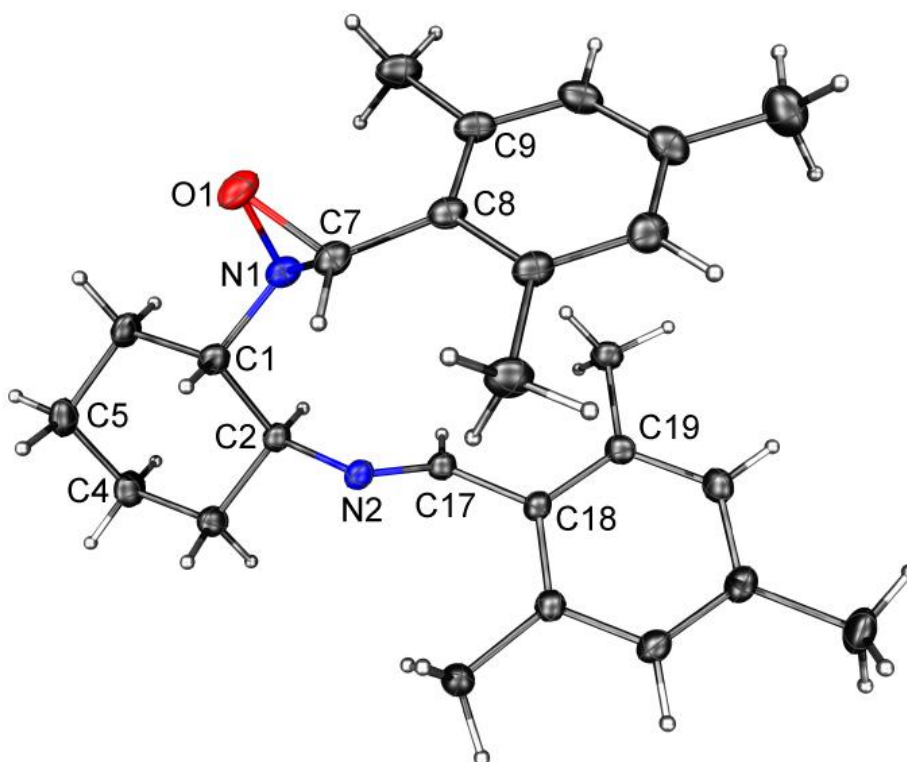


Abb. 4.10: Molekülstruktur des Monooxaziridins. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

4. Eigene Ergebnisse

Wichtige Strukturparameter sind in **Tabelle 4.3** zusammengefasst. Der Cyclohexan-Ring liegt in der Sessel-Konformation mit den beiden Stickstoffatomen in äquatorialer Position vor. In beiden Fällen sind die C–H-Bindungen der Substituenten am jeweiligen Stickstoff parallel zueinander ausgerichtet. Die Bindung N1–C1 des Cyclohexanrings zum Oxaziridin ist 1.480(2) Å, die benachbarte Dreiring-Bindung N1–C7 1.440(2) Å und die C–O-Bindung 1.420(2) Å lang.

Die N–O-Bindung zeigt eine Länge von 1.516(2) Å und ist im Vergleich zu den beobachteten Werten im Cyclohexan-Bishydroxylamin (1.479(2) Å) und im Nitron (1.298(2) Å) des Benzyl-Systems **3a** damit deutlich verlängert.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Strukturparameter des Monooxaziridins.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1–O1	1.516(2)	C1–N1–O1	109.2(1)
N1–C1	1.480(2)	C7–N1–O1	57.3(1)
N1–C7	1.440(2)	C7–O1–N1	58.6(1)
C7–O1	1.420(2)	N1–C7–O1	64.0(1)
N2–C2	1.465(2)	C8–C7–N1	120.3(1)
N2–C17	1.276(2)	C7–N1–C1	113.1(1)
C7–C8	1.493(2)	C2–N2–C17	116.9(1)
C1–C2	1.535(2)		
C17–C18	1.481(2)		

Die Summe der Bindungswinkel am Stickstoffatom N1 ist 279.6°, was die Verzerrung durch die gespannte Geometrie des Dreirings widerspiegelt. Die Innenwinkel des Dreirings betragen dabei am Stickstoffatom 57.3°, am Sauerstoffatom 58.6° und 64.0° am Kohlenstoffatom. Der am Dreiring-C-Atom mit dem Stickstoffatom und dem Mesityl-C-Atom aufgespannte Winkel (N1–C7–C8) ist mit 120.3° gegenüber einem Tetraeder-Winkel aufgeweitet.

Die Versuche zur Oxidation des Triisopropylphenyl-diimins **1e** und des Anthracenyl-diimins **1f** waren unter Verwendung von Oxone® nicht erfolgreich. Es wurde quantitativ das Edukt zurückerhalten. Um das gewünschte Dioxaziridin doch zu erhalten, wurden am Diimin **1f** eine Reihe literaturbekannter Oxidationsprotokolle und verschiedene, gängige Oxidationsmittel getestet (Abb. 4.11).

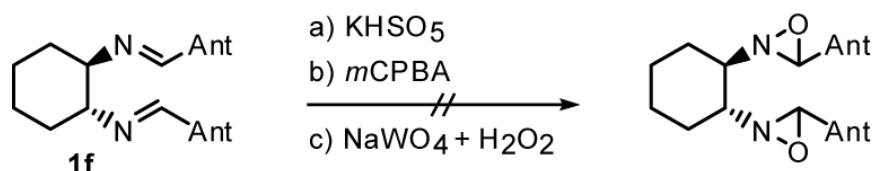


Abb. 4.11: Oxidationsversuche am Dianthracenyl-Diimin **1f**.

Nach Behandlung mit Oxone® konnte selbst nach Verlängerung der Reaktionszeit und Wechsel des Lösungsmittels zu Aceton lediglich das Edukt zurück isoliert werden. Die Durchführung der Reaktion im Sauren führte zur Zersetzung des Systems.

Als alternatives Reagenz wurde *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) verwendet.¹³⁰ Die Reaktionen lieferten nicht das unzersetzte Dioxaziridin. In den Reaktionsprodukten war der freie Aldehyd nachzuweisen. Als drittes Oxidationsmittel wurde Wasserstoffperoxid-Lösung gewählt und als Katalysator Natriumwolframat-Dihydrat zugeben.¹³³ Es war keine Oxidation des Produktes zu beobachten. Reaktionsstudien am Diimin **1e** zeigten das gleiche Reaktionsverhalten.

Die selektive Oxidation solch großer Diimine war daher nicht wie gewünscht möglich. Erklärungsansätze kann hier die Molekülstruktur des Diimins **1f** liefern. Zu beachten ist, dass die erhaltene Festkörperstruktur keine direkten Rückschlüsse auf die bevorzugte Konformation in Lösung erlaubt, da im Festkörper Packungseffekte auftreten können – insbesondere sind bei solch ausgedehnten Systemen günstige π - π -Wechselwirkungen von Bedeutung. Dennoch können wichtige Informationen über Bindungsabstände und die Sterik gewonnen werden.

Die Verbindung kristallisiert durch langsames Einengen aus Dichlormethan in Form gelber Fragmente in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 4.12 zeigt die Struktur eines einzelnen Moleküls im Festkörper.

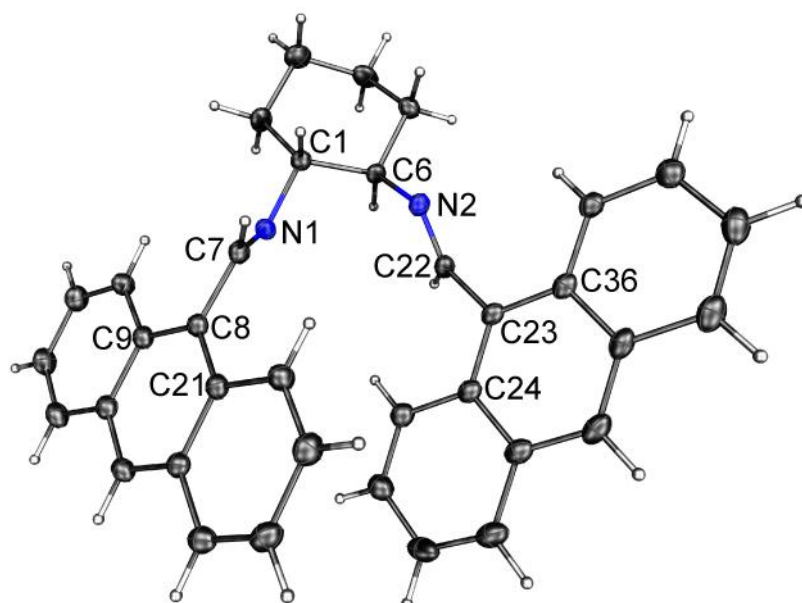


Abb. 4.12: Molekülstruktur von **1f**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Wichtige Strukturparameter des Diimins **1f** sind in **Tabelle 4.4** gezeigt. Die beiden Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen sind jeweils 1.266(2) Å lang und liegen im typischen Bereich einer Imin-Bindung. Die Wasserstoffatome am C-Atom der Iminbindung sind jeweils parallel zu den Wasserstoffatomen der benachbarten C–H-Funktionen des Cyclohexans orientiert. Die Winkel der Stickstoffatome zu den Substituenten betragen 117.1° bzw. 118.5°. Der Torsionswinkel der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung mit dem Anthracenyl-System C9–C8–C7–N1 beträgt 50.3°, der Ring ist damit deutlich aus der Ebene der Doppelbindung herausgedreht.

Tabelle 4.4: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **1f**.

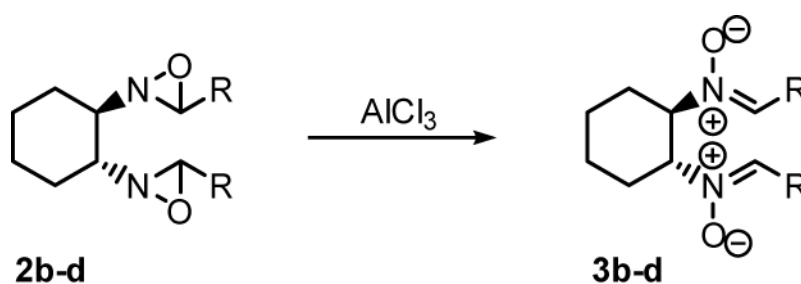
Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1–C1	1.460(2)	C1–N1–C7	118.5(1)
N1–C7	1.266(2)	N1–C7–C8	121.4(1)
C7–C8	1.482(2)	C6–N2–C22	117.1(1)
N2–C2	1.468(2)	N2–C22–C23	123.4(1)
N2–C22	1.266(2)	C9–C8–C7–N1	–50.3(1)
C1–C6	1.535(2)	C24–C23–C22–N2	128.5(1)

Die Festkörperstruktur des Diimins lässt vermuten, dass die Imin-Funktionalitäten durch die Anthracenyl-Substituenten sterisch abgeschirmt werden. Auch verhindert hier der Winkel zwischen Imin und dem aromatischem System eine gute Konjugation der Doppelbindung.

Es muss daher festgestellt werden, dass mit den gewählten Methoden die Oxidation der Diimine **1e** und **1f** nicht zersetzungsfrei erfolgen kann, und dies wesentlich auf die Natur des Substituenten zurückzuführen ist. Es konnten die vier Cyclohexandiyl-basierten Dioxaziridine **2b-d** und **8** isoliert und charakterisiert werden.

1.2.3 Darstellung der Dinitrone

Die erhaltenen Oxaziridine **2b-d** konnten durch Reaktion mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Dichlormethan zu den Nitronen **3b-d** umgesetzt werden. Die Isomerisierungsreaktion konnte analog zur vorherigen Umsetzung des benzylsubstituierten Oxaziridins **2a** durchgeführt werden (Abb. 4.13). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Nitrone in CDCl_3 weisen dabei im Vergleich zu den isomeren Oxaziridinen die erwarteten Unterschiede auf. Zur Identifizierung der erfolgreichen Isomerisierung besonders geeignet sind jeweils die Signale der beiden Wasserstoffatome der C–H-Funktionalitäten der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen. Sie treten hier im Vergleich zum Edukt stark tieffeldverschoben als scharfe Singulets auf.



Verbindung	R	δ [ppm] N=CH-R
3b	<i>ortho</i> -Methoxy-phenyl	7.89
3c	1-Naphthyl	8.23
3d	Mesityl	7.83

Abb. 4.13: Übersicht über die Dinitrone und ihre Synthese.

4. Eigene Ergebnisse

Die Reaktionen des pyridyl-substituierten Oxaziridins **8** mit Aluminiumchlorid führten dagegen nicht selektiv zur Ringöffnung (Abb. 4.14). Die Analyse der erhaltenen Produkte zeigte eine Vielzahl von Zersetzungsprodukten und auch in den Massenspektren der zumeist öligen Rohprodukte waren nur minimale Spuren des Produktes nachweisbar. Diese Beobachtungen der Reaktivität decken sich hier mit den Untersuchungen von Jørgensen *et al.*, die in ihren NMR-Studien bei vergleichbaren Oxaziridinen ein ähnliches Verhalten beobachten konnten.¹³⁰ Es zeigte sich, dass elektronenarme aromatische Substituenten die Ausbeute enorm verringern. So führte ein *para*-Nitrophenyl-Substituent an einfachen Mono-Oxaziridinen dazu, dass die Ausbeute an nachweisbarem Nitron auf 11 % sank.

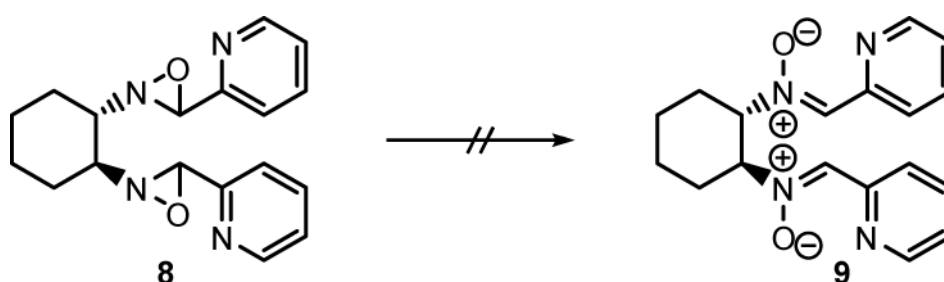


Abb. 4.14: Angestrebte Synthese des Nitrons **9**.

Der Einfluss der elektronischen Situation am Substituenten muss dafür verantwortlich sein. Der elektronenarme Aromat verhindert eine erfolgreiche Umsetzung des Dioxaziridins und macht die Isolierung des Nitrons unmöglich. Es wurden anschließend andere Herangehensweisen getestet. Die thermische Ringöffnung des Oxaziridins durch Refluxieren in THF oder Toluol über unterschiedliche Zeiträume war dabei genausowenig erfolgreich, wie die Umsetzung des Oxaziridins mit anderen Lewis-Säuren. Das benötigte Nitron **9** konnte daher nicht durch Umsetzung des entsprechenden Oxaziridins erfolgen.

Parallel zu den hier vorgestellten Arbeiten veröffentlichten Nakajima *et al.* ihre Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von chiralen Dinitronen bei Aldehyd-Allylierungen.¹²⁸ Die benötigten Dinitrone synthetisierten sie in moderaten bis guten Ausbeuten indem sie das Cyclohexan-Bishydroxylamin-Hydrochlorid mit einem Überschuss von Aryl-Carbaldehyden umsetzten. In Anlehnung an diese Arbeiten sollte versucht werden, das gewünschte Dinitron **9** über diesen Umweg herzustellen (Abb. 4.15).

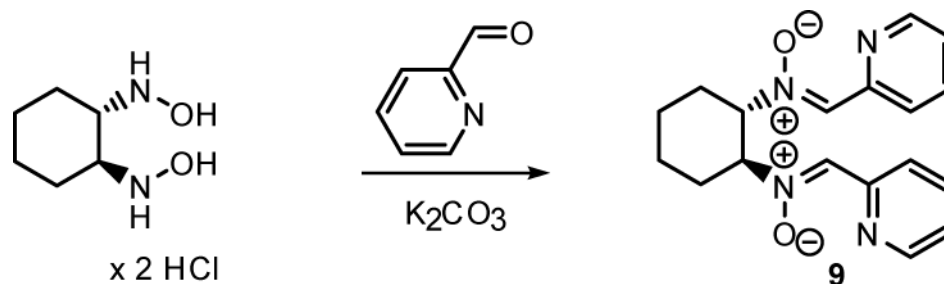


Abb. 4.15: Synthese des Dinitrons **9**.

Analog zu den Arbeiten von Nakajima *et al.* wurde das Bishydroxylaminocyclohexan-Hydrochlorid in Dichlormethan mit 2-Pyridincarbaldehyd über Kaliumhydrogencarbonat zum Rückfluss erhitzt und nach Umkristallisation das Dinitron **9** erhalten. Das 1H -NMR-Spektrum des Dinitrons **9** in $CDCl_3$ weist die erwarteten Signale und im Vergleich zum formal isomeren Oxaziridin **8** die charakteristischen Unterschiede auf (Abb. 4.16). Die beiden Wasserstoffatome der C–H-Funktionalitäten der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen treten auch hier Nitron-typisch stark tieffeldverschoben als scharfes Singulett bei 7.77 ppm auf.

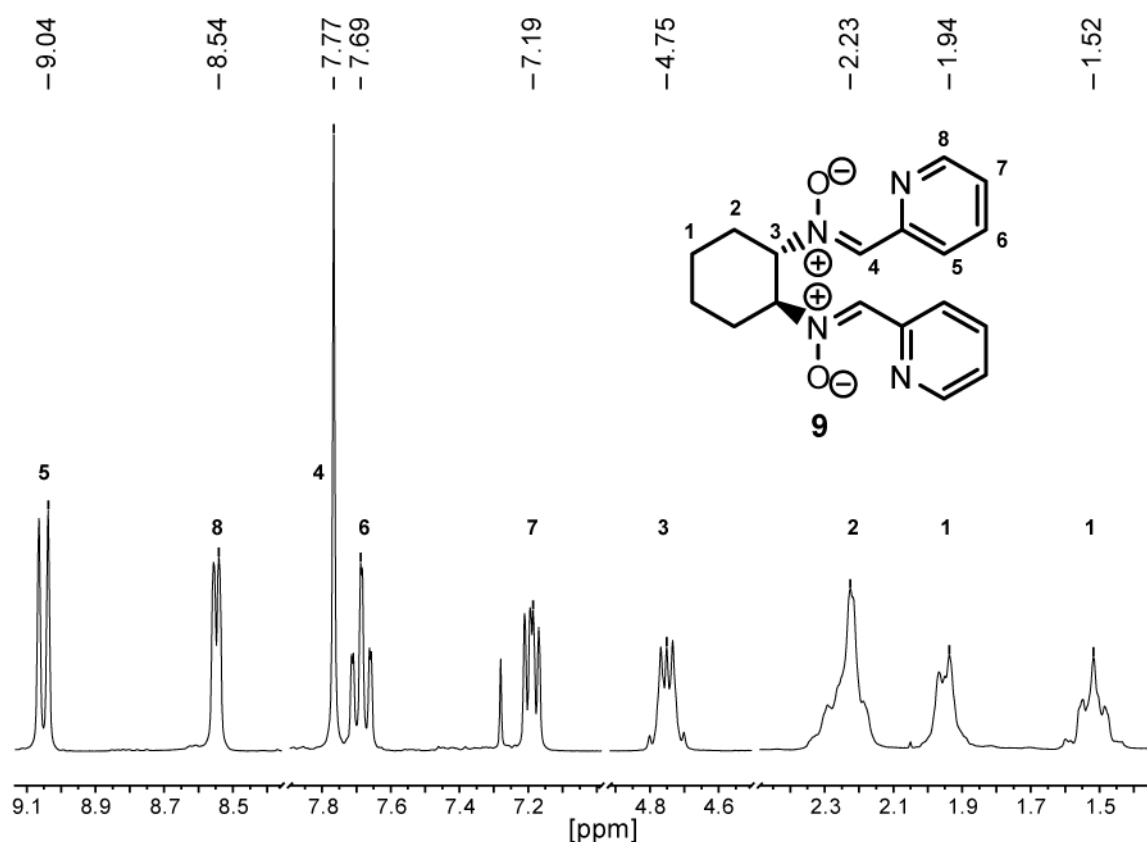
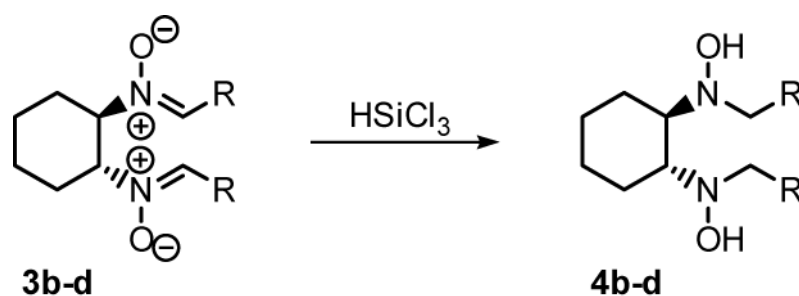


Abb. 4.16: 1H -NMR-Spektrum des Dinitrons **9** in $CDCl_3$ bei Raumtemperatur (Zuschnitt).

1.2.4 Reduktion der Nitronen

Die isolierten Nitronen **3b-d** konnten anschließend nahezu quantitativ mit Trichlorsilan zu den gewünschten Hydroxylaminen **4b-d** reduziert werden. Die Hydroxylamine wurden als farblose bis beigefarbene Pulver erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der drei Bishydroxylamine zeigen in CDCl_3 die erwarteten Signale. Die diastereotopen Protonen der beiden benzyliischen CH_2 -Gruppen treten als charakteristische Signale dieser Verbindungen auf.



Verbindung	R	δ [ppm] $\text{NCH}_2\text{-R}$	$^2J_{\text{H-H}}$ [Hz]
4b	<i>ortho</i> -Methoxy-phenyl	3.79, 4.00	14.0
4c	1-Naphthyl	4.10, 4.28	13.6
4d	Mesityl	3.51, 4.23	-

Abb. 4.17: Übersicht über die Bishydroxylamine und ihre Synthese.

Diese beiden Dublett-Signale zeigen bei den Verbindungen **4b** und **4c** einen Dacheffekt. Im Spektrum des Bishydroxylamins **4d** liegen Multipllett-Signale für die benzyliischen CH_2 -Gruppen vor. Das Mesityl-substituierte System **4d** ist im Vergleich zu den anderen Derivaten nur sehr eingeschränkt in Ether, Toluol oder Dichlormethan löslich. Die Verbindungen **4c** und **4d** zeigen bei 6.77 bzw 7.44 ppm das Signal der OH-Gruppen. Abb. 4.18 zeigt das erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Methoxy-substituierten Cyclohexandiyl-Bishydroxylamins **4b** in CDCl_3 .

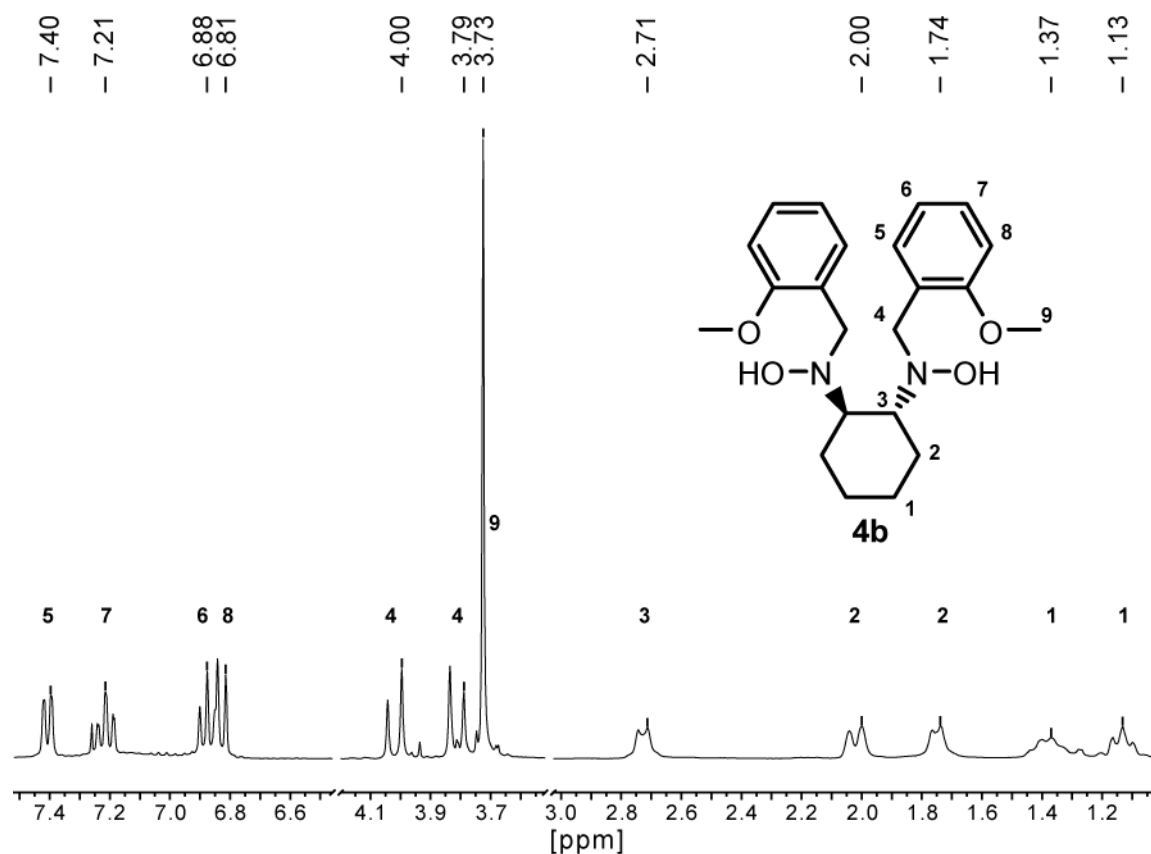


Abb. 4.18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Bishydroxylamins **4b** in CDCl_3 bei Raumtemperatur (Zusammenschnitt).

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der drei Bishydroxylamine zeigen in CDCl_3 keine Abweichungen vom erwarteten Verhalten. In den ESI-Massenspektren zeigen sich Molekülionenpeaks, die den jeweiligen Verbindungen, ionisiert durch H^+ oder Na^+ zugeordnet werden können.

Die Umsetzungen des pyridyl-substituierten Nitrons **9** mit Trichlorsilan zeigten ein Reaktionsverhalten auf, das bei den anderen Dinitronen nicht beobachtet werden konnte. Die Reduktionsreaktion verlief nicht selektiv zum gewünschten Bishydroxylamin. Durch Kristallisation wurde ein Hauptprodukt der Reaktion abgetrennt und charakterisiert. Es handelt sich dabei um ein System mit Amin- und Hydroxylamin-Funktion. Dies zeigt an, dass eine Desoxygenierungsreaktion stattgefunden haben muss und das Trichlorsilan hier in der Lage ist, eine Reduktion bis zum Amin durchzuführen (Abb. 4.19).

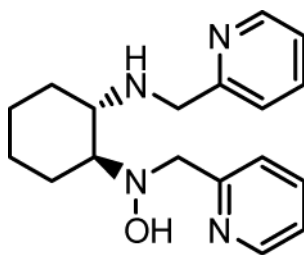


Abb. 4.19: Isoliertes Produkt bei der Reduktion von **9** mit HSiCl_3 .

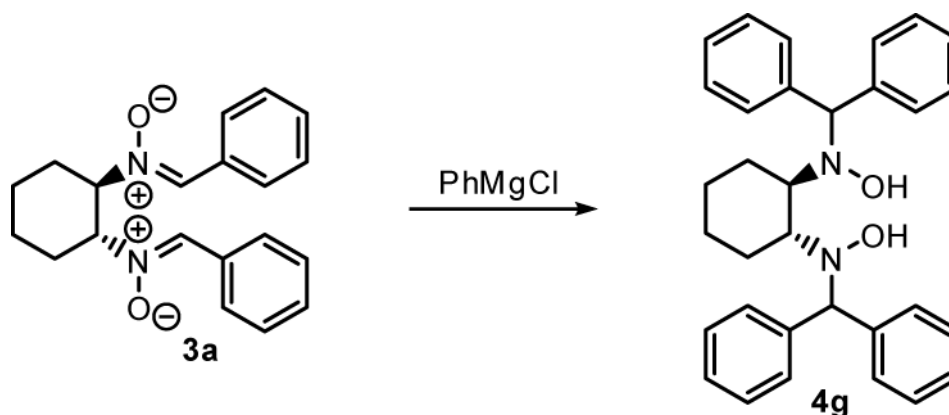
Die Erklärung ist im Mechanismus der Reduktionsreaktion zu suchen. Der nötige Aktivierungsschritt des Reduktionsmittels durch Reaktion mit einer Lewis-Base kann in diesem System auch durch Koordination an die Pyridyl-Seitenketten stattfinden und so zu den ungewünschten Nebenreaktionen führen. Gleichzeitig ist hier auch die elektronische Situation des Nitron-Stickstoffsubstituenten zu beachten. Dies unterstreicht im Vergleich zum Methoxy-System, welches diese Reaktionstendenz mit dem Trichlorsilan nicht zeigte, erneut die gute Lewis-Basizität des Pyridyl-Substituenten. Das lässt eine gute Donorfähigkeit erwarten, geht aber mit dem abweichenden Reaktionsverhalten einher.

1.2.5 Umsetzung des Dinitrons **3a** mit Phenylmagnesiumchlorid

Es wurde bereits gezeigt, dass durch Reduktion von chiralen Dinitronen Bishydroxylamine in sehr guten Ausbeuten zugänglich sind. Das Nukleophil war dabei in allen Fällen ein Hydridion. Alternativ dazu können auch Carbanionen als Nukleophile Verwendung finden. Reaktionen von Nitronen mit Grignard-Reagenzien und Phenyllithium sind aus der Literatur bekannt und liefern bei einfachen Nitronen moderate bis gute Ausbeuten.^{53,83} Um nicht weitere Stereozentren ins Molekül einzuführen, ist hier die Reaktion des Nitrons **3a** mit Phenyl-Anionen sinnvoll. Formal ist das Produkt dieser Reaktion ein Benzhydryl-substituiertes Bishydroxylamin (Schema 4.9). Dieser Substituent stellt durch seine räumliche Ausdehnung einen weiteren interessanten Vertreter in der Reihe der Cyclohexan-Bishydroxylamine dar.

Als problematisch erwiesen sich die Lösungseigenschaften des Nitrons **3a**. Gute Löslichkeit zeigt es nur in Dichlormethan. Die Löslichkeit in dem für derartige Reaktionen favorisierten

Lösungsmittel Diethylether ist schlecht und in THF nur wenig besser. Hier ist vollständige Löslichkeit nur bei hoher Verdünnung möglich.



Schema 4.9: Reaktion des Dinitron **3a** mit Phenylmagnesiumchlorid.

Beste Ausbeuten lieferte die Umsetzung in einer Diethylether-Suspension mit einer 2 M Phenylmagnesiumchlorid-Lösung in THF. Das Grignard-Reagenz wurde dabei in leichtem Überschuss (2.1 Äq.) eingesetzt. Die Verwendung größerer Äquivalente hatte bei den verschiedenen Reaktionen keinen positiven Einfluss auf die Ausbeute.

Das Nitron **3a** wurde in Diethylether vorgelegt und es entstand eine beigefarbene Suspension. Das Grignard-Reagenz wurde langsam zugetropft. Dabei war visuell außer einer Volumenzunahme keine Veränderung der Suspension wahrnehmbar. Es wurde über 2 Tage gerührt und dann aufgearbeitet. Als Rohprodukt erhielt man einen beige-braunen Feststoff der säulenchromatographisch gereinigt werden musste, um das Hydroxylamin **4g** als farblosen Feststoff zu isolieren. Die Ausbeute der Reaktion konnte bei Ansätzen im kleinen Maßstab (um 10 mmol) auf 50 % gesteigert werden. Deutliche Vergrößerungen der eingesetzten Stoffmengen führten zu reduzierten Ausbeuten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Hydroxylamins **4a** zeigt in CDCl_3 die erwarteten Signale (Abb. 4.20). Ein breites Signal bei 4.74 ppm zeigt das Signal der OH-Gruppe. Die Protonen der beiden benzhydrylischen C-H-Gruppen treten als Singulett bei 5.22 ppm auf.

4. Eigene Ergebnisse

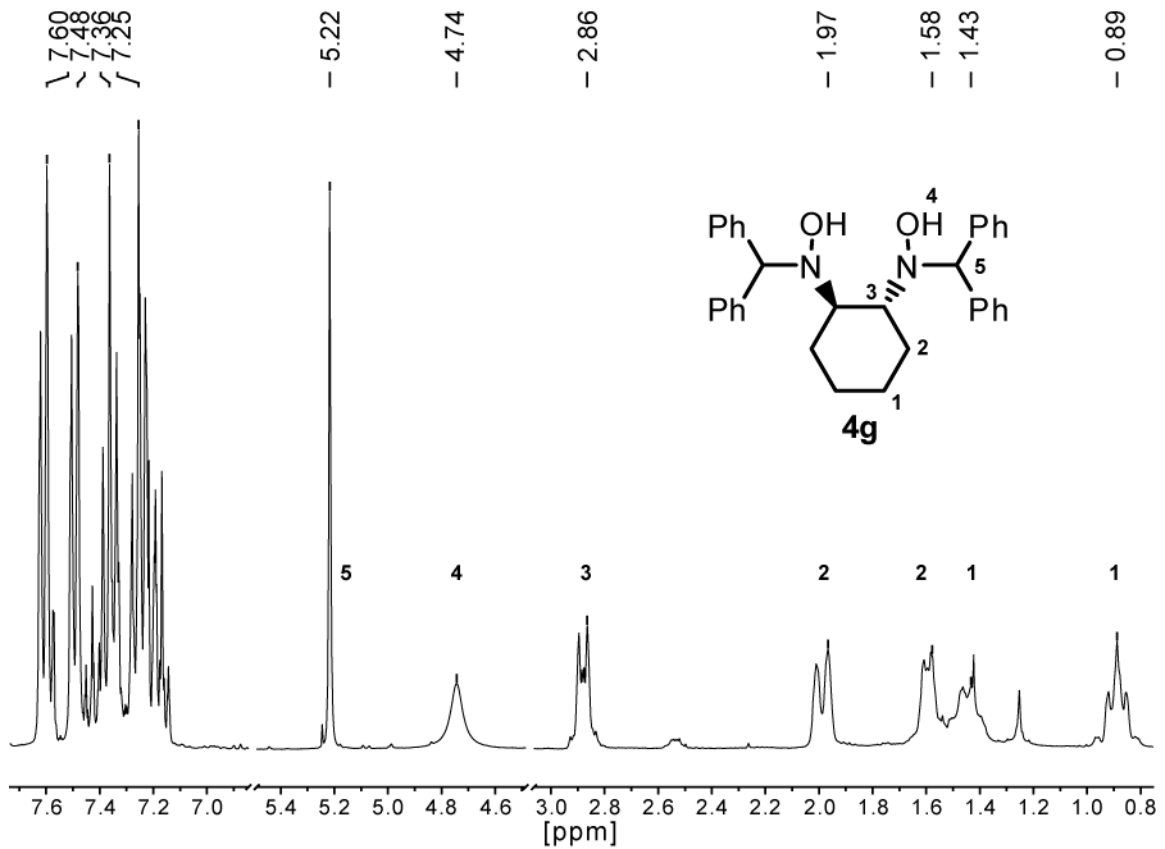


Abb. 4.20: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **4g** in CDCl₃ bei Raumtemperatur (Zuschnitt).

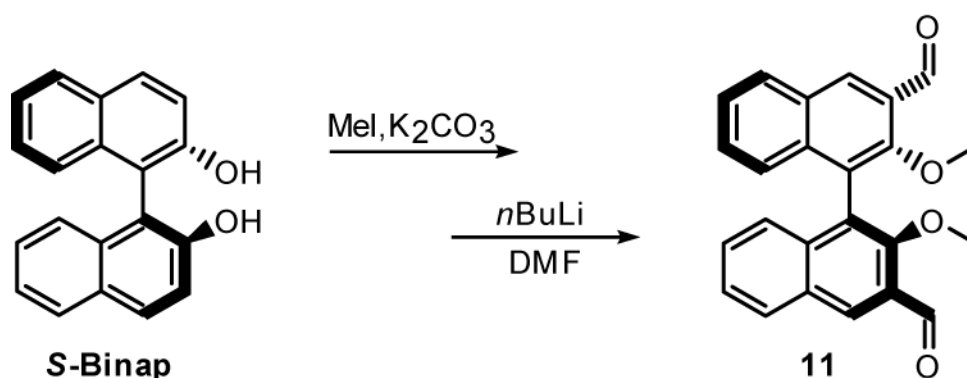
Im ¹³C-NMR-Spektrum des Hydroxylamins **4g** können alle Signale der Verbindung zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome der benzhydrylischen Position treten bei 72.6 ppm in Resonanz. Die unterschiedlichen Gruppen von C–H-Einheiten im aromatischen Bereich zeigen zwischen 127.0 und 128.9 ppm sechs Signale.

Das ESI-Massenspektrum der Verbindung **4g** zeigt zwei Molekülionenpeaks bei $m/z = 501$ und $m/z = 479$, ionisiert durch Na⁺ und H⁺.

1.3 Synthese eines Binaphthol-basierten Bishydroxylamins

Als weiterer gut verfügbarer und strukturell interessanter chiraler Grundkörper wurde das 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol ausgewählt. Das Molekül verfügt aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit der beiden Naphthol-Einheiten gegeneinander über eine C_2 -Chiralität. Die Methode der Wahl zur Darstellung von Binaphtholen ist die oxidative Kupplung von 2-Naphthol durch Umsetzung mit einem Metall wie Fe(III), Mn(III) und Cu(II).¹³⁴ Diese Kupplungsreaktionen führen zu einem Racemat aus den möglichen *R*- und *S*-Enantiomeren.

Verfügbares racemisches Binaphthol wurde durch Umsetzung mit chiralen Ammoniumsalzen in seine beiden Enantiomere aufgetrennt.¹³⁵ Das erhaltene *S*-Binaphthol konnte dann in einer zweistufigen Synthese analog vorhandener Vorschriften aus der Literatur in den Methoxy-Binaphthol-Dicarbaldehyden **11** überführt werden (Schema 4.10).^{136,137}



Schema 4.10: Synthese des Methoxy-Binaphthyl-Carbaldehyds **11**.

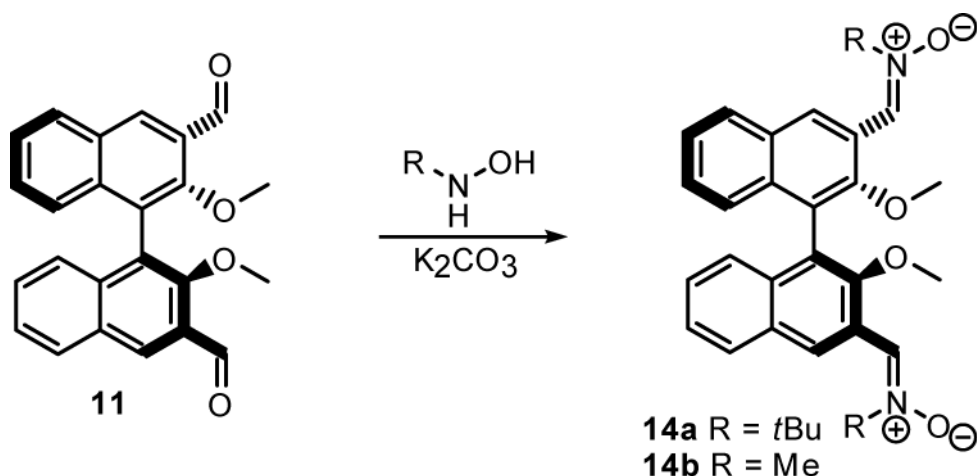
Der Aldehyd **11** war Ausgangspunkt von Überlegungen zur Funktionalisierung dieses Gerüsts mit Hydroxylamin-Einheiten. Aldehyde reagieren mit Monoalkylhydroxylaminen zu Nitronen. Bei der Synthese der oben gezeigten Bishydroxylamine am Cyclohexan-Grundkörper konnten Nitrone sehr selektiv mit Trichlorsilan in Hydroxylamine überführt werden. Dies war auch das gewünschte Reduktionsmittel, um in einer angestrebten zweistufigen Synthese aus dem Aldehyd das Dinitron und daraus das Bishydroxylamin zu generieren.

4. Eigene Ergebnisse

Der benötigte Aldehyd **11** konnte in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Durch Reaktion von *S*-Binaphthol mit Methyljodid in Aceton wurde das Binaphthol in den Methylether überführt. Dieser wurde anschließend unter Ausnutzung des *ortho*-dirigierenden Effektes der Methoxy-Funktionen mit Tetramethylethyldiamin und *n*-Butyllithium in 3- und 3'-Position deprotoniert und mit Dimethylformamid zum Bisaldehyd **11** umgesetzt.

Charakteristische Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung in CDCl_3 sind die Singulets für die Aldehyd-Protonen bei 10.57 ppm, das Proton der benachbarten C–H-Gruppe an C4 bei 8.65 ppm und die Protonen der Methoxygruppen bei 3.57 ppm.

Der Aldehyd wurde in Ethanol mit Alkylhydroxylaminen umgesetzt (Schema 4.11). Hier wurden *N*-Methylhydroxylamin in Form des kommerziell erwerblichen Hydrochlorids und aus *tert*-Butylamin hergestelltes *N*-(*tert*-Butyl)hydroxylamin eingesetzt.



Schema 4.11: Umsetzungen des Carbaldehyden **11** mit *N*-Alkylhydroxylaminen.

Der Aldehyd **11** wurde in Ethanol mit *N*-(*tert*-Butyl)hydroxylamin für fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Nitron **14a** mit Dichlormethan extrahiert. Das Produkt konnte in reproduzierbar guten Ausbeuten als gelbes Pulver erhalten werden.

Die Verbindung kristallisierte durch langsames Einengen einer Dichlormethan-Lösung, die mit wenig Ethanol versetzt wurde, in Form farbloser Platten in der tetragonalen Raumgruppe $P4_14_2$

mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 4.21 zeigt die Struktur eines einzelnen Moleküls im Festkörper.

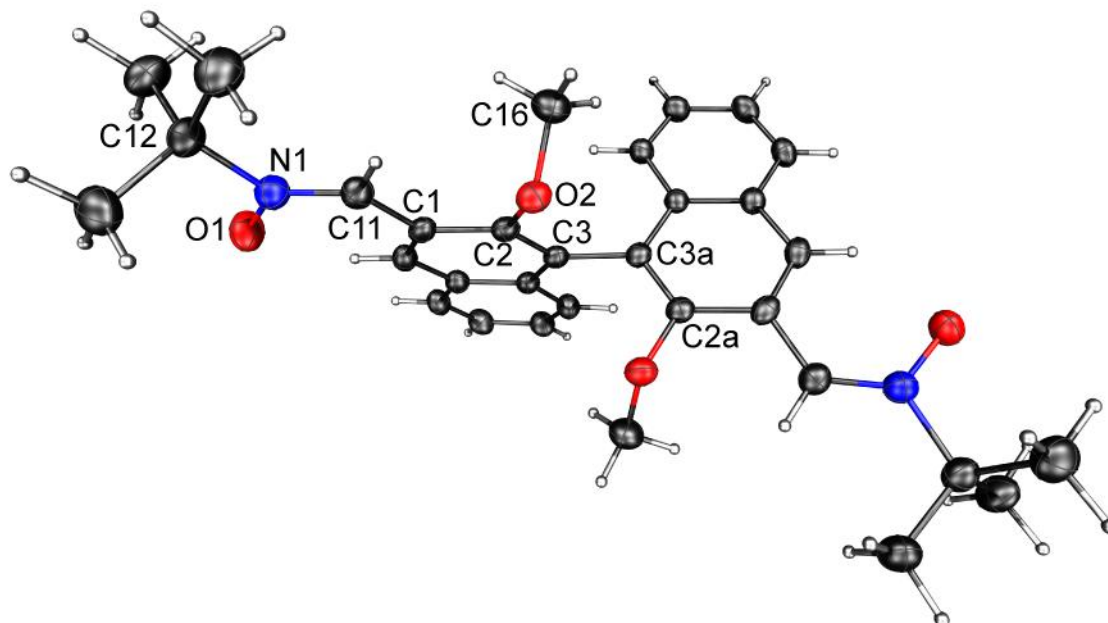


Abb. 4.21: Molekülstruktur von **14a**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Wichtige Strukturparameter des Dinitrons **14a** sind in der **Tabelle 4.5** zusammengefasst. Die Längen der C11=N1-Doppelbindung mit 1.308(3) Å und der Me₃C–N-Bindungen mit 1.521(3) Å liegen im Bereich der Längen der entsprechenden Bindungen im Cyclohexan-basierten Nitron **3a**. Im Vergleich zu den Bindungslängen in Iminen sind diese beiden Bindungen auffallend lang. Die Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen betragen 1.297(3) Å und zeigen dadurch die für Nitrone charakteristische Länge, die ebenso mit der Bindungslänge im Nitron **3a** vergleichbar sind und gute Übereinstimmung zeigen. Die Länge der Bindung zwischen den beiden Naphtyl-Systemen ist mit 1.506(4) Å für die Bindung zweier sp²-Kohlenstoffatome auffallend lang, was sich durch die Verdrehung und damit ausbleibende Konjugation erklären lässt.

4. Eigene Ergebnisse

Tabelle 4.5: Ausgewählte Bindungsparameter der Verbindung **14a**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1—O1	1.297(3)	C11—N1—O1	123.6(2)
N1—C11	1.308(3)	C12—N1—O1	112.9(2)
N1—C12	1.521(3)	C11—N1—C12	123.4(2)
O2—C16	1.427(3)	N1—C11—C1	125.5(2)
O2—C2	1.377(3)	C2—C1—C11	118.4(2)
C1—C11	1.453(3)	C1—C2—O2	118.3(2)
C1—C2	1.441(3)	C2—O2—C16	112.9(2)
C3—C3A	1.506(4)	C2—C3—C3A	121.1(2)

Die Winkelsummen an den Stickstoffatomen betragen jeweils 359.9°, damit zeigen sie die erwartete Planarität. Die Nitron-Funktion liegt im Festkörper in der Ebene des jeweiligen Naphthylsystem, was eine optimale Konjugation der Doppelbindung mit dem aromatischen System ermöglicht. Die beiden Substituenten an C2 und C3 liegen in einer Ebene. Die Methylgruppe der Methoxy-Funktion ist aus dieser Ebene herausgedreht. Eine genaue Betrachtung der beiden Naphthylringe zeigt, dass diese deutlich gegeneinander verdreht sind. Die Wechselwirkung der beiden aromatischen Systeme ist durch die nahezu orthogonale Orientierung zueinander minimiert.

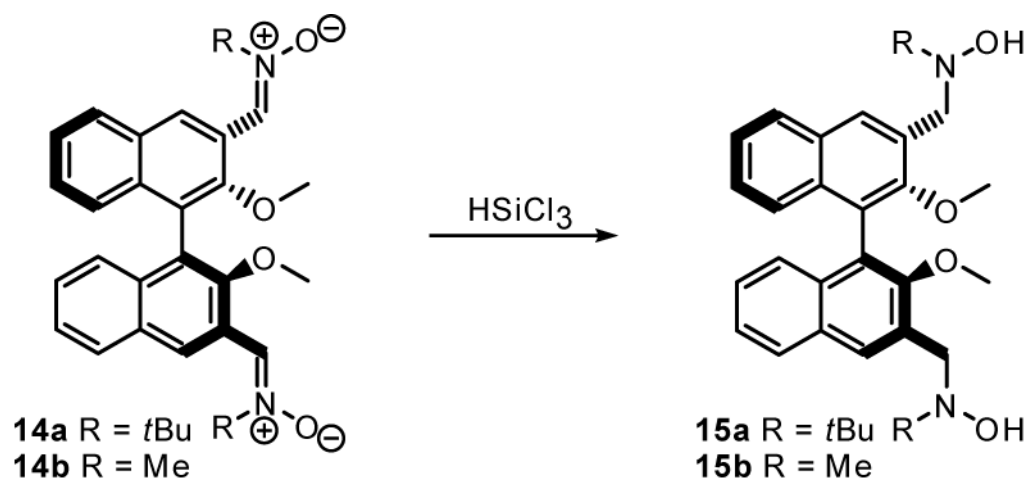
Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **14a** in CDCl₃ zeigt die Singulets der Nitron-Protonen bei 10.25 ppm, das Proton der benachbarten C–H-Gruppe an C4 bei 8.24 ppm und die Protonen der Methoxygruppen bei 3.31 ppm. Das erwartete Singulett für die Protonen *tert*-Butyl-Gruppe tritt bei 1.70 ppm auf.

Analog wurde der Aldehyd **11** mit *N*-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid zur Reaktion gebracht und das Nitron **14b** erfolgreich als gelber Feststoff isoliert. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung in CDCl₃ zeigt für die Nitron-Protonen ein Singulett bei 10.13 ppm, das Proton der benachbarten C–H-Gruppe an C4 als Singulett-Signal bei 7.97 ppm und die Protonen der Methoxygruppen bei 4.02 ppm. Das Singulett der Methyl-Gruppen tritt bei 3.31 ppm auf.

Anschließend erfolgte die Reduktion der beiden erhaltenen Nitrone zum Hydroxylamin. Das *tert*-Butyl-Nitron **14a** wurde in Dichlormethan bei –78°C mit Trichlorsilan zur Reaktion gebracht. Nach erfolgreichen kleinen Ansätzen (< 5 mmol) nach dem Syntheseprotokoll, das auch bei den Cyclohexan-Systemen zielführend war, überraschte, dass bei Reaktion im 15 mmol Maßstab nur teilweise umgesetztes Edukt identifizierbar war. Die Erhöhung der eingesetzten Menge

Trichlorsilan und eine Verlängerung der Reaktionsdauer führten in nachfolgenden Experimenten zum Ziel (Schema 4.12).

Nach der bekannten Aufarbeitung wurde das Hydroxylamin **15a** als hellgelber, voluminöser Feststoff erhalten. Andere Reduktionsmittel wurden nicht getestet.



Schema 4.12: Reduktion der Dinitrone **14a** und **14b**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung in CDCl_3 zeigt die Singulets für die *tert*-Butyl-Protonen bei 1.28 ppm, das Proton der benachbarten C–H-Gruppe an C4 bei 8.14 ppm und die Protonen der Methoxygruppen bei 3.30 ppm. Die diastereotopen Protonen der beiden benzyliischen CH_2 -Gruppen treten als zwei Dubletts mit Dacheffekt bei 3.98 und 4.32 ppm auf ($^2J_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz). Ein sehr breites Signal bei 4.61 ppm zeigt das Signal der OH-Gruppe.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Hydroxylamins **15a** können alle Signale der Verbindung zugeordnet werden. Die benzyliischen Kohlenstoffatome treten bei 59.2 ppm auf. Das ESI-Massenspektrum der Verbindung zeigt zwei Molekülionenpeaks bei $m/z = 539$ und $m/z = 517$, ionisiert durch Na^+ und H^+ .

Das Methyl-Nitron **14b** wurde analog der Reaktion des *tert*-Butyl-Nitrons **14a** umgesetzt. Die Umsetzung lieferte das Hydroxylamin **15b** als hellgelbes Pulver. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung in CDCl_3 zeigt die diastereotopen Protonen der beiden benzyliischen CH_2 -Gruppen als zwei Dubletts bei 4.05 ppm und 4.16 ppm ($^2J_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz). Die beiden Signale zeigen einen starken Dacheffekt (Abb. 4.22).

4. Eigene Ergebnisse

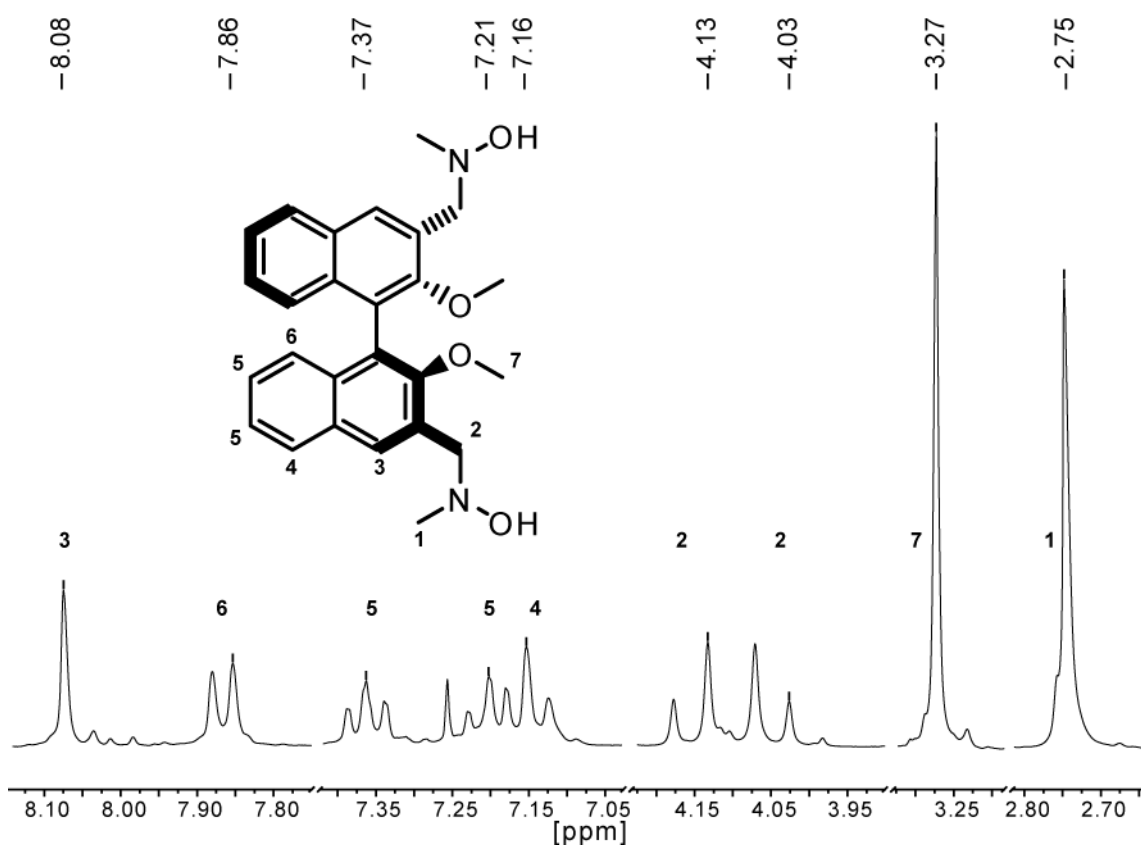


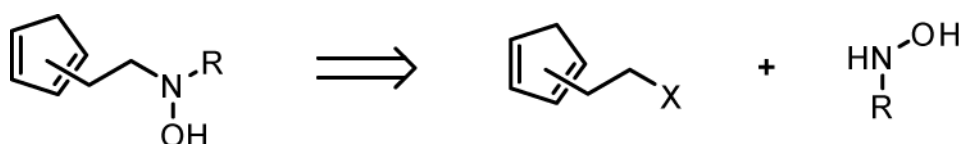
Abb. 4.22: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **15b** in CDCl₃ bei Raumtemperatur (Zuschnitt).

Das ¹³C-NMR-Spektrum des Hydroxylamins **15b** zeigt ein Signal für die C-Atome der Stickstoff-Methylgruppen (48.4 ppm). Die CH₂-Gruppen treten bei 61.1 ppm auf. Die neun Signale zwischen 124.7 und 133.8 ppm zeigen Naphthyl-C-Atome. Die Methoxy-substituierten C-Atome zeigen ein Signal bei 155.4 ppm.

Mit den Hydroxylaminen **15a** und **15b** steht ein neuer Typ von chiralen Hydroxylaminen zur Verfügung. Neben den Hydroxylaminen verfügt das System über potentiell donorfähige Methoxygruppen. Das Rückgrat hat eine eingeschränkte, aber dennoch vorhandene Flexibilität. Die Funktionalisierung in 3,3'-Position führt im Vergleich zum Cyclohexan-System zu einem größeren Abstand der Hydroxylamin-Funktionen zueinander. Bei der angestrebten Verwendung als dianionischer Ligand ist daher, unter Berücksichtigung der Orientierung der Methoxy-Gruppen, nicht zwangsläufig die Koordination an das gleiche Lewis-acide Metallatom zu erwarten. Dieses Reaktionsverhalten ist dabei, unter der Voraussetzung Bishydroxylamine auch zur Ausbildung dinuklearer Organometallkomplexe zu verwenden und damit zwei reaktive Metallatome aufzunehmen, durchaus wünschenswert.

1.4 Synthese von Fluorenyl-Hydroxylaminen

Im Rahmen der Funktionalisierung von Hydroxylaminen wurde neben dem Aufbau von Bishydroxylaminen an potentiell chiralen Grundkörpern auch die Kombination von Dialkylhydroxylaminen mit anderen Donorsystemen angestrebt. Von besonderem Interesse waren hier Hydroxylamin-funktionalisierte Cyclopentadienyl-Systeme. Einem klassischen Ansatz folgend sollte die Cyclopentadienyl-Einheit über einen der Alkyl-Substituenten an ein Dialkylhydroxylamin angebunden werden, um so die geeignete Ligandenvorstufe zu erhalten. Verschiedene Voruntersuchungen zur Ermittlung einer geeigneten Synthesestrategie führten zu dem Schluss, dass die geeignete Herangehensweise die Einführung des Hydroxylamins im letzten Schritt der Synthese war.



Schema 4.13: Synthesestrategie.

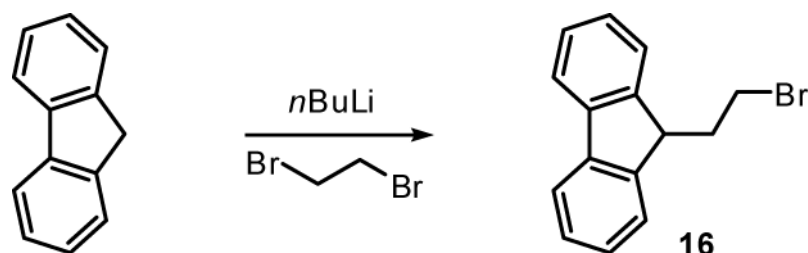
Die Synthese der gewünschten Systeme wurde daher durch Reaktion einfach zugänglicher *N*-Monoalkylhydroxylaminen mit geeigneten organischen Vorstufen angestrebt (Schema 4.13). Solche *N*-Alkylierungen von *N*-monosubstituierten Hydroxylaminen werden zumeist mit Halogenalkanen in Anwesenheit einer Base und in protischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Wasser oder HMPA durchgeführt.¹³⁸

Für die Versuche zur Darstellung geeigneter Alkylbromide wurde Fluoren als Cyclopentadien-Analogon ausgewählt. Fluoren kann in seiner deprotonierten Form als Fluorenyligand in Metallocen-Komplexen die Position des Cyclopentadienyl-Anions einnehmen und wurde erfolgreich zur Synthese von verbrückten Metallocenen der Gruppe 4 mit verbrückten Amid-Fluorenylliganden eingesetzt.¹³⁹

Die Darstellung des Bromethylfluorens **16** erfolgte nach einer Literaturvorschrift.¹⁴⁰ Dazu wurde Fluoren in Diethylether mit *n*-Butyllithium deprotoniert und mit Dibrommethan umgesetzt (Schema 4.14). Extraktion mit Hexan lieferte das Bromid als hellgelbes Öl, das bei Lagerung im

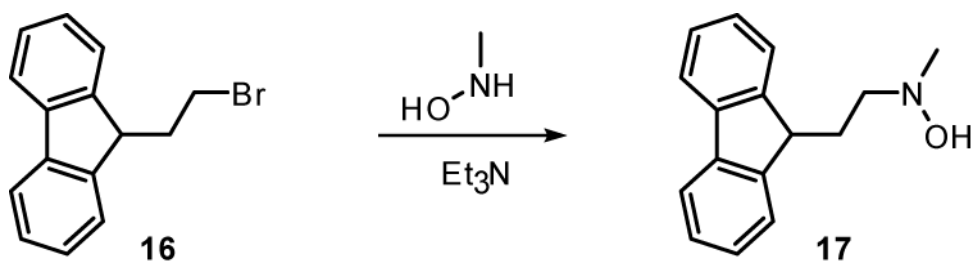
4. Eigene Ergebnisse

Kühlschrank fest wurde. GC/MS-Untersuchungen und NMR-Spektren bestätigten die alleinige Bildung des gewünschten Bromids **16** in guten Ausbeuten.



Schema 4.14: Synthese des Bromethylfluorens **16**.

Das Bromethylfluoren **16** wurde dann in Ethanol mit *N*-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid zur Reaktion gebracht. Dabei wurde das Hydroxylamin im Überschuss eingesetzt und Triethylamin als Base verwendet. Die Reaktionslösung wurde für 72 h zum Rückfluss erhitzt und dann aufgearbeitet (Schema 4.15). Das Hydroxylamin **17** wurde in guten Ausbeuten als gelber Feststoff erhalten.



Schema 4.15: Synthese des Fluorenyl-Hydroxylamins **17**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **17** in CDCl_3 zeigt für die vier Protonen der Ethylbrücke ein Multiplett von 2.35 bis 2.44 ppm (Abb. 4.23). Ein scharfes Singulett bei 2.53 ppm zeigt die Resonanz der Methyl-Gruppe am Stickstoffatom. Das Proton am Kohlenstoffatom C9 des Fluorens zeigt ein Triplett bei 4.08 ppm mit einer Kopplungskonstante von 5.5 Hz. Im aromatischen Bereich sind die erwarteten vier Signale für die vier Paare chemisch inäquivalenter C-H-Gruppen sichtbar.

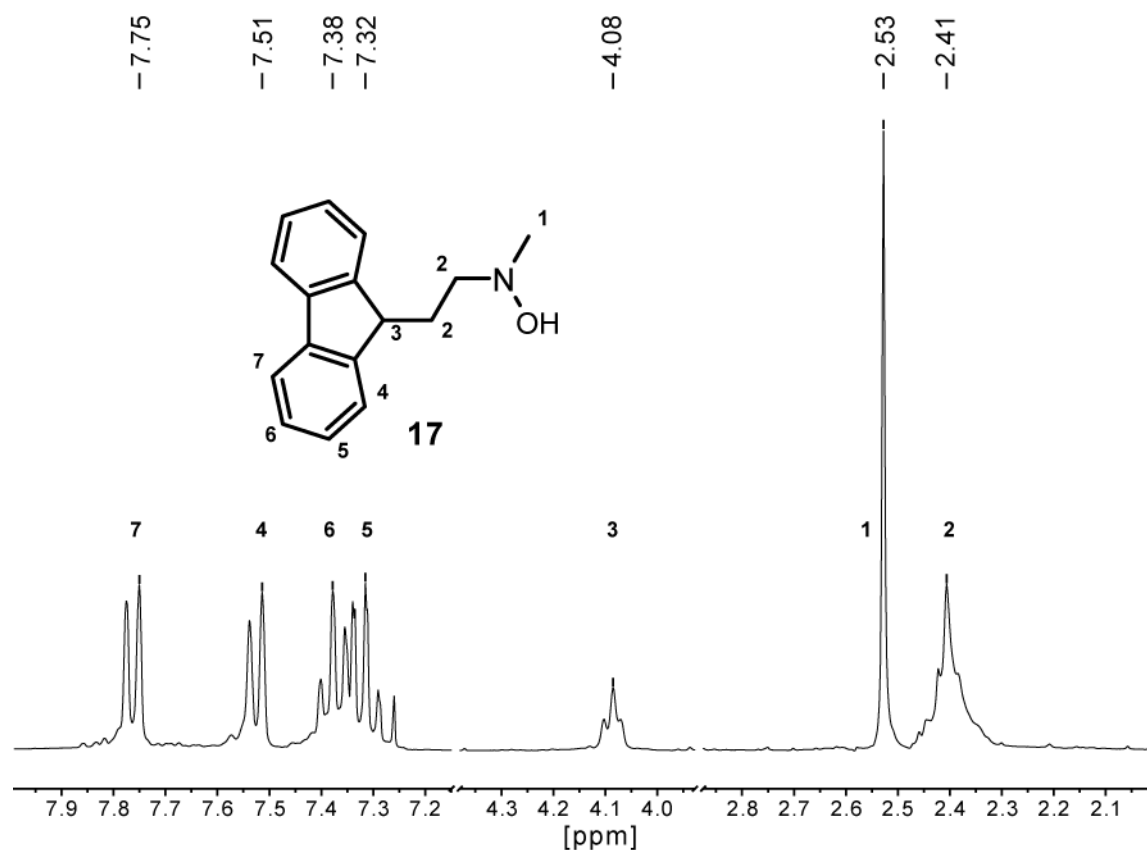


Abb. 4.23: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **17** in CDCl₃ bei Raumtemperatur (Zuschnitt).

Das ¹³C-NMR-Spektrum des Hydroxylamins **17** zeigt die beiden Signale für die Ethylbrücke bei 30.3 und 58.0 ppm (am Stickstoffatom) und das Signal des Brückenkopf-Kohlenstoffatoms bei 45.6 ppm. Die Methyl-Gruppe wird bei 48.8 ppm sichtbar. Im aromatischen Bereich zeigen vier Signale die unterschiedlichen Paare von C-H-Gruppen. Bei 141.2 und 146.8 ppm treten die vier *ipso*-Kohlenstoffatome in Resonanz. Das ESI-Massenspektrum der Verbindung zeigt den Molekülionenpeak bei $m/z = 240$, ionisiert durch H⁺.

Analog zur Synthese des Hydroxylamins **17** konnte ein weiteres Fluorenyl-Alkyl-Hydroxylamin synthetisiert werden (Abb. 4.24). Unter Verwendung von 1,3-Dibrompropan wurde eine Verlängerung der Kettenlänge zwischen Hydroxylamin und Fluoren erreicht. Das intermediär erhaltene 9-(3-Brompropyl)fluoren (**18**) konnte wie gewünscht in Ethanol zum Hydroxylamin umgesetzt werden und nach säulenchromatographischer Aufarbeitung das Hydroxylamin **19** als gelber Feststoff in moderaten Ausbeuten isoliert werden. ESI-MS Untersuchungen und NMR-Spektren bestätigten die erfolgreiche Synthese.

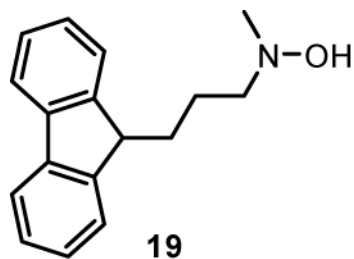


Abb. 4.24: Propylen-verbrücktes System **19**.

Die Untersuchungen am Fluoren-Grundkörper zeigten, dass die Synthese gewünschter Hydroxylamin-funktionalisierter Cyclopentadien-Systeme durch Reaktion einfach zugänglicher *N*-Monoalkylhydroxylaminen mit geeigneten organischen Vorstufen zielführend war. Andere Ansätze führten nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Dabei war das Fluoren im Ablauf dieser Synthese ein gut handhabbares Cyclopentadien Äquivalent. Als potentieller Ligand in Metallocen-Komplexen ist das Fluorenyl-System allerdings als schwacher Donor einzustufen. Ein Austausch gegen stärker koordinierende Fünfring-Systeme sollte daher angestrebt werden.

Insgesamt erwiesen sich die Synthesen geeigneter Alkylvorstufen zur Umsetzung mit dem Hydroxylamin als nicht trivial. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche mehrstufige Ansätze zur Einführung einer Tetramethylcyclopentadien-Einheit bearbeitet und verworfen.

2. Reaktionen der Cyclohexandiyl-Bishydroxylamine

2.1 Lithiierung und Reaktionen mit Chlorsilanen

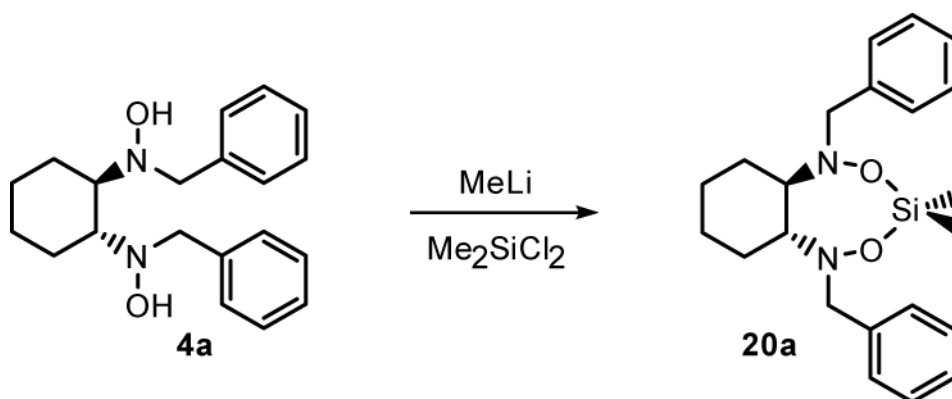
Die ersten Reaktionen zur Untersuchung der Verwendung der Cyclohexyl-Bishydroxylamine als anionische Liganden-Systeme befassten sich mit der Deprotonierung der Systeme. Mit den lithiierten Hydroxylaminen sollten später Transmetallierungsreaktionen durchgeführt werden. Wichtig war es, Informationen über Löslichkeit und Reaktivität zu erhalten. Hier standen Versuche zur selektiven Deprotonierung beider OH-Gruppen im Fokus.

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass bei Reaktionen einfacher *N,N*-Dialkylhydroxylamine mit den Alkylen, Alkoxiden oder Hydriden der Alkalimetalle die entsprechenden Alkalimetallderivate der Hydroxylamine erhalten werden können. Der elektropositive Charakter dieser Elemente führt dazu, dass solche Verbindungen in hochaggregierten Netzwerken vorliegen und verschiedene hexamere oder auch polymere Strukturen ausbilden.¹⁰⁰ Hier wurden Spezies beobachtet, in denen freie Hydroxylamine als Teile der Aggregate vorlagen und die vollständige Deprotonierung aller OH-Gruppen nicht stattfand.

Bei den Bishydroxylaminen galt es, ein solches Reaktionsverhalten auszuschließen und gleichzeitig Informationen über das Koordinationverhalten zu erhalten. Das Benzyl-substituierte Bishydroxylamin **4a** sollte dazu mit Alkyllithiumreagenzien deprotoniert und mit Chlorsilanen abgefangen werden.

Es zeigte sich, dass Methyllithium ein geeignetes Reagenz ist, um das Bishydroxylamin in Diethylether erfolgreich zu deprotonieren. Nach Umsetzung der Lithiohydroxylamine mit Chlorsilanen konnten entsprechende Silane erhalten werden (Schema 4.16).

Dazu wurde das Bishydroxylamin **4a** eingewogen, in Diethylether suspendiert und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorsichtig tropfenweise mit Methyllithium versetzt. Es entstand eine blassgelbe Lösung. Bei alternativer Durchführung in THF, ergab sich bei Lithiierung des Hydroxylamins eine satte, rote Reaktionslösung. Die Reaktionslösung wurde mit Dichlordimethylsilan versetzt und das Produkt **20a** als farbloser Feststoff erhalten.



Schema 4.16: Lithiierung und Reaktion mit Dichlordimethylsilan.

Die Verbindung kristallisierte durch langsames Abkühlen einer gesättigten Hexan-Lösung eines Ansatzes mit dem racemischen Bishydroxylamin **4a** in Form farbloser Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 4.25 zeigt die Struktur eines einzelnen Moleküls im Festkörper.

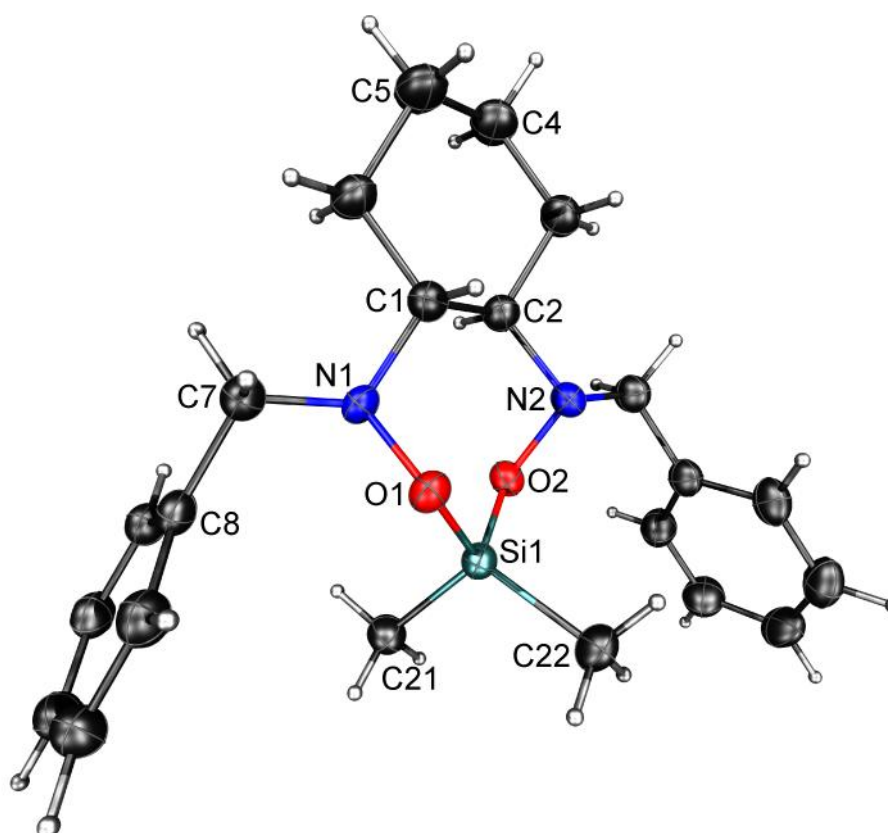


Abb. 4.25: Molekülstruktur von **20a**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Wichtige und charakteristische Strukturparameter der Verbindung **20a** zeigt **Tabelle 4.6**. Durch Ausbildung von zwei kovalenten Bindungen der beiden Sauerstoffatome an das gleiche Siliciumatom entsteht ein Siebenring-Heterozyklus, der von den beiden zur Cyclohexan-C1–C2–C4–C5-Ebene senkrecht stehenden Benzyl-Systeme der Stickstoffatome eingefasst wird.

Tabelle 4.6: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **20a**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1–O1	1.477(2)	N1–O1–Si1	107.3(1)
N2–O2	1.475(2)	N2–O2–Si1	108.9(1)
O1–Si1	1.667(1)	O1–Si1–O2	106.5(1)
O2–Si1	1.648(1)	O1–Si1–C21	114.2(1)
Si1–C21	1.852(2)	O2–Si1–C22	115.4(1)
Si1–C22	1.851(2)	O2–Si1–C21	104.2(1)
N2–C2	1.493(2)	C21–Si1–C22	112.1(1)
N1–C1	1.489(2)	O1–Si1–C22	104.8(1)
N1–C7	1.479(2)	C1–N1–O1	105.2(1)
C7–C8	1.504(2)	C1–N1–C7	115.1(1)
C1–C2	1.549(3)	C7–N1–O1	103.3(1)
C4–C5	1.503(3)		

Im Cyclohexan-Ring mit der erwarteten Sessel-Konformation zeigt die Bindung C1–C2 mit 1.549(3) Å eine leichte Streckung und die Bindung C4–C5 mit 1.503(3) Å eine leichte Stauchung. Die beiden N–O-Funktionalitäten sind in äquatorialer Position angebunden und zeigen mit N–O-Bindungslängen von 1.477(2) Å bzw. 1.475(2) Å keinen Unterschied zur gefundenen Bindungslänge der N–O-Funktion des freien Cyclohexanbishydroxylamins (N–OH: 1.479(2) Å). Die O-Atome liegen jeweils in der C1–C2–C4–C5-Ebene des Cyclohexans und sind vom benachbarten N-Atom aus gesehen zur gleichen Seite wie die C–H-Gruppen am Cyclohexan orientiert. Die Bindung der O-Atome zum Si-Atom sind 1.667(1) Å und 1.648(1) Å, die Si-C-Bindung 1.852(2) Å und 1.851(2) Å lang. Beide Bindungstypen zeigen in ihrer Länge gute Übereinstimmung mit vergleichbaren Beispielen von zwei *end-on*-gebundenen N–O-Funktionen am Silicium aus der Literatur (Si–O: 1.675(3) Å im MetBuSi–(ONH₂)₂, 1.660(2) im MetBuSi–(ONHTMS)₂, 1.651 Å im PhC₄Si–(ONMe₂)₂; Si–C: 1.846(3) im Me–Si*t*Bu(OH₂)₂^{141,142}. Die Bindungswinkel an den beiden O-Atomen liegen mit 107.3° und 108.9° zwischen den beobachteten Werten der genannten Beispiele (N–O–Si: 112.3° im MetBuSi–(ONH₂)₂, 113.3° im im MetBuSi–(ONHTMS)₂, 104.3° und 105.8° im PhC₄Si–(ONMe₂)₂). Die Bindungsgeometrie am Siliciumatom entspricht einem

4. Eigene Ergebnisse

verzerrten Tetraeder. Der C–Si–C-Winkel beträgt 112.1° und ist damit größer als der O–Si–O-Winkel mit 106.5° . Die Winkelsummen an den Stickstoffatomen betragen 323.6° und 321.9° . Sie haben eine verzerrt trigonal pyramidale Geometrie und zeigen keine Wechselwirkung mit dem Siliciumatom.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **20a** in CDCl_3 zeigt nahezu das Signalmuster des Spektrums des freien Hydroxylamins **4a** (Abb. 4.26). Neu hinzugekommen ist ein breites Signal bei -0.71 ppm der beiden Si-gebundenen Methyl-Gruppen. Die diastereotopen Signale der benzylichen Protonen zeigen zwei Dubletts bei 3.63 und 4.17 ppm mit einer Kopplungskonstante von 12.2 Hz. Das Dublett bei höherem Feld zeigt eine Verbreiterung des Signalmusters. Die insgesamt zehn aromatischen Protonen treten bei 7.21 bis 7.34 ppm als Multiplett in Resonanz.

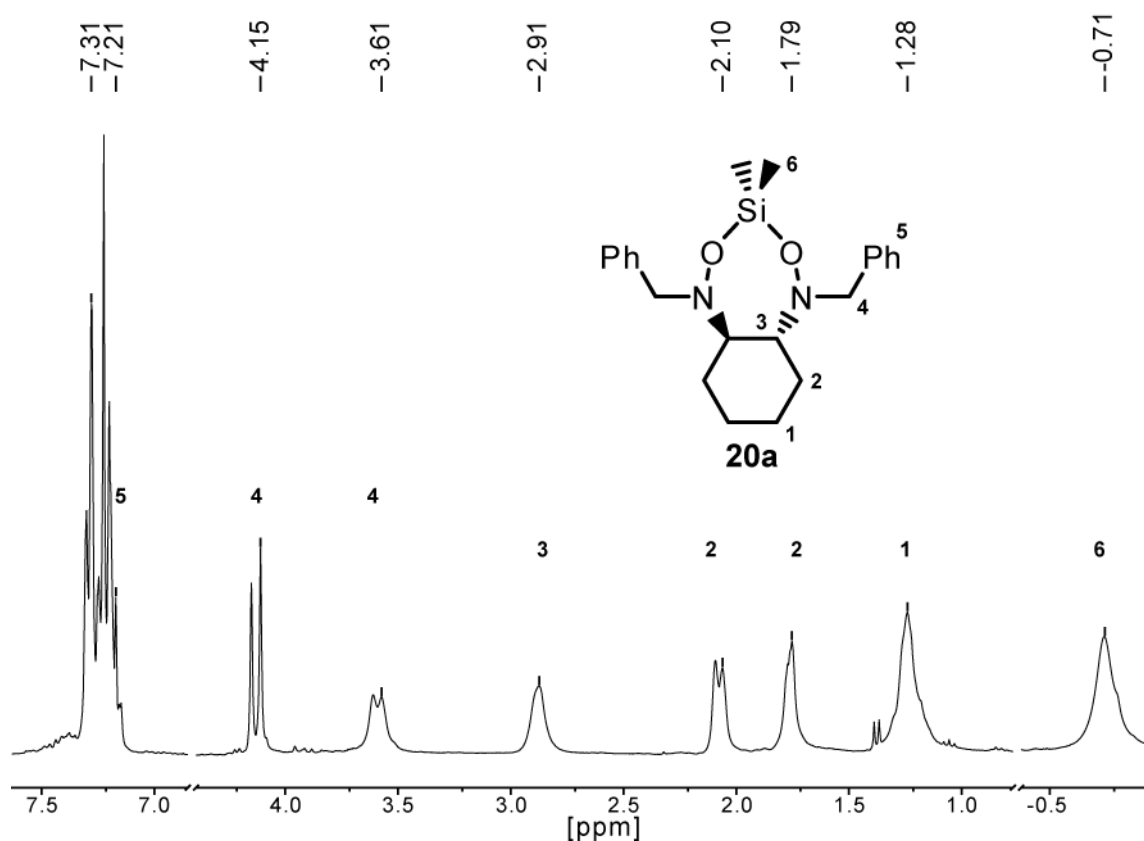
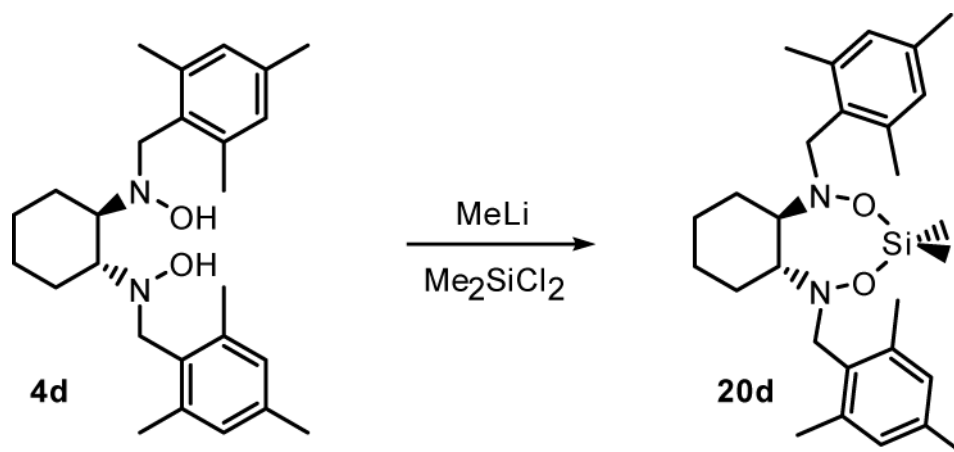


Abb. 4.26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **20a** in CDCl_3 bei Raumtemperatur (Zuschnitt).

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **20a** in CDCl_3 zeigt ebenso eine große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Spektrum des Eduktes und kann der Verbindung vollständig zugeordnet

werden. Das Signal der Kohlenstoffatome der Si-gebundenen Methylgruppen liegt bei -4.92 ppm. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum der Verbindung **20a** zeigt ein einzelnes Signal bei 4.8 ppm die Resonanz des vierfach-koordinierten Siliciums.

Die oben gezeigte Reaktion konnte auch parallel mit dem Mesityl-Derivat des Cyclohexyl-Bishydroxylamins durchgeführt werden. Dabei zeigt das Hydroxylamin **4d** im verwendeten Lösungsmittel eine geringere Löslichkeit. Die Lithiierung wurde daher über Nacht durchgeführt und die erhaltene Suspension dann mit Dichlordimethylsilan versetzt. Nach 1 h wurde das Produkt durch Extraktion mit Hexan isoliert (Schema 4.17).



Schema 4.17: Lithiierung und Reaktion mit Dichlordimethylsilan.

Es wurde ein heller, feiner Feststoff erhalten. Verbindung **20d** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer gesättigten Hexan-Lösung eines Ansatzes mit dem Bishydroxylamin **4d** in Form farbloser Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Dabei befinden sich zwei unabhängige Moleküle direkt gegenüber. Abb. 4.27 zeigt die Struktur dieser zwei Moleküle im Festkörper.

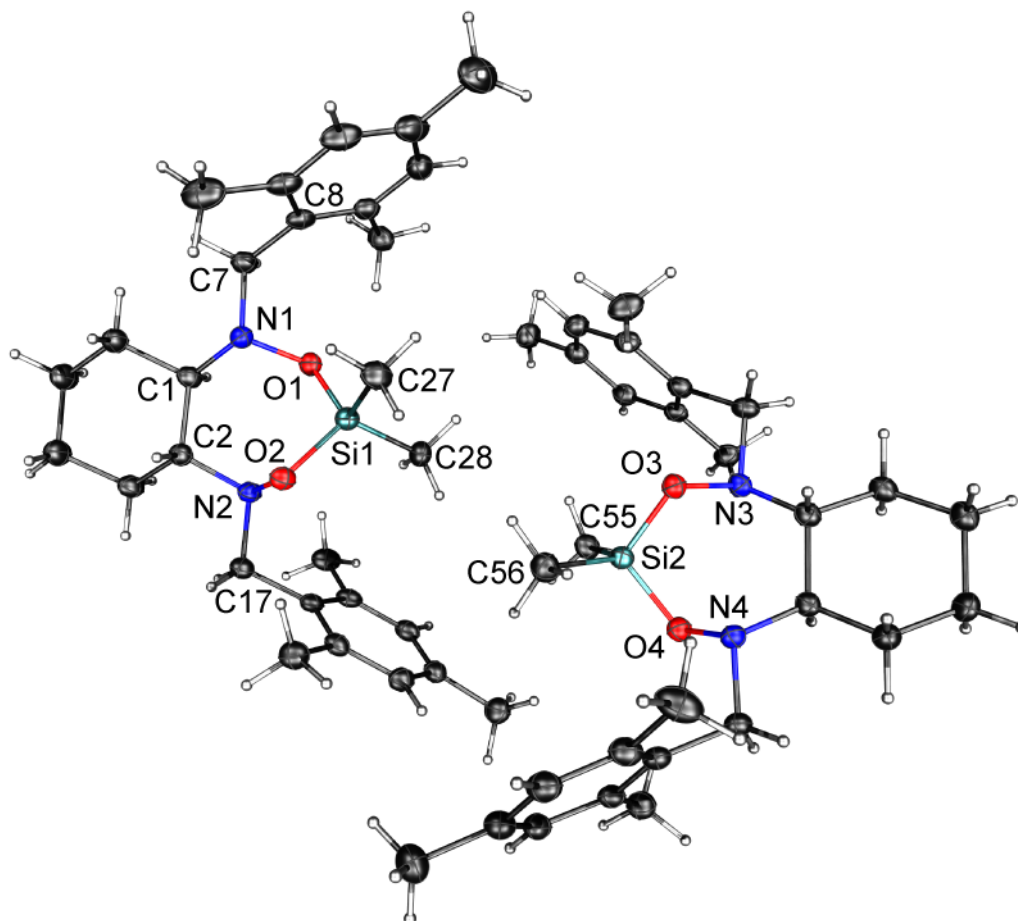


Abb. 4.27: Molekülstruktur von **20d**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Wichtige Strukturparameter von Verbindung **20d** sind in **Tabelle 4.7** zusammengefasst. Dabei fällt die große strukturelle Ähnlichkeit mit dem Benzyl-Derivat auf. Die Längenparameter sind im Abgleich mit der Struktur von Verbindung **20a** von guter Übereinstimmung. Wiederum wird eine Streckung (C1–C2 mit 1.562(2) Å) bzw. Stauchung (C4–C5 mit 1.518(2) Å) der C–C-Bindungen im Ring beobachtet.

Tabelle 4.7: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **20d**.

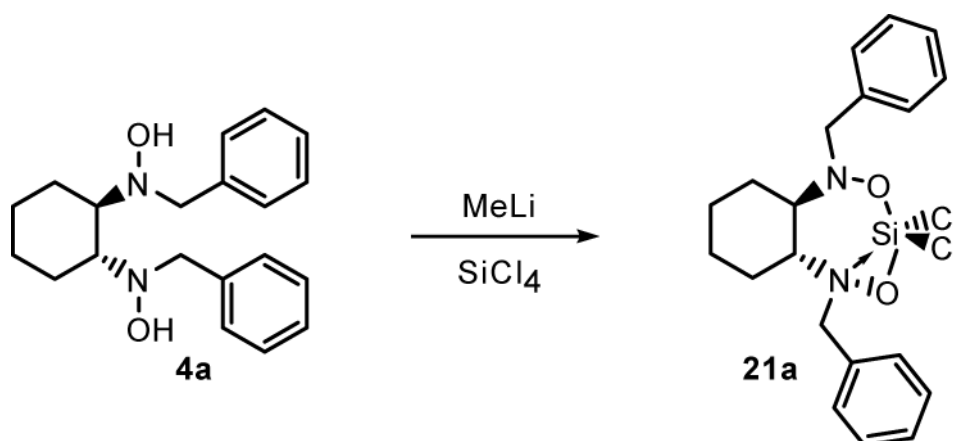
Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1—O1	1.480(2)	C1—N1—O1	104.1(1)
N2—O2	1.471(2)	C2—N2—O2	105.5(1)
N1—C1	1.479(2)	N1—O1—Si1	106.6(1)
N2—C2	1.484(2)	N2—O2—Si1	109.1(1)
O1—Si1	1.660(1)	O1—Si1—O2	105.7(1)
O2—Si1	1.651(1)	O1—Si1—C27	115.1(1)
Si1—C27	1.841(2)	O2—Si1—C27	104.6(1)
Si1—C28	1.846(2)	O2—Si1—C28	114.0(1)
C1—C2	1.562(2)	C27—Si1—C28	112.2(1)
C4—C5	1.518(2)	O1—Si1—C28	105.5(1)
N3—O3	1.476(2)	N3—O3—Si2	108.1(1)
N4—O4	1.474(2)	N4—O4—Si2	108.3(1)
O3—Si2	1.657(1)	O3—Si2—O4	106.2(1)
O4—Si2	1.660(1)	C55—Si2—C56	113.5(1)
Si2—C55	1.842(2)		
Si2—C56	1.845(2)		

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **20d** in CDCl_3 zeigt nahezu die gleichen Parameter wie das des freien Hydroxylamins **4d**. Die diastereotopen Protonen der benzyllischen Methylen-Einheit zeigen zwei Signale bei 3.75 und 4.21 ppm mit einer Kopplungskonstante von 13.1 Hz. Das Signal bei höherem Feld zeigt ein breites Multiplett. Die vier aromatischen Protonen treten bei 6.83 ppm als Singulett auf. Neu ist ein breites Signal bei 0.06 ppm für die Protonen der Si-gebundenen Methylgruppen. Die NMR Probe wurde nach der Messung direkt vom Lösungsmittel befreit und mit ESI-MS untersucht. Das Massenspektrum zeigt eindeutig Verbindung **20d** mit einem Molekülionenpeak bei $m/z = 467$, ionisiert durch H^+ . Das ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 kann der Verbindung ebenso vollständig zugeordnet werden.

Nach der erfolgreichen Lithiierung am Hydroxylamin sowie der Isolierung und Charakterisierung wurde die Umsetzung mit weiteren, anders substituierten Silanen angestrebt. Dazu wurde Tetrachlorsilan ausgewählt. Die Substitution der Methyl-Gruppen durch die elektronegativen Chloratome versprach einen stärker Lewis-aciden Charakter am Siliciumatom.

4. Eigene Ergebnisse

Dazu wurde das Bishydroxylamin **4a** eingewogen, in Diethylether suspendiert und die Umsetzung wie oben beschrieben bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Methyllithium durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde dann bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Überschuss Tetrachlorsilan versetzt. Das Produkt wurde isoliert und nach Filtration als farbloser Feststoff erhalten (Schema 4.18).



Schema 4.18: Lithiierung und Reaktion mit Tetrachlorsilan.

Die Verbindung **21a** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer gesättigten Hexan-Lösung in Form farbloser Kristalle in der trigonalen Raumgruppe $P3_1$ mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 4.28 zeigt die Struktur eines einzelnen Moleküls im Festkörper. Es zeigt sich dabei, dass hier ein anderes Strukturmotiv vorliegt und das Siliciumatom eine Fünffach-Koordination aufweist, da im Festkörper eines der Stickstoffatome des Bishydroxylamins an das Siliciumatom koordiniert ist. Es liegen eine *end-on* und eine *side-on* Koordination der N–O-Funktionen vor. Dadurch entsteht ein Sechsring-Heterozyklus mit Sauerstoff-überbrückter Silicium-Stickstoff Bindung.

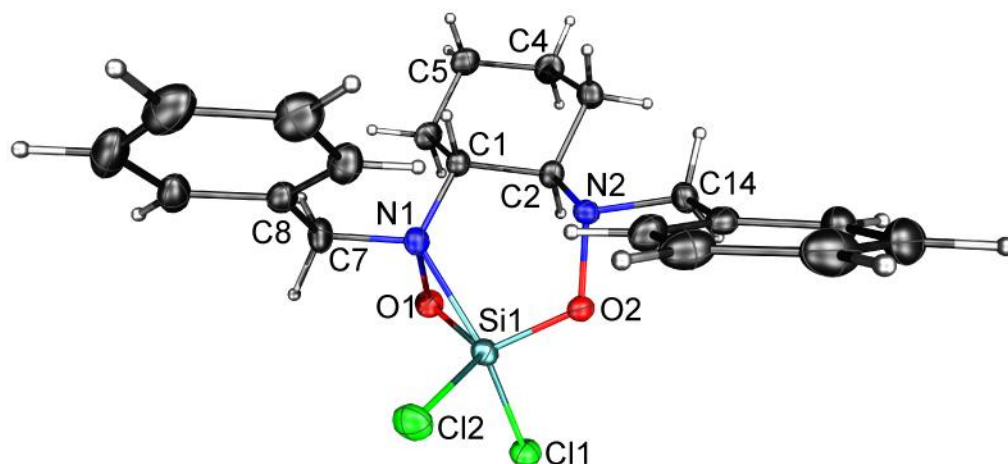


Abb. 4.28: Molekülstruktur von **21a**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Wichtige und charakteristische Strukturparameter von Verbindung **21a** sind in **Tabelle 4.8** zusammengefasst. Durch die Beteiligung eines Stickstoffatoms an der Koordination entsteht ein unsymmetrisches Strukturmotiv mit einem Si-O-N-Dreiring. Das O-Atom der *end-on*-koordinierten Funktion liegt in der C1–C2–C4–C5-Ebene des Cyclohexanrings und ist vom benachbarten N-Atom aus gesehen zur gleichen Seite wie das Proton der C–H-Gruppe orientiert. Das O-Atom der *side-on*-koordinierten Funktion zeigt dagegen zur entgegengesetzten Seite.

Tabelle 4.8: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **21a**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1—O1	1.503(1)	Si1—O2—N2	119.0(1)
N2—O2	1.474(2)	Si1—O1—N1	78.8(1)
N1—C1	1.483(2)	Si1—N1—O1	54.0(1)
N2—C2	1.482(2)	O1—Si1—O2	118.0(1)
N1—Si1	2.010(1)	Cl1—Si1—Cl2	102.0(1)
O1—Si1	1.658(1)	Cl1—Si1—O1	100.8(1)
O2—Si1	1.633(1)	Cl1—Si1—N1	148.0(1)
Si1—Cl1	2.072(1)	Cl1—Si1—O2	98.7(1)
Si1—Cl2	2.042(1)	N1—Si1—O2	97.4(1)
C1—C2	1.537(2)	O1—Si1—N1	47.2(1)
C4—C5	1.526(2)	C7—N1—C1	115.6(1)

Die Bindungslängen der *end-on*-N–O–Si-Einheit zeigen mit 1.633(1) Å (Si–O) und 1.474(2) Å (O–N) Werte, die eine gute Übereinstimmung mit den Parametern der N–O–Si-Einheit der Verbindung **20a** mit Methyl-substituiertem Si-Atom aufweisen. Die Bindungen der Dreiring-N–O–Si-Einheit in **21a** zeigen dagegen geringfügig größere Werte. Die Bindung des O-Atoms zum Si-Atom ist 1.658(1) Å und die N–O-Bindung 1.503(1) Å lang. Die Si–N-Bindung zeigt eine Länge von 2.010(1) Å. In der Literatur sind einige, vergleichbare Beispiele von Dialkylhydroxylaminosilanen mit Si–O–N-Dreiringmotiven bekannt ($\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$ ¹⁴³, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SiONMe}_2$ ¹⁴⁴, $(\text{CF}_3)_2\text{SiONMe}_2$ ¹⁴⁵). Eine gute Übereinstimmung zeigen die bei Verbindung **21a** für den Dreiring gefundenen Parameter mit den Werten im $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$ (Si–O: 1.668(1) Å, N–O: 2.490(1) Å, Si–N: 2.028(1) Å). Im Vergleich dazu weist der beobachtete Dreiring am noch stärker elektronegativer substituierten Si-Atoms des $(\text{CF}_3)_2\text{SiONMe}_2$ eine geringfügig verlängerte N–O-Bindung (1.515(2) Å) und eine deutlich verkürzte Si–N-Bindung (1.904(2) Å) auf. Der Vergleich zeigt, dass sehr stark elektronenziehende Substituenten nötig sind, um eine deutliche Wechselwirkung des N-Atoms mit dem Si-Atom zu beobachten. Im vorliegenden Fall der Verbindung **21a** ist daher die beobachtete Dreiringbildung durch Anwesenheit des zweiten O-Substituenten und die benötigte verzerrte Koordinations-Geometrie am Si-Atom erstaunlich. Weitere Indikatoren für eine vorliegende starke Wechselwirkung des N-Atoms mit dem Si-Atom sind zudem die gefundenen Dreiringwinkel. Der Innenwinkel des Dreirings am Si-Atom beträgt 47.2°, am N-Atom 54.0° und am O-Atom 78.8°. Der Winkel am O-Atom befindet sich damit im Bereich des beobachteten Wertes im $\text{ClH}_2\text{SiONMe}_2$ (79.7°) und ist gegenüber dem berichteten Winkel im Pentafluorbenzol-System $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SiONMe}_2$ (85.1°) sogar deutlich verkleinert.

Das Sauerstoffatom der *end-on*-koordinierten N–O-Funktion in Verbindung **21a** zeigt zum Vergleich einen Winkel der beiden Bindungen von 119.0°, sodass hier eine N–Si-Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann.

Am Siliciumatom beträgt der Cl–Si–Cl-Winkel 102.0° und ist damit kleiner als der O–Si–O-Winkel mit 118.0°. Die N1–Si-Bindung zeigt zu den beiden Si–Cl-Bindungen Winkel von 96.2° und 148.0°. Dies bedeutet bezüglich des Si–O–N-Dreirings eine nahezu orthogonale Orientierung der Bindung zum Cl2-Atom und eine *trans*-Orientierung Cl1-Atom.

Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **21a** in CDCl_3 zeigt nahezu das Signalmuster des Spektrums des freien Hydroxylamins **4a** (Abb. 4.29). Bei Raumtemperatur weisen alle Signale jedoch eine Verbreiterung auf. Dies ist besonders deutlich bei den Protonen-Signalen zu beobachten, die in großer räumlicher Nähe zu den N–O-Funktionen sind. Die C–H-Gruppen des

Cyclohexanrings zeigen ein breites Signal von 2.88 bis 3.22 ppm. Das Signal der benzylichen Protonen tritt als breites Multiplett zwischen 3.93 und 4.55 ppm auf. Die Protonen der Phenylringe treten von 7.25 bis 7.55 ppm als breites Multiplett in Resonanz.

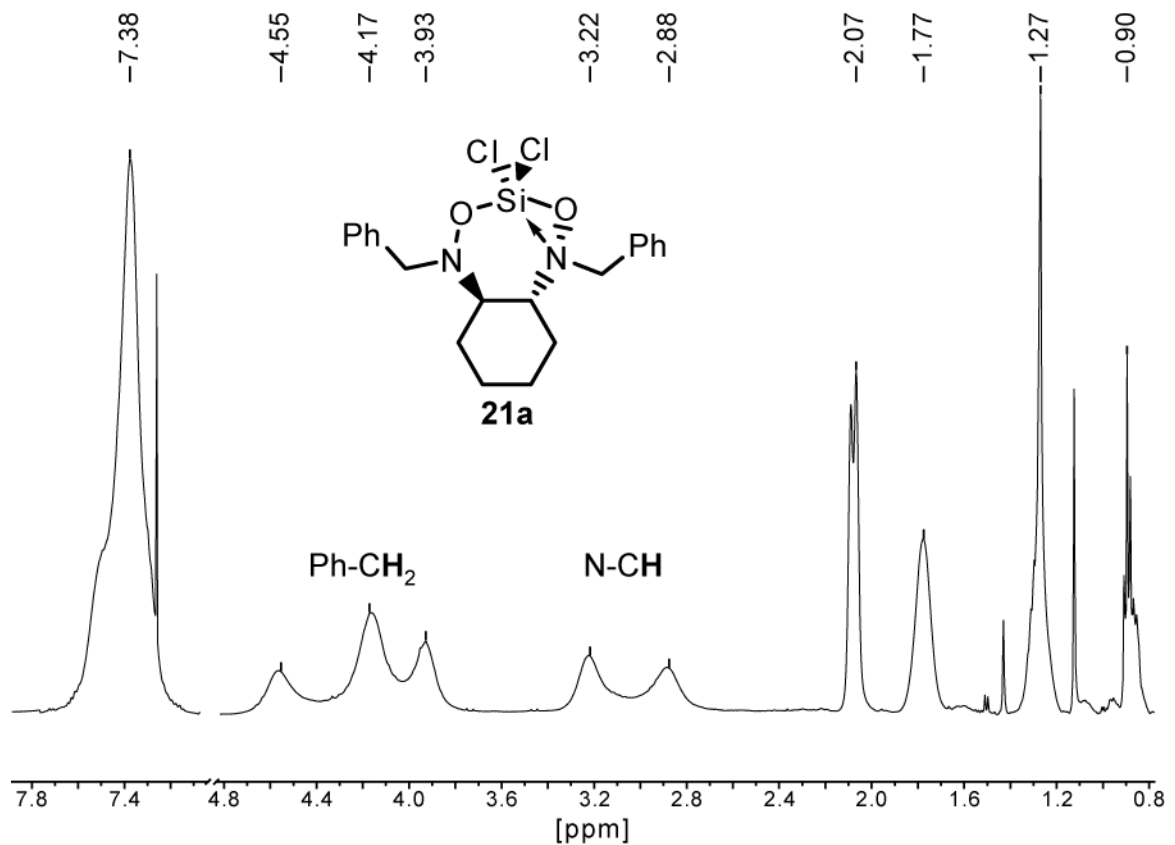
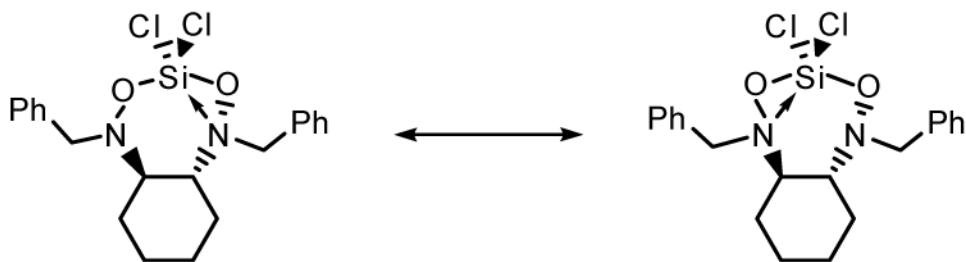


Abb. 4.29: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **21a** in CDCl_3 bei Raumtemperatur (Zuschnitt).

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum deutet darauf hin, dass in Lösung dynamische Prozesse unter Wechsel der Koordination stattfinden. Es ist davon auszugehen, dass die Festkörperstruktur einer energetisch günstigen Konformation entspricht, in Lösung jedoch ein schneller Wechsel der beiden Stickstoffatome als Koordinationspartner stattfindet (Schema 4.19).



Schema 4.19: Angenommener Koordinationswechsel der Stickstoffatome bei Verbindung **21a**.

Diese Dynamik kann durch Aufnahme von NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Der Wechsel der Koordinationspartner ist bei tiefen Temperaturen so stark verlangsamt, dass die Signale im NMR-Spektrum aufgelöst werden können (Abb. 4.30).

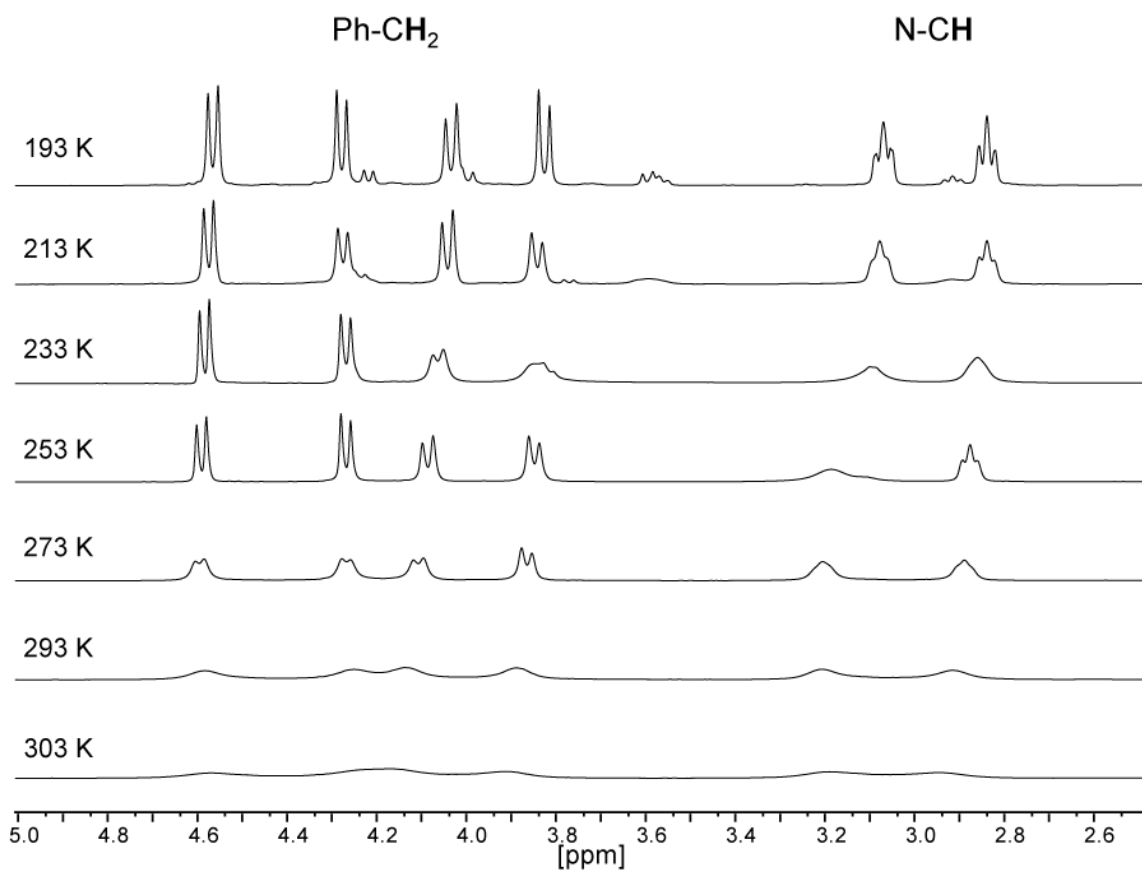


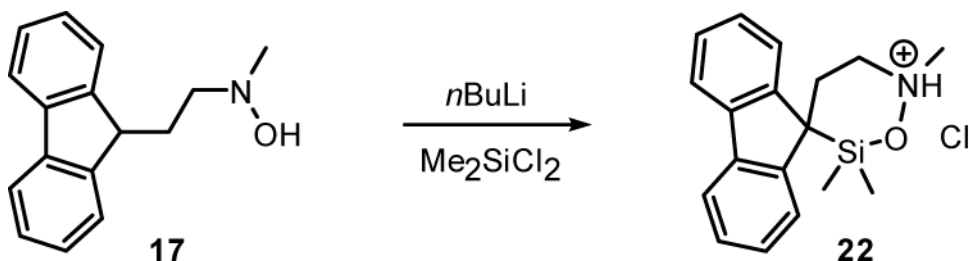
Abb. 4.30: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **21a** in CD_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen. Gezeigt sind die Signalbereiche der beiden benzyliischen CH_2 -Gruppen (Ph-CH_2) und der beiden C-H -Gruppen (N-CH) am Cyclohexan.

Die C–H-Gruppen des Cyclohexanrings und die Signale der benzylichen Protonen zeigen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bei 193 K in CD_2Cl_2 das erwartete Signalmuster der Struktur mit fünffach-koordiniertem Siliciumatom wie sie auch im Festkörper beobachtet wird. Dabei ergeben die C–H-Gruppen zwei Multipletts (2.81 und 3.04 ppm) und die benzylichen Protonen vier Dubletts mit geminalen Kopplungen von 14.6 bzw. 13.1 Hz. Die koppelnden Dublett-Signale zeigen auch hier jeweils einen Dacheffekt.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 zeigt bei Raumtemperatur eine große Ähnlichkeit mit dem beobachteten Signalmuster des freien Hydroxylamins. Auffällige Besonderheiten, die die in der Festkörperstruktur beobachtete unterschiedliche Koordination gut wiedergeben, treten an den Positionen in Nachbarschaft der N–O-Funktionen hervor. Die Kohlenstoffatome der Benzyl-Position (58.4 und 58.8 ppm) und die beiden C–H-Gruppen des Cyclohexans (65.7 und 69.3 ppm) zeigen jeweils zwei Signale. Im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum zeigt ein einzelnes Signal bei -89.3 ppm die Resonanz des fünffach-koordinierten Siliciumatoms.

Fluorenylsystem:

Parallel zu den Versuchen an den Cyclohexan-Bishydroxylaminen wurde auch an Lithierungsreaktionen des Fluorenyl-Systems gearbeitet. Dabei konnte auch hier durch Umsetzung des Hydroxylamins mit Lithiumalkylen und Dichlordimethylsilan in THF ein Silan-verbrücktes System isoliert und charakterisiert werden (Schema 4.20). Es fällt dabei die Bildung des Hydrochlorides der gewünschten Spiroverbindung auf.



Schema 4.20: Lithiierung und Reaktion mit Dichlordimethylsilan.

4. Eigene Ergebnisse

Das Hydroxylamin **17** wurde in THF aufgenommen. Die entstandene gelbe Lösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt. Es entstand eine rote Lösung, die mit Dichlordimethylsilan umgesetzt wurde. Es wurde über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Beim Erwärmen vollzog sich ein rascher Farbwechsel von Rot zu Gelb. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde aus dem Pentan-Extrakt des Rückstandes durch Abkühlen langsam ein rot-orangefarbener Feststoff ausgefällt, der nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte. Dieser wurde analysiert und stellte sich als das Produkt **22** heraus. Die Bildung des Hydrochlorids überraschte. Dichlordimethylsilan wurde stöchiometrisch eingesetzt. Ein Erklärungsansatz ist die nur einfache Deprotonierung des Hydroxylamins **17** durch das *n*-Butyllithium in THF. Setzt man dies voraus, führt die Zugabe des Silans zur Funktionalisierung des Edukts mit einer Chlordimethylsilan-Gruppe. Das erhaltene System könnte nach Isolierung in einem anderen Lösungsmittel mit sich selbst reagieren, den Sechsring ausbilden und als Hydrochlorid aus der Lösung ausfallen.

Die Lithiierungsversuche des Systems **17** wurden anschließend mit anderen Reaktionszeiten, Lösungsmitteln und Lithiierungsreagenzien durchgeführt. Es konnte jedoch nur das Hydrochlorid **22** als Einkristall isoliert werden.

Die Verbindung **22** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer Lösung in deuteriertem Benzol in Form farbloser Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Pro Formeleinheit ist ein Molekül des Lösungsmittels Deutero-Benzol enthalten. Abb. 4.31 zeigt die Struktur des Kations im Festkörper.

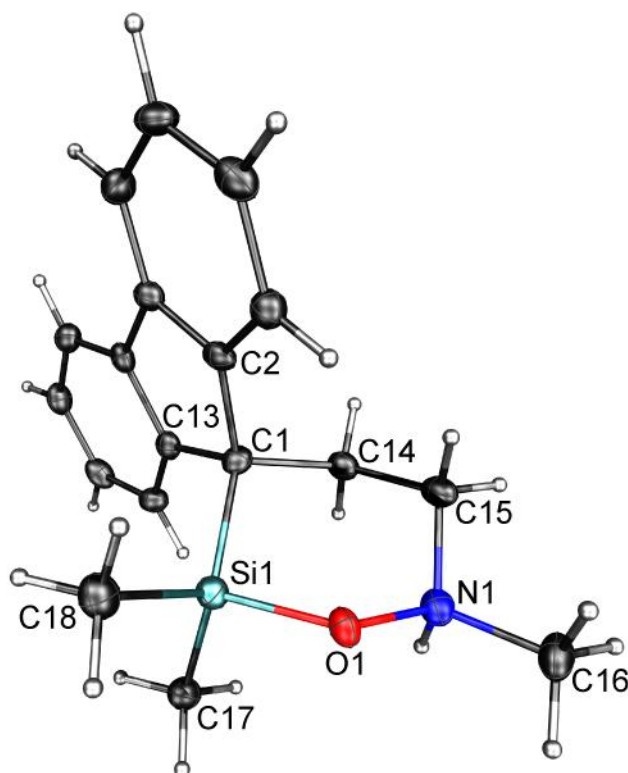


Abb. 4.31: Molekülstruktur des Kations der Verbindung **22**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Wichtige Strukturparameter von Verbindung **22** zeigt **Tabelle 4.9**.

Tabelle 4.9: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **22**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1—O1	1.436(2)	N1—O1—Si1	117.8(1)
N1—C16	1.472(3)	O1—Si1—C1	103.9(1)
O1—Si1	1.700(2)	C17—Si1—C18	112.0(1)
Si1—C18	1.836(2)	O1—Si1—C17	108.4(1)
Si1—C17	1.844(2)	C15—N1—O1	110.1(1)
Si1—C1	1.891(2)	C16—N1—O1	107.5(2)
N1—C15	1.479(3)	C15—N1—C16	113.4(2)
C1—C2	1.526(3)	Si1—C1—C14	108.5(1)
C1—C14	1.552(3)	C1—C14—C15	116.3(2)
C14—C15	1.510(3)	C14—C15—N1	112.0(2)

Die Verbindung zeigt einen Sechsring-Heterozyklus, der eine verzerrte Sesselkonformation aufweist. In direkter Nachbarschaft des Siliciumatoms liegt das *spiro*-Kohlenstoffatom, das gleichzeitig Teil des Fluoren-Systems ist. Die Methyl-Gruppe am Stickstoffatom liegt in äquatorialer Position. Die Festkörperstruktur der Verbindung **22** zeigt das erste Beispiel einer kationischen Si–O–N-Funktionalität mit protoniertem Dialkyl-N-Atom.

Die N–O-Bindung ist hier 1.436(2) Å und die benachbarte Si–O-Bindung 1.700(2) Å lang. Im Vergleich zu den Parametern der beiden Si–O–N-Einheiten in Verbindung **20a** und den dort diskutierten Werten, führt die Protonierung zur Verkürzung der N–O-Bindung (**20a**: 1.477(2) Å) und einer Verlängerung der Si–O-Bindung (**20a**: 1.667(1) Å). Diese Tendenzen bestätigt zugleich ein Vergleich mit den Werten des BH₃-Adduktes einer Si–O–N-Funktionalität, das als einziges vergleichbares System mit geladenem N-Atom aus der Literatur bekannt ist (MeHSi[ON(BH₃)Me₂]₂: N–O: 1.443(2) Å, Si–O 1.669(1) Å)¹⁴⁶. Dort sind diese Tendenzen durch Größe und Stärke des Elektrophils weniger stark ausgeprägt.

Die Si-Methyl-Bindungen in Verbindung **22** sind 1.836(2) Å bzw. 1.844(2) Å lang und stehen so in guter Übereinstimmung mit dem Wert des oben beschriebenen BH₃-Adduktes (MeHSi[ON(BH₃)Me₂]₂: Me–Si: 1.838(2) Å) und den bei den Verbindungen **20a** und **20d** gefundenen und diskutierten Parametern. Die Bindung des Si-Atoms zum *spiro*-C-Atom ist mit 1.891(2) Å dagegen etwas verlängert. Die Innenwinkel des Sechsring betragen am Si-Atom 103.9° und am O-Atom 117.8°. Der Winkel am O-Atom zeigt damit einen Wert der kleiner ist als der entsprechende Wert im BH₃-Addukt MeHSi[ON(BH₃)Me₂]₂ (124.1°) und größer als der in Verbindung **20a** beobachtete Winkel (107.3°). Die beim BH₃-Addukt beobachtete Aufweitung des Winkels am O-Atom ist hier durch die Teilnahme am Sechsring-System begrenzt. Jegliche Wechselwirkung des N-Atoms mit dem Si-Atom kann ausgeschlossen werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **22** in C₆D₆ kann dieser vollständig zugeordnet werden und weist gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Signalmuster bei Betrachtung der Festkörperstruktur auf. Es zeigt die beiden Si-gebundenen Methylgruppen bei –0.12 ppm. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt ein einzelnes Signal bei 27.5 ppm die Resonanz des vierfach-koordinierten Siliciumatoms.

2.2 Koordinationsverbindungen des Titan(IV)

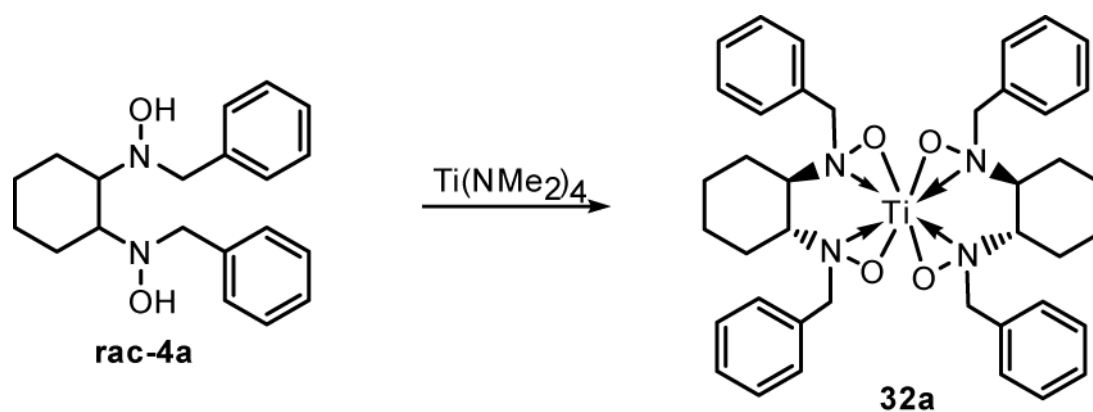
Die ersten Umsetzungen der erhaltenen Cyclohexan-Bishydroxylamine zur Komplexbildung erfolgten mit Verbindungen der vierten Gruppe, insbesondere mit Titan-Spezies. Um das Metallzentrum einzuführen, wurden Vorstufen mit basischen Substituenten ausgewählt. Die Deprotonierung des Hydroxylamins und die Einführung des Dianions sollten auf diesem Wege in einem Schritt stattfinden. Von besonderem Interesse war dabei die Reaktion in einem äquimolaren Verhältnis. Als Vorstufen wurden das Tetrakis(dimethylamido)titan und die Tetrabenzyle des Titans und Zirkoniums ausgewählt. Die Reaktionen mit den Tetrabenzylverbindungen des Titans und Zirkoniums lieferten jedoch nicht die gewünschten Hydroxylaminato-Komplexe. Die erwartete Substitution am Metallatom fand nicht statt, sondern es wurde ein farbloser, luftunempfindlicher Feststoff isoliert, der als 1,2-Diphenylethan identifiziert werden konnte. Dies ist ein typisches Zersetzungsprodukt der Tetrabenzyle, das durch homolytische Bindungsspaltung am Metallatom entsteht.¹⁴⁷ Im Fall der Hydroxylamine war der Ligand im Rückstand nach der Reaktion nicht mehr nachweisbar.

Das Tetrakis(dimethylamido)titan zeigte sich gut geeignet für Umsetzungen mit den Bishydroxylaminen. Die Reaktionen verliefen dabei nach einem ähnlichen Schema. Die Bishydroxylamine wurde dazu in Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit dem Tetrakis(dimethylamido)titan versetzt und anschließend im Ölbad bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Isolierung wurden die Reaktionsprodukte gewaschen, getrocknet und als hellgelbe bis orangefarbene Pulver erhalten. Die einzelnen Ergebnisse und Koordinationsmotive sollen im Folgenden vorgestellt und diskutiert werden.

2.2.1 Synthesen homoleptischer Titan-Komplexe

Reaktion mit racemischem Bishydroxylamin **4a**:

Die Reaktion des Titanamids mit einem Äquivalent racemischen Benzyl-substituierten Bishydroxylamin (**rac-4a**) führte nicht zu einem heteroleptischen Komplex. Es bildete sich der homoleptische Komplex **32a**, bei dem ein Titankation von zwei Hydroxylaminato-Liganden komplexiert wird (Schema 4.21). Dieses Reaktionsverhalten konnte bereits bei den ethylenverbrückten Bishydroxylaminen beobachtet werden.⁹²



Schema 4.21: Reaktion von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ mit racemischem Bishydroxylamin **4a**.

Die Verbindung **32a** kristallisierte durch langsames Kondensieren von Hexan auf eine angereicherte Toluol-Lösung in Form farbloser Kristalle in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit 24 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 4.32 zeigt die Struktur eines Moleküls im Festkörper.

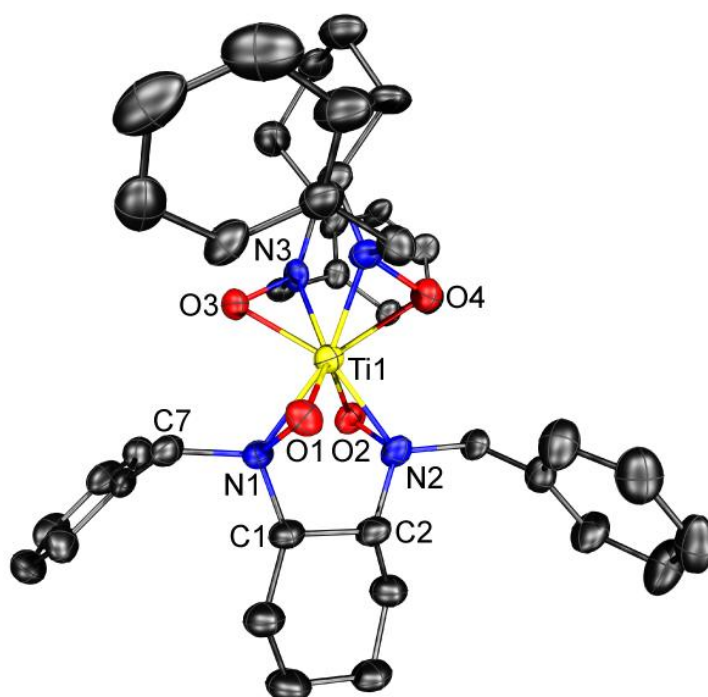


Abb. 4.32: Molekülstruktur von Verbindung **32a**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Das Titanatom zeigt eine Koordinationszahl von 8. Alle Elektronenpaar-Donoren der beiden Hydroxylamin-Liganden koordinieren an das Metallatom. Dadurch entstehen vier Ti–O–N-Dreiringe. Da das Bishydroxyamin als Racemat eingesetzt wurde, ist im erhaltenen Molekül jeweils ein 1*R*,2*R*- und 1*S*,2*S*-Enantiomer am Komplex beteiligt. Das Koordinationsmotiv kann dabei als sich durchdringende Tetraeder aus vier Sauerstoffatomen und aus vier Stickstoffatomen beschrieben (Abb. 4.33) werden.

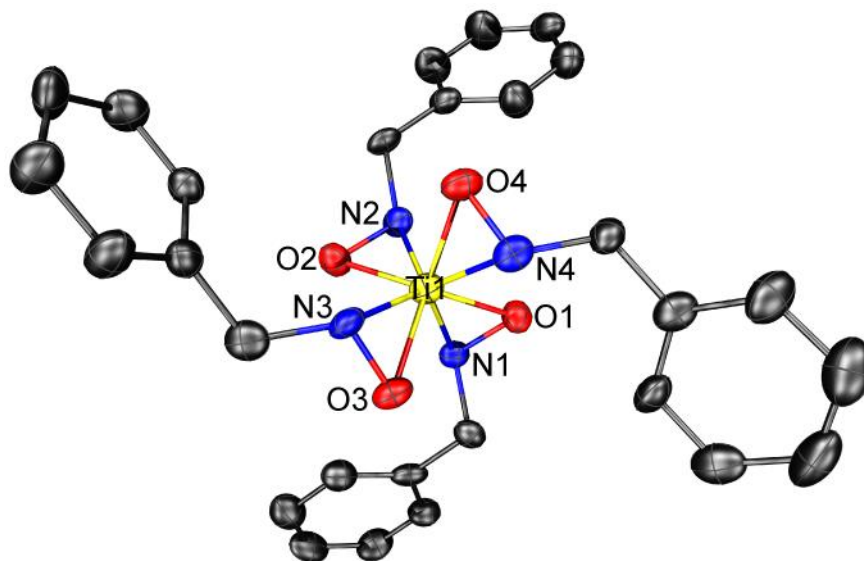


Abb. 4.33: Sicht auf den Koordinationspolyeder von Verbindung **32a**. Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der beiden Cyclohexanringe sind nicht gezeigt.

Die Benzyl-Gruppen sind vom Zentralatom aus gesehen alle in die gleiche Richtung orientiert, so dass eine propellerartige Anordnung entsteht. Unter Vernachlässigung der Orientierung der Phenyl-Substituenten zeigt der Koordinationspolyeder daher annähernd eine vierzählige Drehspiegelachse (S_4). Wichtige Strukturparameter der Verbindung **32a** sind in **Tabelle 4.10** zusammengefasst. Die vier Dreiringe weisen N–O-Bindungslängen von 1.419(6) Å bis 1.437(6) Å auf. Diese liegen damit im Bereich von Werten aus Literaturbeispielen für vier *side-on*-koordinierte N–O-Funktionen am Ti-Atom ($\text{Ti}(\text{O}-\text{NMe}_2)_4$: 1.432(1) Å und 1.424(1) Å; $\text{Ti}[(\text{O}-\text{MeNCH}_2)_2]_2$: 1.431(2) Å und 1.427(2) Å)^{81,92}. Die vier Ti–O-Bindungen (1.975(4) Å bis 1.988(4) Å) in Verbindung **32a** sind jeweils von annähernd gleicher Länge. Sie verhalten sich damit nicht wie die Komplexe des Typs $\text{Ti}(\text{ONR}_2)_4$, bei denen zwei kurze und zwei lange Bindungen auftreten (R = Me: 1.918 Å und 1.976 Å, R = Et: 1.980(3) Å und 2.108(5) Å). Im Vergleich mit den homoleptischen Komplexen des Titans mit ethylenverbrückten Bishydroxylaminen sind die Ti–O-Bindungen in **32a**

4. Eigene Ergebnisse

geringfügig länger ($\text{Ti}[-(\text{O-MeNCH}_2)_2]_2$: 1.965(4) und 1.952(1), $\text{Ti}[-(\text{O-MePhCH}_2)_2]_2$: 1.958(6) bis 1.975(6)). Die vier Ti-N-Bindungen in **32a** sind mit 2.085(4) Å bis 2.091(5) Å im Vergleich zu den oben diskutierten ethylenverbrückten Beispielen eher kurz ($\text{Ti}[(\text{O-MeNCH}_2)_2]_2$: 2.088(4) und 2.124(1), $\text{Ti}[(\text{O-MePhCH}_2)_2]_2$: 2.145(8) bis 2.152(7)) und zeigen Bindungslängen mit annähernd gleichen Werten. Dies steht im Gegensatz zum nicht verbrückten System $\text{Ti}(\text{ONMe}_2)_4$ (Ti-N: 2.230(1) Å und 2.096(1) Å).

Tabelle 4.10: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **32a**.

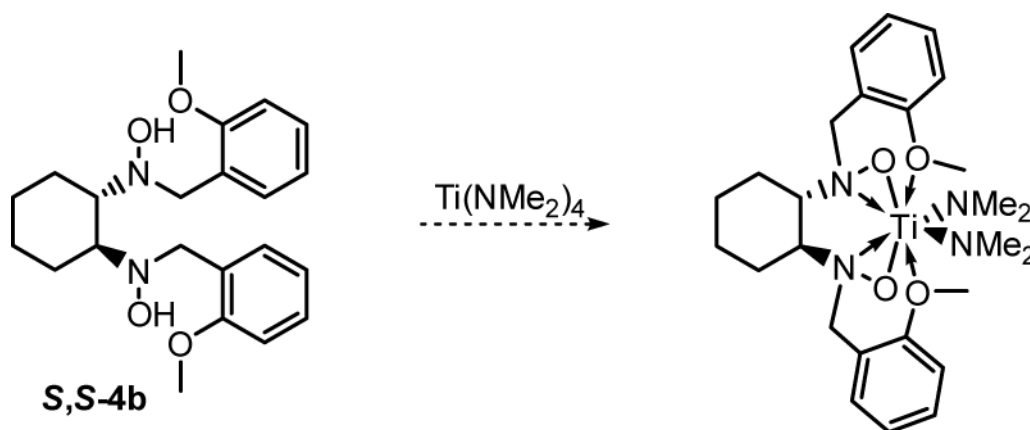
Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1—O1	1.437(6)	N1—O1—Ti1	73.5(2)
N2—O2	1.419(6)	N2—O2—Ti1	73.3(2)
N3—O3	1.434(5)	N3—O3—Ti1	73.5(2)
N4—O4	1.434(5)	N4—O4—Ti1	73.5(2)
O1—Ti1	1.975(4)	O1—Ti1—N1	41.3(2)
O2—Ti1	1.988(4)	O2—Ti1—N2	40.7(2)
O3—Ti1	1.983(4)	O3—Ti1—N3	41.1(2)
O4—Ti1	1.977(4)	O4—Ti1—N4	41.2(2)
N1—Ti1	2.087(5)	Ti1—N1—O1	65.2(2)
N2—Ti1	2.085(4)	Ti1—N2—O2	66.0(2)
N3—Ti1	2.091(5)	Ti1—N3—O3	65.4(2)
N4—Ti1	2.087(5)	Ti1—N4—O4	65.3(2)
N1—C1	1.476(7)	O1—Ti1—O2	118.9(2)
N2—C2	1.469(7)	O3—Ti1—O4	117.9(2)
C1—C2	1.528(7)	N1—Ti1—N2	79.6(2)
C4—C5	1.515(8)	N3—Ti1—N4	79.7(2)

Die Innenwinkel der Ti-O-N-Dreiringe zeigen am Ti-Atom Werte von 40.7° bis 41.3°, an den N-Atomen von 65.2° bis 66.0° und an den O-Atomen von 73.3° bis 73.5°. Die beobachteten Werte an einer Atomsorte liegen damit jeweils in einem sehr engen Bereich und stimmen annähernd überein. Bei Betrachtung der Beispiele aus der Literatur zeigen die Winkel an den O-Atomen vergleichsweise kleine Werte ($\text{Ti}(\text{ONMe}_2)_4$: 82.1° und 74.1°, $\text{Ti}[(\text{O-MeNCH}_2)_2]_2$: 74.5(1)°, $\text{Ti}[(\text{O-PhNCH}_2)_2]_2$: 75.9° bis 77.1°) und die Winkel an den N-Atomen geringfügig größere Werte ($\text{Ti}(\text{ONMe}_2)_4$: 65.1° und 82.1°, $\text{Ti}[(\text{O-MeNCH}_2)_2]_2$: 64.3(1)°, $\text{Ti}[(\text{O-PhNCH}_2)_2]_2$: 62.3° und 62.4°).

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung in deuteriertem Benzol kann dem isolierten, homoleptischen Komplex **32a** vollständig zugeordnet werden. Aufgrund der Symmetrie des Koordinationsmotivs ist für die beiden Liganden ein Signalsatz sichtbar. Die benzylichen Protonen zeigen zwei Dubletts bei 4.46 und 4.92 ppm ($^2J_{\text{H-H}} = 12.9$ Hz). Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt gleichfalls einen Signalsatz für die beiden Hydroxylamin-Liganden. Das ESI-Massenspektrum zeigt eindeutig die Verbindung **32a** mit einem Molekülionenpeak bei $m/z = 697$, ionisiert durch H^+ .

Reaktion mit dem Bishydroxylamin **4b**:

Nach der Reaktion des Titanamids mit dem Benzyl-substituierten Hydroxylamin **rac-4a**, wurden Umsetzungen mit den anderen Bishydroxylamin durchgeführt. Beim *ortho*-Methoxy-funktionalisierten System **4b** bestand die Möglichkeit die Koordinationsphäre des Metallatoms weiter abzusättigen und so die Koordination eines einzelnen Liganden zu erhalten (Schema 4.22). Die Frage war, ob das O-Donoratom in Form der Methoxy-Gruppe eine ausreichend gute Lewis-Base darstellt und ob dessen Koordination von der Liganden-Geometrie, die von den N-O-Funktionen vorgeben wird, ermöglicht wird.

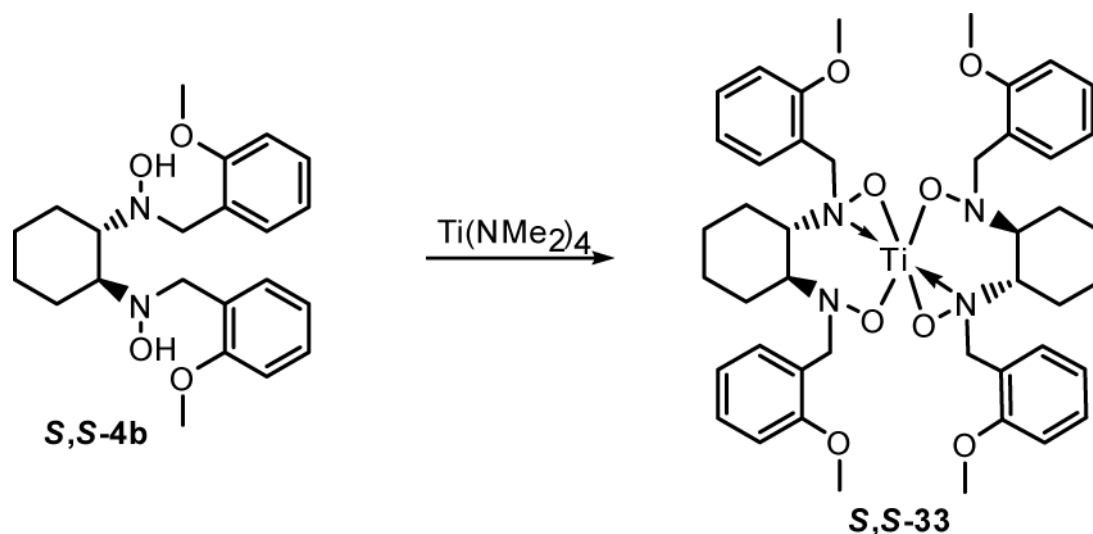


Schema 4.22: Gewünschter Reaktionsverlauf unter Bildung eines Heterolepten.

Die Umsetzung erfolgte wie oben beschrieben und das Produkt wurde als hellgelbes Pulver erhalten. Es bildete sich auch hier der homoleptische Komplex, bei dem ein Titankation von zwei Hydroxylaminato-Liganden komplexiert wird. Die *ortho*-Methoxy-Gruppen sind nicht an der

4. Eigene Ergebnisse

Koordination beteiligt, sondern befinden sich in der Peripherie und nehmen lediglich Einfluss auf das Lösungsverhalten der erhaltenen Verbindung (Schema 4.23).



Schema 4.23: Beobachteter Reaktionsverlauf.

Die Umsetzung erfolgte in diesen Fällen mit den enantiomerenreinen Bishydroxylaminen. Aus der Umsetzung des *1S,2S*-Enantiomers mit dem Titanamid konnte ein Einkristall erhalten werden. Das *1R,2R*-Enantiomer zeigt ein identisches NMR-Spektrum und ESI-MS-Spektrum. Die Verbindung **S,S-33** kristallisierte durch langsames Abkühlen einer gesättigten Toluol-Lösung in Form farbloser Kristalle in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur ist in Abb. 4.34 gezeigt.

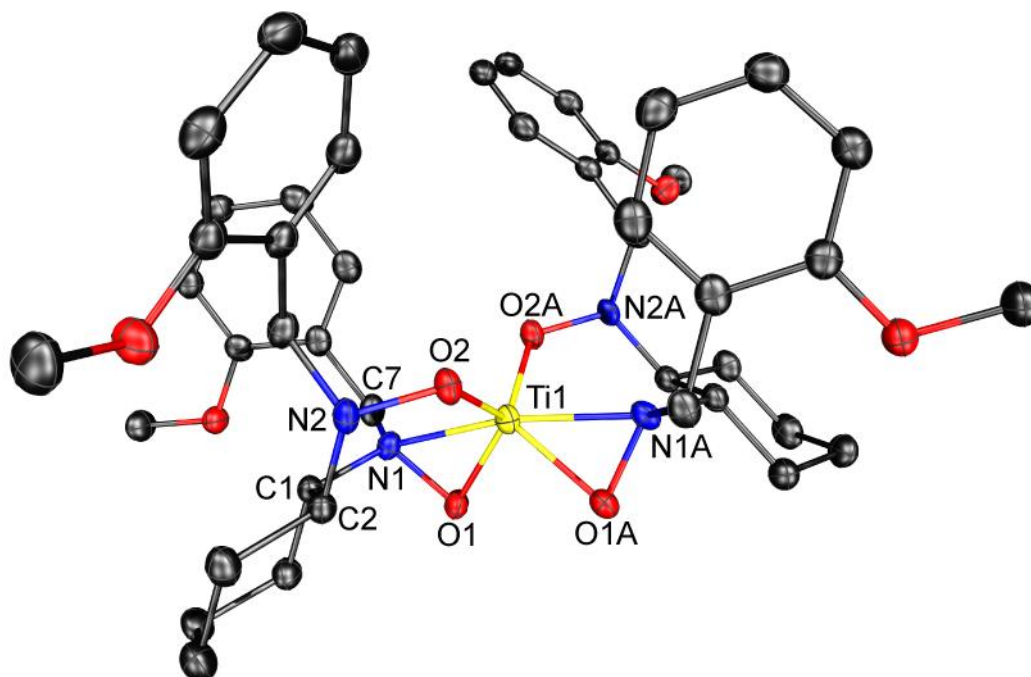


Abb. 4.34: Molekülstruktur von **5,S-33**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Das Titanatom weist eine Koordinationszahl von 6 auf. Es liegen bei diesem Strukturmotiv zwei Ti–O–N-Dreiringe vor. Ein N-Atom pro Ligand bleibt unkoordiniert. Das bedeutet, dass eine N–O-Funktion der Bishydroxylamin-Liganden *end-on*- und die andere *side-on*-koordiniert ist. Die gleichen Koordinationsformen verschiedener Bishydroxylamine liegen sich dabei, entlang der Bindung zum Zentralatom gesehen, gegenüber. Das Molekül weist eine zweizählige Drehachse auf, die beide Liganden ineinander überführt. Das Koordinationsmotiv zeigt ein stark verzerrtes Tetraeder aus vier O-Atomen und zwei an der Koordination beteiligte N-Atome, die sich gegenüber stehen. Diese Anordnung ist in Abb. 4.35 hervorgehoben. Die Drehachse liegt bei dieser Ansicht in der Bildebene.

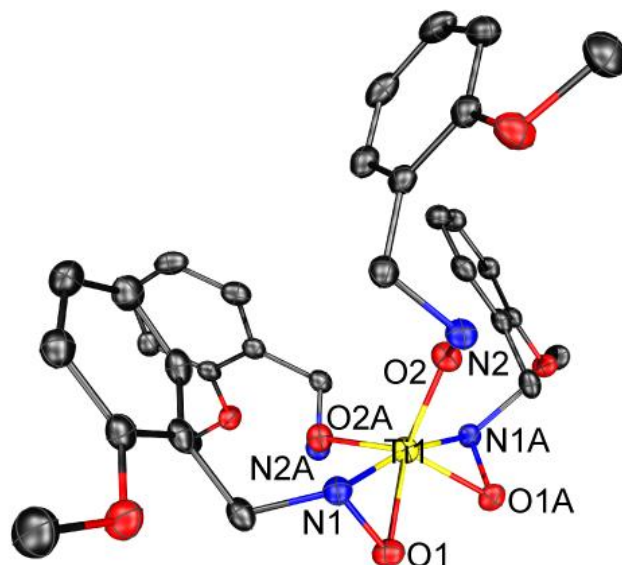


Abb. 4.35: Sicht auf den Koordinationspolyeder der Verbindung **5,5-33**. Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der beiden Cyclohexanringe wurden entfernt.

Tabelle 4.11 zeigt wichtige Strukturparameter von Verbindung **5,5-33**. Die beiden Sauerstoffatome eines Bishydroxylamins zeigen in die gleiche Richtung, denn die O-Atome der *side-on*-koordinierten N–O-Funktion sind vom benachbarten N-Atom aus gesehen zur entgegengesetzten Seite wie die C–H-Gruppen am Cyclohexan orientiert. Die O-Atome der *end-on*-koordinierten N–O-Funktion dagegen sind vom benachbarten N-Atom aus gesehen zur gleichen Seite wie die C–H-Gruppen am Cyclohexan orientiert. Die beiden Dreiringe weisen N–O-Bindungslängen von 1.434(2) Å auf. Diese liegen damit im Bereich der Werte der *side-on*-koordinierten N–O-Funktionen der Verbindung **32a** und den dort diskutierten Literaturbeispielen. Im Gegensatz dazu sind die Ti–O-Bindungen der Dreiringe mit 1.906(2) Å auffallend kurz (**32a**: 1.975(4) Å bis 1.988(4) Å, Ti[–(O–MeNCH₂)₂]₂: 1.965(4) und 1.952(1)). Die beiden Ti–N-Bindungen in **5,5-33** zeigen eine Länge von 2.115(2) Å. Sie sind geringfügig länger als in **32a** (2.085(4) Å bis 2.091(5) Å). Die Ti–O-Bindungen der beiden *end-on*-koordinierten N–O-Funktionen in **5,5-33** zeigen mit 1.855(1) Å die gegenüber den *side-on*-Funktionen erwartete Bindungsverkürzung. Die N–O-Bindung der *end-on*-Funktion ist mit 1.446(2) Å dagegen geringfügig länger.

Tabelle 4.11: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **S,S-33**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1—O1	1.434(2)	N1—O1—Ti1	77.2(1)
N1—Ti1	2.115(2)	O1—Ti1—N1	41.4(6)
O1—Ti1	1.906(2)	Ti1—N1—O1	61.5(8)
N2—O2	1.446(2)	N2—O2—Ti1	128.0(1)
O2—Ti1	1.855(1)	O1—Ti1—O2	117.6(1)
N1—C1	1.492(3)	O2—Ti1—N1	90.4(6)
N2—C2	1.477(3)	N1—Ti1—N1A	169.6(1)
C1—C2	1.539(3)	O1—Ti1—O1A	89.5(1)
C4—C5	1.526(3)	O2—Ti1—O1A	117.9(1)

Die Innenwinkel der beiden Ti–O–N-Dreiringe betragen am Ti-Atom 41.4°, an den N-Atomen 61.5° und an den O-Atomen 77.2°. Im Vergleich zur Verbindung **32a** zeigen die Winkel an den O-Atomen größere Werte (**32a**: 73.3° bis 73.5°) und die Winkel an den N-Atomen geringfügig kleinere Werte (**32a**: 65.2° bis 66.0°). Dies korreliert gut mit der in **S,S-33** beobachteten vergleichsweise kurzen Dreiring-Ti–O-Bindung.

Die Winkel an den O-Atomen der *end-on*-N–O-Funktionen sind mit 128.0° auffallend groß. Sie weichen wie erwartet deutlich von den Winkeln an den *side-on*-O-Atomen ab und sind auch im Vergleich mit den Parametern der *end-on*-N–O-Funktion im SiCl₂-verbrückten System in Verbindung **21a** (119.0°) noch stärker aufgeweitet. Eine Wechselwirkung des N-Atoms mit dem Ti-Atom kann hier ausgeschlossen werden. Die beiden Ti–N-Bindungen im System spannen einen Winkel von 169.6° auf. Dadurch, dass die benachbarten O-Atome (O1 und O1A) in die gleiche Richtung orientiert sind, schließen diese Bindungen zum Ti-Atom lediglich einen 89.5°-Winkel ein.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung in deuteriertem Benzol zeigt eine gute Übereinstimmung zu dem aus einer Lösung der Festkörperstruktur erwarteten Spektrum. Durch das unsymmetrische Koordinationsmotiv der N–O-Einheiten eines Liganden ergibt sich ein Spektrum, das gegenüber dem Signalmuster des freien Bishydroxylamins wesentliche Unterschiede zeigt und für die Wasserstoffatome an Kohlenstoffatomen in unmittelbarer Umgebung der Heteroatome eine Verdopplung der Signalanzahl sichtbar ist (Abb. 4.36). Die C–H-Signale in direkter Nachbarschaft der N-Atome weisen aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Situation zwei Multiplett-Signale (3.40 und 3.79 ppm) auf. Die Methyl-Gruppen der

4. Eigene Ergebnisse

vier Methoxy-Einheiten am Aromaten (3.20 und 3.27 ppm) zeigen, wie auch die vier C–H-Protonen der Position C6 im Phenylsystem (8.80 und 8.95 ppm), ebenso zwei Signale.

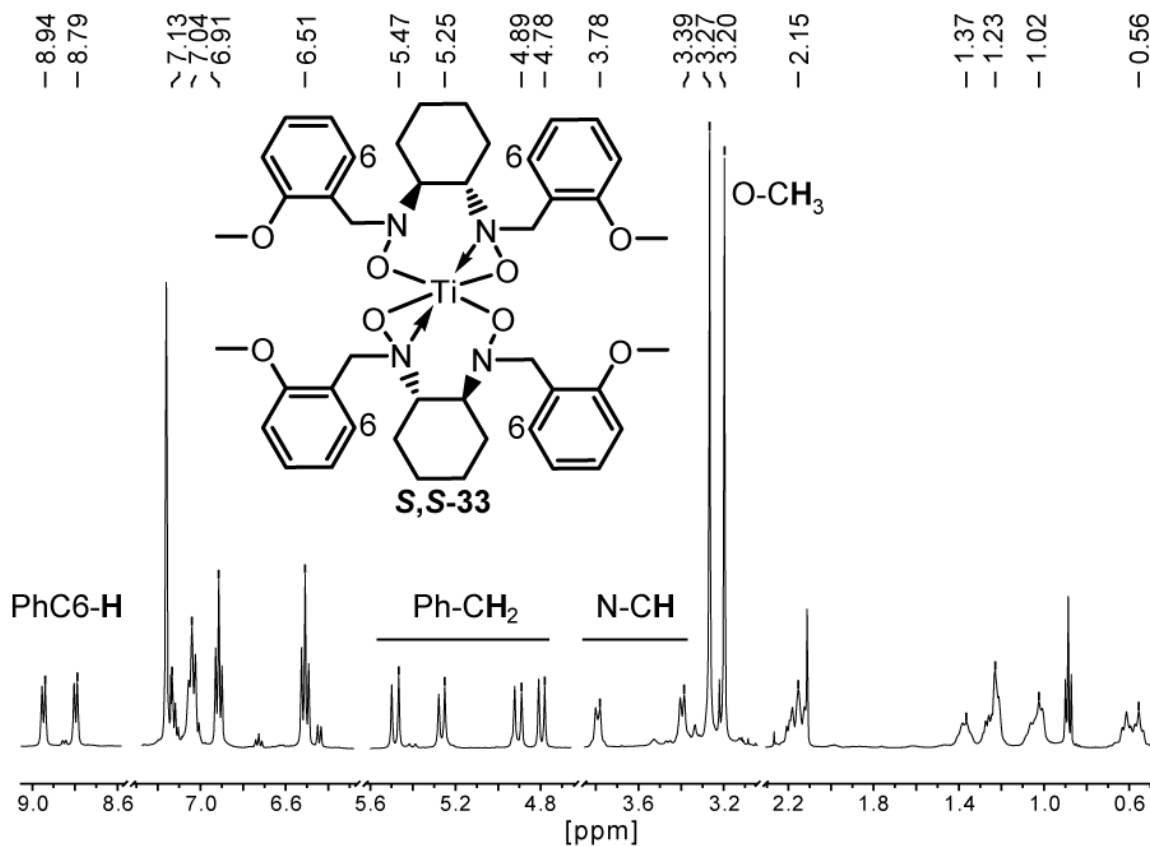


Abb. 4.36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **S,S-33** in C_6D_6 bei Raumtemperatur (Zuschnitt).

Von besonderer Aussagekraft im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind zudem die Signale der benzylichen Protonen (Abb. 4.37). Sie zeigen vier Dubletts, so dass jedes der vier benzylichen Protonen eines Liganden eine unterschiedliche chemische Verschiebung aufweist (4.80 und 5.24 ppm mit $^2J_{\text{H-H}} = 14.1$ Hz, 4.91 und 5.48 ppm mit $^2J_{\text{H-H}} = 16.4$ Hz).

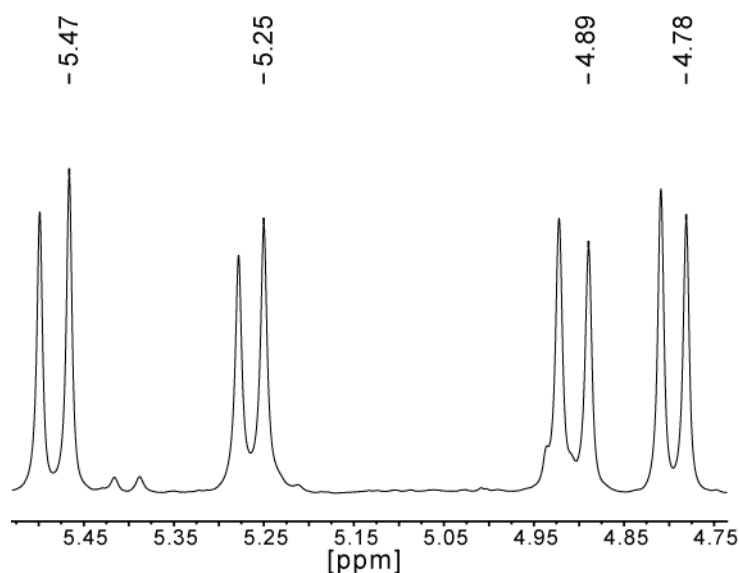
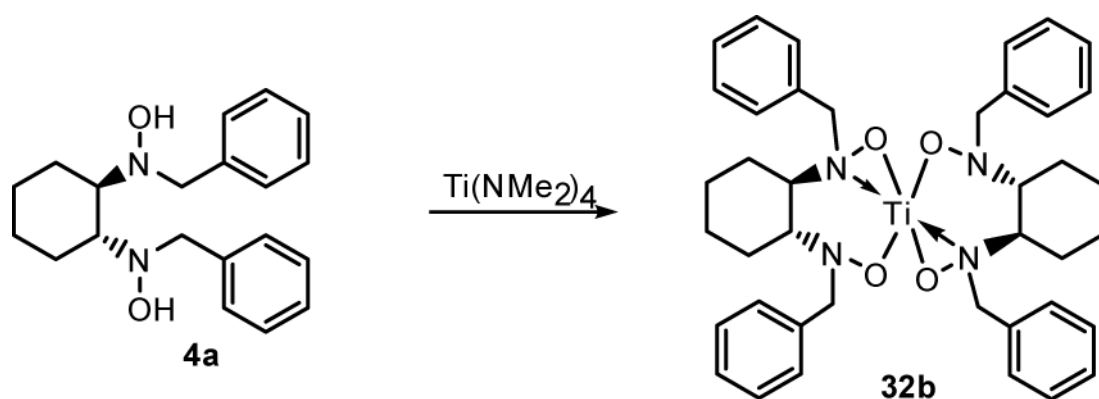


Abb. 4.37: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **S,S-33**. Gezeigt ist der Bereich der benzylicischen Protonen.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein komplexeres Signalmuster, das durch das Koordinationsmotiv am Titanatom hervorgerufen wird und in guter Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur steht. Außer am Cyclohexanring tritt durch die variierende Stickstoff-Koordination für den Rest der Kohlenstoffatome eine Verdopplung der Signalanzahl gegenüber dem Bishydroxylamin-Edukt auf. Alle Signale können dem erhaltenen Komplex zugeordnet werden. Das ESI-Massenspektrum zeigt eindeutig die Verbindung **S,S-33** mit einem Molekülionenpeak bei $m/z = 817$, ionisiert durch H^+ .

Reaktion mit dem enantiomerenreinen Bishydroxylamin **4a**:

Die erhaltenen Resultate für die Umsetzungen mit dem enantiomerenreinen Bishydroxylamin des Methoxy-Derivats halfen dabei, die Untersuchungsergebnisse der enantiomerenreinen Spezies des Benzyl-substituierten Systems **4a** zu interpretieren. Dies wurde auch wie oben beschrieben mit dem Titanamid umgesetzt. Auch hier entstand der homoleptische 2:1-Komplex als beigefarbenes Pulver (Schema 4.24). Das ESI-Massenspektrum zeigte eindeutig die Verbindung **32b** mit einem Molekülionenpeak bei $m/z = 697$.

Schema 4.24: Reaktion mit dem Bishydroxylamin **4a**.

Die Betrachtung des erhaltenen ^1H -NMR-Spektrums in deuteriertem Chloroform zeigte aber im Vergleich zur racemischen Spezies **32a** ein komplexeres Spektrum mit einer größeren Signalanzahl. Das Spektrum weist dabei Ähnlichkeit zum Spektrum des Methoxy-Derivates **33** auf und lässt sich analog interpretieren. Deutlich wird dies bei Betrachtung der Signale der benzylichen Protonen. Jedes der vier benzylichen Protonen eines Liganden zeigt eine unterschiedliche chemische Verschiebung (Abb. 4.38).

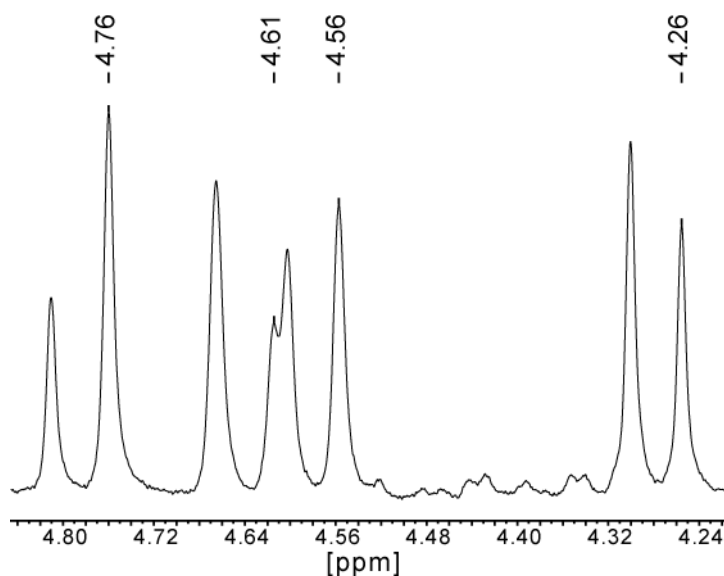


Abb. 4.38: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **32b** in CDCl_3 bei Raumtemperatur. Gezeigt ist der Bereich der benzylichen Protonen.

Diese Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass sich das Koordinationsmotiv am Titanatom von dem des racemischen Komplexes **32a** unterscheidet und hier die Koordinationszahl nicht 8 ist. Der Vergleich mit der enantiomerenreinen Methoxy-Spezies **S,S-33** deutet auf die Koordinationszahl 6 mit einem sehr ähnlichen Strukturmotiv hin. Zudem kann angenommen werden, dass der Einfluss der Methoxy-Gruppen auf das Koordinationsverhalten im Fall der Verbindung **S,S-33** klein ist, denn die Festkörperstruktur zeigt die Methoxy-Einheit an der Peripherie des Moleküls ohne großen sterischen Einfluss auf das Metallzentrum. Das beobachtete Aufspaltungsmuster der benzylichen Protonen muss demnach auch beim enantiomerenreinen Komplex **32b** eine Folge der unterschiedlichen Koordination der benachbarten N–O-Funktionen eines Hydroxylamin-Liganden sein. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Betrachtung des gesamten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums unter besonderer Beachtung der Signale der Protonen an Kohlenstoffatomen in räumlicher Nähe zu den Heteroatomen (Abb. 4.39).

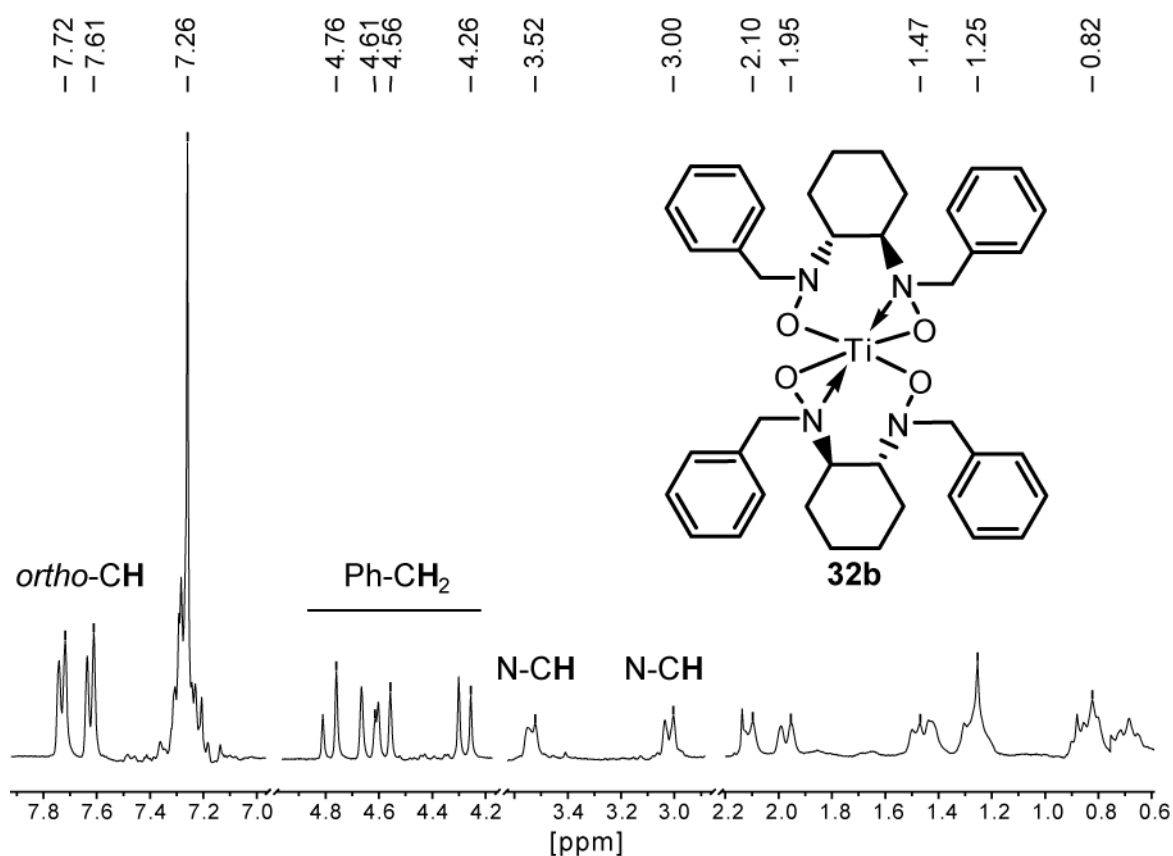


Abb. 4.39: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **32b** in CDCl_3 bei Raumtemperatur (Zuschnitt).

Die C–H-Signale des Cyclohexanrings in direkter Nachbarschaft der Stickstoffatome werden als zwei Multipllett-Signale um 3.00 und 3.52 ppm sichtbar. Die acht Protonen in *ortho*-Position

4. Eigene Ergebnisse

der Phenylringe zeigen zwei Signale gleicher Intensität mit Dublett-Aufspaltung um 7.61 und 7.72 ppm.

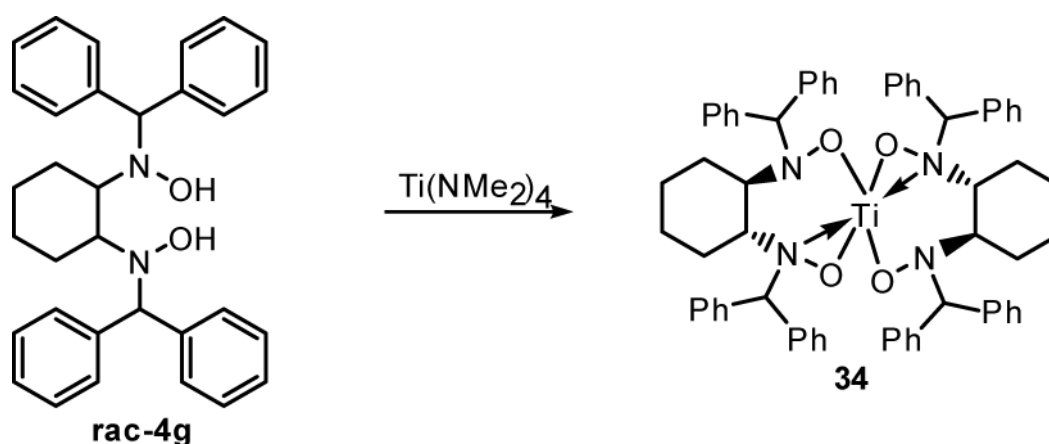
Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung weist für die Kohlenstoffatome der Benzyl-Positionen, die C–H-Gruppen der Cyclohexanenheiten und die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylringe ebenfalls jeweils zwei Signale auf.

Diese Beobachtungen der NMR-spektroskopischen Analyse stehen in guter Analogie zu den Ergebnissen des Komplexes **33** und lassen sich aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Situation an den beiden Stickstoffatomen eines Bishydroxylamins erklären. Das Strukturmotiv des enantiomerenreinen Komplexes **32b** muss damit ein sechsfach-koordiniertes Zentralatom zeigen.

Reaktionen mit dem racemischen Bishydroxylamin **4g**:

Nach der Reaktion des Titanamids mit den verschiedenen Benzyl-substituierten Hydroxylamin wurden auch Umsetzungen mit dem Benzhydryl-funktionalisierten System **4g** durchgeführt. Dabei war der Einfluss des größeren Substituenten auf die Koordinationseigenschaften von besonderem Interesse.

Die Umsetzungen erfolgten hier wie oben beschrieben. Es bildete sich aber auch der homoleptische Komplex, bei dem ein Titankation von zwei Hydroxylaminato-Liganden komplexiert wird (Schema 4.25).



Schema 4.25: Reaktion mit dem Bishydroxylamin **rac-4g**.

Das Produkt wurde als hellgelbes Pulver erhalten. Dabei gelang es aus einem Ansatz mit racemischem Bishydroxylamin, Einkristalle ausreichender Qualität für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten. Der Komplex kristallisierte durch langsames Kondensieren von Hexan auf eine angereicherte Toluol-Lösung in Form farbloser Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Durch die Röntgenstrukturanalyse konnte das ausgebildete Strukturmotiv der Verbindung im Festkörper genau untersucht werden. Dabei fällt auf, dass trotz des Einsatzes racemischen Bishydroxylamins die beiden Liganden am Titanatom die gleiche Konfiguration aufweisen und in diesem Fall zwei $1R,2R$ -Enantiomere im Komplex vorliegt. Abb. 4.40 zeigt exemplarisch die räumliche Anordnung eines Moleküls.

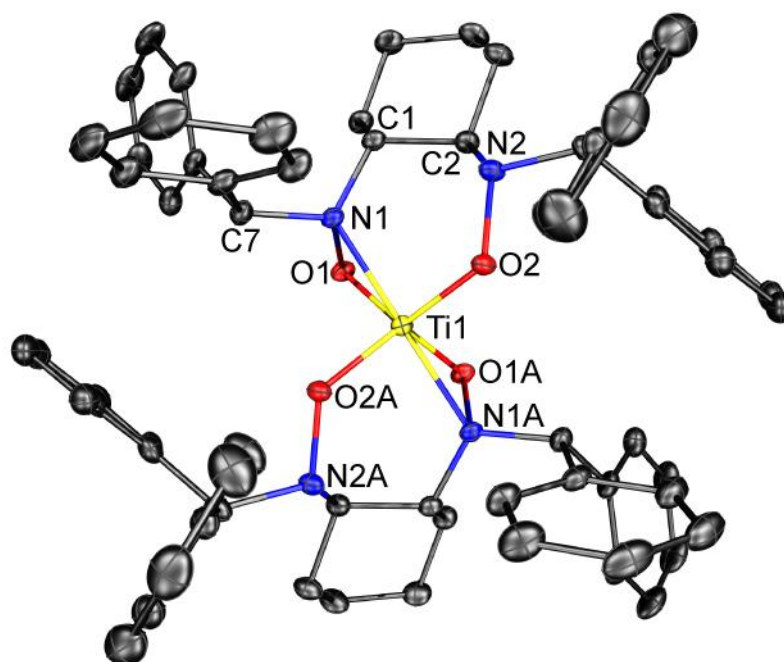


Abb. 4.40: Molekülstruktur von **34**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Die Betrachtung der Festkörperstruktur zeigt, dass das Koordinationsmuster am Zentralatom große Ähnlichkeit zu der beobachteten Komplexbildung des Methoxy-Derivates zeigt. Das Titanatom weist auch hier eine Koordinationszahl von 6 auf. Insgesamt liegen bei diesem Strukturmotiv zwei Stickstoff-Sauerstoff-Titan-Dreiringe vor.

4. Eigene Ergebnisse

Das Strukturmotiv der Heteroatome am Titanzentrum der Verbindung **34** verhält sich rein qualitativ wie das Spiegelbild des Motivs des 1*S*,2*S*-Methoxy-Derivats (**S,S-33**). Die beiden Bishydroxylamine koordinieren daher auch hier jeweils in unterschiedlicher Weise über eine *end-on*- und eine *side-on-N–O*-Funktion. Das Molekül weist eine zweizählige Drehachse auf.

Die wichtigen und charakteristischen Strukturparameter von Verbindung **34** sind in der **Tabelle 4.12** zusammengefasst. Die beiden Cyclohexan-Sechsringe zeigen Sesselkonformation mit äquatorial substituierten Stickstoffen. Beide Sauerstoffatome eines Bishydroxylamins sind hier in die gleiche Richtung orientiert. Das Wasserstoffatom der Benzhydryl-Gruppe zeigt bei den beiden *side-on*-koordinierten N–O-Funktionen in Richtung des Zentralatoms, bei den beiden *end-on*-koordinierten N–O-Funktion weist dieses Wasserstoffatom vom Zentralatom weg. Das führt dazu, dass sich gegenüberliegende Benzhydryl-C–H-Gruppen verschiedener Liganden in die gleiche Richtung orientiert sind.

Tabelle 4.12: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **34**.

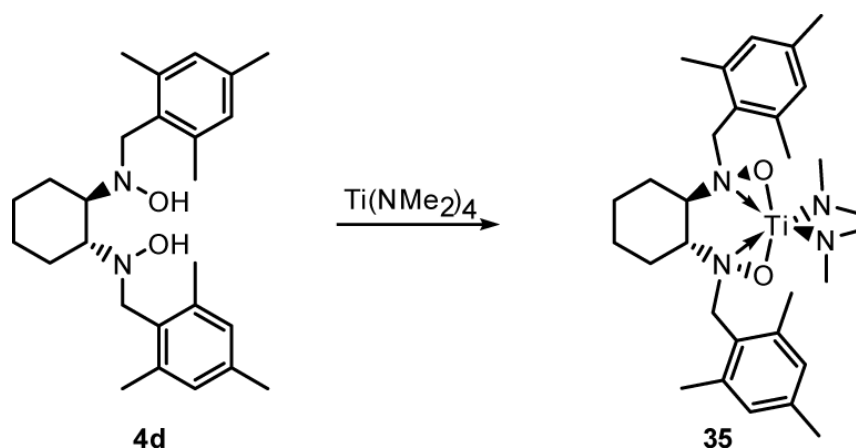
Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1–O1	1.432(1)	N1–O1–Ti1	76.7(1)
N1–Ti1	2.100(1)	O1–Ti1–N1	41.6(1)
O1–Ti1	1.901(1)	Ti1–N1–O1	61.8(1)
N2–O2	1.435(1)	N2–O2–Ti1	128.3(5)
O2–Ti1	1.856(1)	O1–Ti1–O2	118.5(1)
N1–C1	1.488(1)	O2–Ti1–N1	88.4(1)
N2–C2	1.483(1)	N1–Ti1–N1A	170.2(1)
C1–C2	1.550(1)	O1–Ti1–O1A	92.4(1)
C4–C5	1.523(2)	O2–Ti1–O1A	102.8(1)

Die Strukturparameter des Koordinationsmotivs der Heteroatome am Titanzentrum sind sehr gut vergleichbar mit den beobachteten Werten der Verbindung **S,S-33** und stimmen annähernd überein. Die Dreiringe weisen hier gleichfalls eine N–O-Bindungslänge von 1.432(1) Å auf. Die Ti–O-Bindungen der Dreiringe sind mit 1.901(1) Å ebenso vergleichsweise kurz. Auch die Innenwinkel der beiden Stickstoff-Sauerstoff-Titan-Dreiringe zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Die Winkel an den O-Atomen der *end-on*-N–O-Funktionen sind in Analogie zur Verbindung **S,S-33** mit 128.5° auffallend aufgeweitet.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung in deuteriertem Dichlormethan zeigt eine gute Übereinstimmung zu der Erwartung der Signalaufspaltung einer Lösung des Komplexes unter Berücksichtigung der Festkörperstruktur. Die entscheidenden Signale für die benzhydrylischen Wasserstoffatome und für die C–H-Gruppen des Cyclohexans zeigen in ihrer Signalanzahl eine Verdopplung im Vergleich zum Signalsatz des freien Bishydroxylamins. Gleiches gilt im ^{13}C -NMR-Spektrum für die oben angeführten Positionen. Das ESI-Massenspektrum zeigt eindeutig die Verbindung **34** mit einem Molekülionenpeak bei $m/z = 1001$, ionisiert durch H^+ .

2.2.2 Erste Synthese eines heteroleptischen Bishydroxylaminato-Titanamids

Eine diskutierte Option zur Isolierung von heteroleptischen Bishydroxylaminato-Komplexen des Titans war, durch Einführen sterisch anspruchsvoller Gruppen, wie Mesityl-Substituenten, eine (Weiter-)Reaktion des heteroleptischen Komplexes mit einem weiteren Äquivalent des Bishydroxylamins auszuschließen. Die analoge Reaktion des Titanamids mit dem Mesityl-substituierten Bishydroxylamin, lieferte nach Aufarbeitung einen orangefarbenen Feststoff, der als der heteroleptische Titankomplex **35** identifiziert werden konnte (Schema 4.26).



Schema 4.26: Reaktion von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ mit dem Bishydroxylamin **4d**.

Es zeigt sich somit erstmals die Reaktion des Titanamids mit nur einem Bishydroxylamin-Liganden. Es verbleiben zwei Dimethylamidreste am Titanatom, die eine

4. Eigene Ergebnisse

Grundlage schaffen, um Reaktivitätsuntersuchungen an chiralen, heteroleptischen Bishydroxylaminato-Titan-Komplexen durchzuführen.

Das abweichende Verhalten des Hydroxylamins mit Mesityl-Substituenten kann nur durch die Größe des Substituenten erklärt werden. Dieser verhindert offenbar durch seinen Raumbedarf die Reaktion des Komplexes mit einem weiteren Bishydroxylamin. Positiver Nebeneffekt des Mesityl-Substituenten ist die vielfach gesteigerte Löslichkeit des Systems in aliphatischen Lösungsmitteln.

Die Verbindung **35** kristallisierte durch langsames Einengen einer Hexan-Lösung in Form gelber für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 4.41 zeigt die Molekülstruktur im Festkörper.

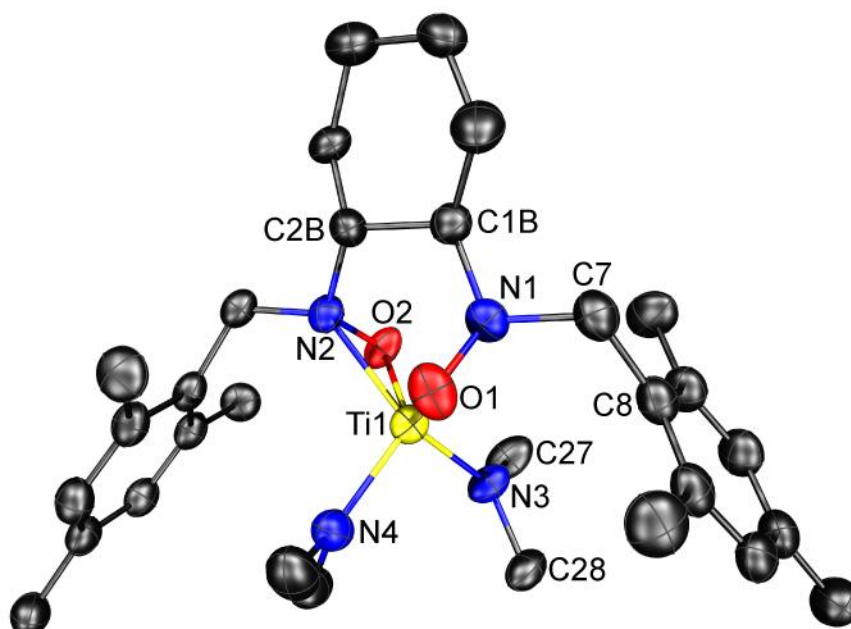


Abb. 4.41: Molekülstruktur von **35**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Das Titanatom zeigt eine Koordinationszahl von 6. Alle O- und N-Atome koordinieren an das Metallatom. Dadurch entstehen zwei Ti–O–N-Dreiringe. Das Koordinationsmotiv zeigt dabei einen verzerrten Tetraeder aus den beiden O-Atomen und den beiden anionischen N-Atomen mit den beiden Hydroxylamin-N-Atomen als zusätzliche Koordinationspartner auf zwei der Flächen. Der Bishydroxylamin-Ligand zeigt dabei in seiner Konformation große Ähnlichkeit mit den

beobachteten Konformationen aus der Umsetzung der lithiierten Spezies mit Dichlordimethylsilan. Der offensichtliche Unterschied gegenüber den Dimethylsilyl-verbrückten Systemen **20a** und **20d** ist bei Verbindung **35** die Beteiligung der N-Atome an der Koordination des Metallatoms. Die Orientierung der Sauerstoffatome und der beiden Aromaten zeigen allerdings eine gute strukturelle Verwandtschaft (Abb. 4.42).

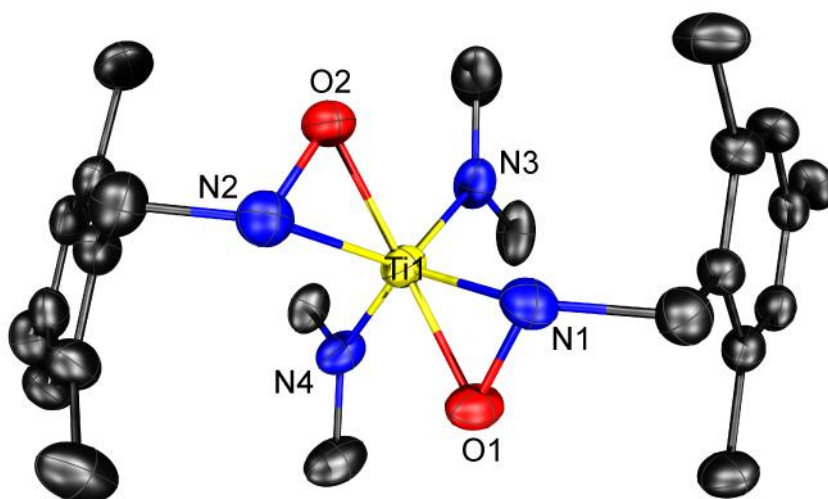


Abb. 4.42: Sicht auf den Koordinationspolyeder von Verbindung **35**. Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome des Cyclohexanrings sind nicht gezeigt.

Wichtige Strukturparameter von Verbindung **35** sind in der **Tabelle 4.13** zusammengefasst. Die Bindungslängen der beiden Dreiringe weisen nahezu identische Werte auf und zeigen N–O-Bindungslängen von 1.438(3) Å bzw. 1.431(3) Å und Ti–N-Bindungslängen von 2.117(2) Å bzw. 2.114(3) Å auf. Dies sind Werte, die im Bereich der Parameter der Verbindung **32a** und den dort diskutierten Literaturbeispielen für *side-on*-koordinierte N–O-Funktionen am Ti-Atom liegen. Auch die in Verbindung **35** beobachteten Ti–O-Bindungen sind mit 1.936(2) Å und 1.932(2) Å in guter Übereinstimmung.

Tabelle 4.13: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **35**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
N1—O1	1.438(3)	N1—O1—Ti1	76.1(1)
N1—Ti1	2.117(2)	O1—Ti1—N1	41.3(1)
O1—Ti1	1.936(2)	Ti1—N1—O1	62.6(1)
N2—O2	1.431(3)	N2—O2—Ti1	76.3(1)
N2—Ti1	2.114(3)	O2—Ti1—N2	41.1(1)
O2—Ti1	1.932(2)	Ti1—N2—O2	62.6(1)
N1—C1B	1.457(1)	O1—Ti1—O2	127.2(1)
N2—C2B	1.465(8)	N3—Ti1—N4	98.3(1)
Ti1—N3	1.920(3)	N3—Ti1—O1	124.5(1)
Ti1—N4	1.918(3)	N4—Ti1—O2	124.7(1)
N3—C27	1.450(5)	C27—N3—C28	111.9(3)
N3—C28	1.458(4)	Ti1—N3—C28	119.1(2)
C1B—C2B	1.528(1)	C27—N3—Ti1	128.6(2)

Die Innenwinkel der Ti–O–N-Dreiringe betragen am Ti-Atom dabei 41.1° und 41.3°, an den N-Atomen je 62.6° und an den O-Atomen 76.1° und 76.6°. Die beobachteten Werte an einer Atomsorte sind damit annähernd identisch. Im Vergleich zur Verbindung **32a** zeigen die Winkel an den O-Atomen größere Werte (**32a**: 73.3° bis 73.5°) und die Winkel an den N-Atomen geringfügig kleinere Werte (**32a**: 65.2° bis 66.0°). Eine sehr gute Übereinstimmung der Parameter ergibt sich im Abgleich mit ethylenverbrückten Bishydroxylaminato-Titan-Komplexen (Ti[(O-PhNCH₂)₂]₂: am O-Atom 75.9° bis 77.1°, am N-Atom 62.3° und 62.4°).

Die Winkelsummen an den Amid-Stickstoffatomen N3 und N4 in Verbindung **35** betragen jeweils 360°. Sie sind trigonal planar. Das ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes in CDCl₃ zeigt ein Spektrum, das mit dem freien Hydroxylamins **4d** bezüglich des Signalmusters gute Übereinstimmung zeigt. Die Signale können vollständig zugeordnet werden.

Es gelang damit die erste Synthese eines heteroleptischen Bishydroxylaminato-Titanamids und die Charakterisierung des Strukturmotivs im Festkörper mit einem Mesityl-substituierten Bishydroxylamin. Es ist davon auszugehen, dass die Abweichung von der Reaktivität im Vergleich mit den vorher diskutierten Beispielen dem räumlichen Anspruch des Bishydroxylamins zuzuschreiben ist. Die Reaktion des isolierten Komplexes **35** mit einem weiteren Äquivalent des Mesityl-Bishydroxylamins **4d** ist demnach aus sterischen Gründen so nicht möglich. Der erhaltene Komplex erlaubt es nun erstmals auch solche Komplexe des Titans auf ihre Reaktivität und

eventuelle, katalytische Verwendung in chemischen Reaktionen zu untersuchen. Bei dem vorliegenden System **35** befinden sich zwei basische Substituenten im Komplex, die für Reaktionen mit protischen organischen Substraten prädestiniert sind. Als wichtigster Reaktionstyp sind hier Hydroaminierungsreaktionen zu nennen, d. h. die Umsetzung von primären Aminen mit Alkenen und Alkinen. Die im Verlauf dieser Arbeit getesteten Reaktionen, mit den im Festkörper nur als Homolepten isolierten Verbindungen, lieferten dabei keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Typische Reaktionen waren hier die Umsetzungen von Anilin oder *tert*-Butylamin in Toluol mit Styrol oder Phenylacetylen in Anlehnung an die Literatur.¹⁴⁸ Die Ursache hierfür muss das bevorzugte Vorliegen dieser Titan-Verbindungen als koordinativ abgesättigte homoleptische Komplexe sein.

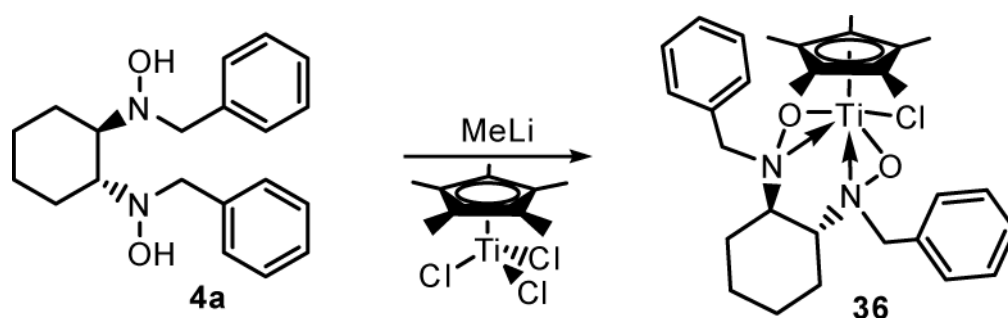
2.3 Metallorganische Halbsandwichkomplexe

2.3.1 Gruppe 4-Halbsandwichkomplexe

Zur Darstellung heteroleptischer Halbsandwich-Komplexe mit chiralen Bishydroxylaminato-Liganden wurde die Umsetzung von lithiiertem Bishydroxylamin mit den Pentamethylcyclopentadienyltrichloriden der Gruppe 4-Metalle (Cp^*MCl_3) angestrebt. Es zeigte sich bei verschiedenen Reaktionen zur Komplexsynthese, dass der Weg der Transmetallierung nach Deprotonierung mit Lithiumalkylen anderen Herangehensweisen vorzuziehen ist.

Eine alternative Route über die Einführung von basischen Substituenten am Metallatom (Cp^*MR_3) und anschließender Reaktion mit dem freien Bishydroxylamin lieferte keine vergleichbar guten Ergebnisse. Als mögliche Substituenten wurden dabei Methyl- und Benzyl-Gruppen eingeführt. Positives Merkmal einer solchen Syntheseroute ist sicher die vollständige Alkylierung des Metallatoms, sodass nach der Umsetzung mit dem Bishydroxylamin eine Alkylfunktion am Metallatom des Komplexes verbleibt. Entscheidend sind hier aber die Stabilität des alkylierten Metallkomplexes und die gleichzeitige Reaktivität gegenüber dem Hydroxylamin. Auf dieser Route konnten die erwarteten Komplexe aber nicht erhalten werden.

Die Reaktion wurde wie in Schema 4.27 durchgeführt. Der heteroleptische Halbsandwich-Komplex **36** konnte isoliert und charakterisiert werden.



Schema 4.27: Reaktion von **4a** mit Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid.

Dazu wurde das Bishydroxylamin **4a** in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Methyllithium umgesetzt und bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Die resultierende rote Lösung wurde zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten, roten Lösung des Cp^*TiCl_3 in THF getropft. Die dunkelrote Reaktionslösung färbte sich während des Erwärmens auf Raumtemperatur gelb-orange. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit einem Hexan/Toluol-Gemisch extrahiert und das Produkt als gelbes, voluminöses Pulver erhalten. Die Verbindung **36** kristallisierte durch langsames Einengen einer Hexan-Lösung in Form farbloser und für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle. Sie gehören der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle an. Abb. 4.43 zeigt die Molekülstruktur im Festkörper.

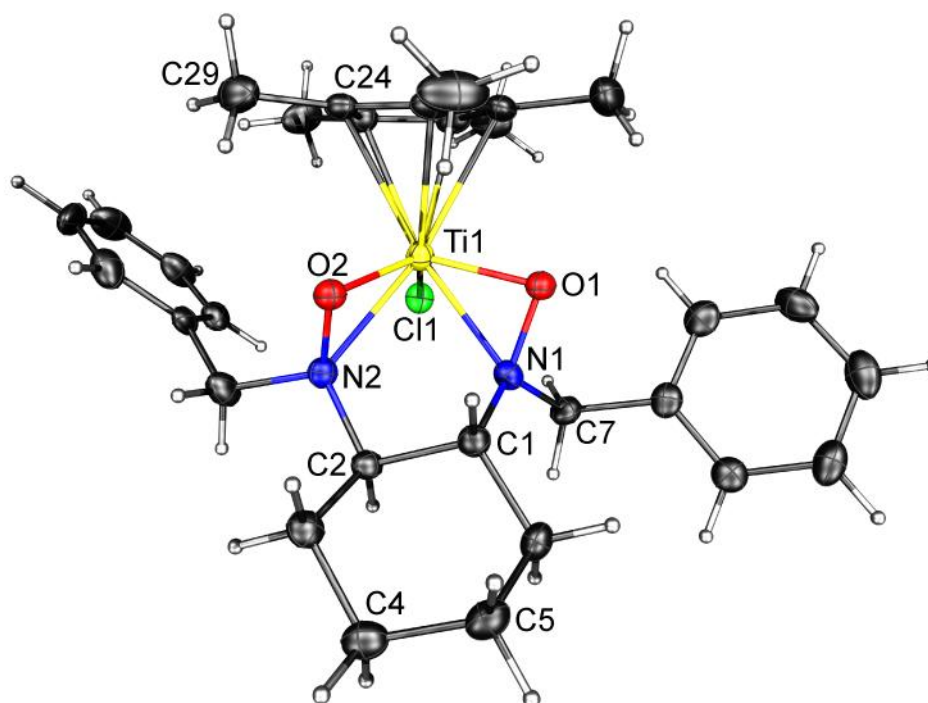


Abb. 4.43: Molekülstruktur von **36**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Das Titanatom zeigt durch Koordination durch die acht Elektronenpaare der Liganden eine Koordinationszahl von 8 (Cp^* als 3 gerechnet). Alle N- und O-Atome koordinieren an das Metallatom. Dadurch entstehen zwei Ti–O–N-Dreiringe. Der Cyclohexan-Sechsring zeigt Sesselkonformation mit äquatorial substituierten Stickstoffatomen. Beide Sauerstoffatome liegen auf der gleichen Seite. Eines liegt in der C1–C2–C4–C5-Ebene des Cyclohexanrings und ist vom benachbarten Stickstoffatom aus gesehen zur gleichen Seite wie die C–H-Gruppe am Cyclohexan

4. Eigene Ergebnisse

orientiert. Das andere zeigt zur entgegengesetzten Seite der benachbarten C–H-Gruppe des Rings. Die O–N–N–O-Koordinationsfläche lässt sich als verzerrtes Trapez mit der N1–N2-Verbindungsline als der kürzeren der beiden Seiten beschreiben. Wichtige Strukturparameter von Verbindung **36** sind in der **Tabelle 4.14** zusammengefasst.

Tabelle 4.14: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **36**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Ti1–O1	1.900(2)	O1–Ti1–N1	39.8(1)
Ti1–N1	2.167(2)	O2–Ti1–N2	39.1(1)
Ti1–O2	1.917(2)	N1–O1–Ti1	80.4(1)
Ti1–N2	2.229(3)	N2–O2–Ti1	82.4(1)
Ti1–Cl1	2.401(1)	Ti1–N1–O1	59.8(1)
Ti1–C24	2.440(3)	Ti1–N2–O2	58.5(1)
N1–O1	1.408(3)	O1–Ti1–O2	101.3(2)
N1–C1	1.479(4)	N1–Ti1–N2	74.3(1)
N2–O2	1.418(3)	O1–Ti1–Cl1	109.5(1)
N2–C2	1.502(4)	O2–Ti1–Cl1	128.9(1)
C1–C2	1.542(4)	O1–N1–C7	112.1(2)
C4–C5	1.523(4)		
C24–C29	1.501(5)		

Die Dreiringe weisen N–O-Bindungslängen von 1.408(3) Å bzw. 1.418(3) Å und Ti–N-Bindungen von 2.167(2) Å bzw. 2.229(3) Å auf. Die zwei N–O-Bindungen zeigen im Vergleich mit den anderen Ti–O–N-Dreiringen, die im Verlauf der Arbeit untersucht wurden, die kürzesten Werte. Für die Längen der Ti–N-Bindung dagegen konnten die mit Abstand größten Werte beobachtet werden, die sich zudem auffallend voneinander unterscheiden. Im Vergleich mit Verbindungen aus der Literatur zeigen die Parameter der N–O-Bindung eine gute Übereinstimmung mit dem einzigen Beispiel eines ethylenverbrückten Bishydroxylamins am Cp*Ti-Fragment (Cp*TiMe[ONMeCH₂]₂) 1.928(5) Å und 1.917(5) Å⁹³. Entsprechend lange oder auch unterschiedliche Ti–N-Bindungen konnten bei dieser Verbindung nicht beobachtet werden (Cp*TiMe[(ONMeCH₂)] 2.118(8) Å und 2.108(6) Å). Die Ti–O-Bindungen im Komplex **36** sind 1.900(2) Å und 1.917(2) Å lang. Im Abgleich mit den anderen Ti–O–N-Dreiring-Systemen aus dieser Arbeit gehören diese damit zu den kürzeren beobachteten Bindungen und sind auch noch geringfügig kürzer als die Bindungen im Cp*TiMe[(ONMeCH₂)] (1.928(5) Å und 1.917(5) Å).

Die Innenwinkel der Ti–O–N-Dreiringe betragen am Ti-Atom 39.1° bzw. 39.8°, an den N-Atomen 59.5° bzw. 59.8° und an den O-Atomen 80.4° bzw. 82.4°. Bei Betrachtung der Verhältnisse im Cp*TiMe[(ONMeCH₂)₂] und besonders unter Berücksichtigung der vorher beschriebenen Dreiringwinkel sind die Winkel an den beiden N-Atomen und dem Ti-Atom vergleichsweise klein, die Winkel am Sauerstoffatom dagegen sind groß (im Cp*TiMe[(ONMeCH₂)₂): 77.0° und 77.1°). Die Winkelvergrößerung an den O-Atomen korreliert mit den beobachteten, relativ langen Ti–N-Bindungen, was auf sterische Faktoren zurückzuführen sein muss.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung in deuteriertem Benzol zeigt eine gute Übereinstimmung zu der Erwartung der Signalaufspaltung bei Betrachtung der Festkörperstruktur und lässt daher den Schluss zu, dass das Koordinationsmotiv auch in Lösung erhalten bleibt. Durch die unterschiedliche Orientierung der beiden N–O-Funktionen ergibt sich ein Spektrum, das für die Wasserstoffatome an Kohlenstoffatomen in unmittelbarer Umgebung der Heteroatome eine Verdopplung der Signalanzahl gegenüber der Signalaufspaltung des freien Bishydroxylamins zeigt (Abb. 4.44). Besonders deutlich wird dies bei der Betrachtung der Signale der C–H-Gruppen am Cyclohexanring und der Signale der benzyliischen Protonen. In Folge der unterschiedlichen Orientierung der benachbarten N–O-Funktionen tritt im Spektrum für jedes der insgesamt sechs Protonen ein einzelnes Signal auf. Eines der C–H-Protonen tritt als Multiplett bei 2.32 ppm auf, überlagert durch ein Cyclohexan-Fragment-Signal, das andere bei 3.12 ppm. Die Methylen-Gruppen zeigen vier Dubletts (4.04 und 4.13 ppm ²J_{H-H} = 13.2 Hz, 4.09 und 4.75 ppm ²J_{H-H} = 16.1 Hz), sodass jedes der vier benzyliischen Protonen eine unterschiedliche chemische Verschiebung aufweist. Auch im Bereich der aromatischen Protonen zeigen sich im Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen für die Phenylringe. Zwei Tripletts gleicher Intensität bei 7.12 und 7.25 ppm zeigen die Protonen der *meta*-Positionen, zwei Dubletts bei 7.49 und 8.00 ppm die Protonen der *ortho*-Position.

4. Eigene Ergebnisse

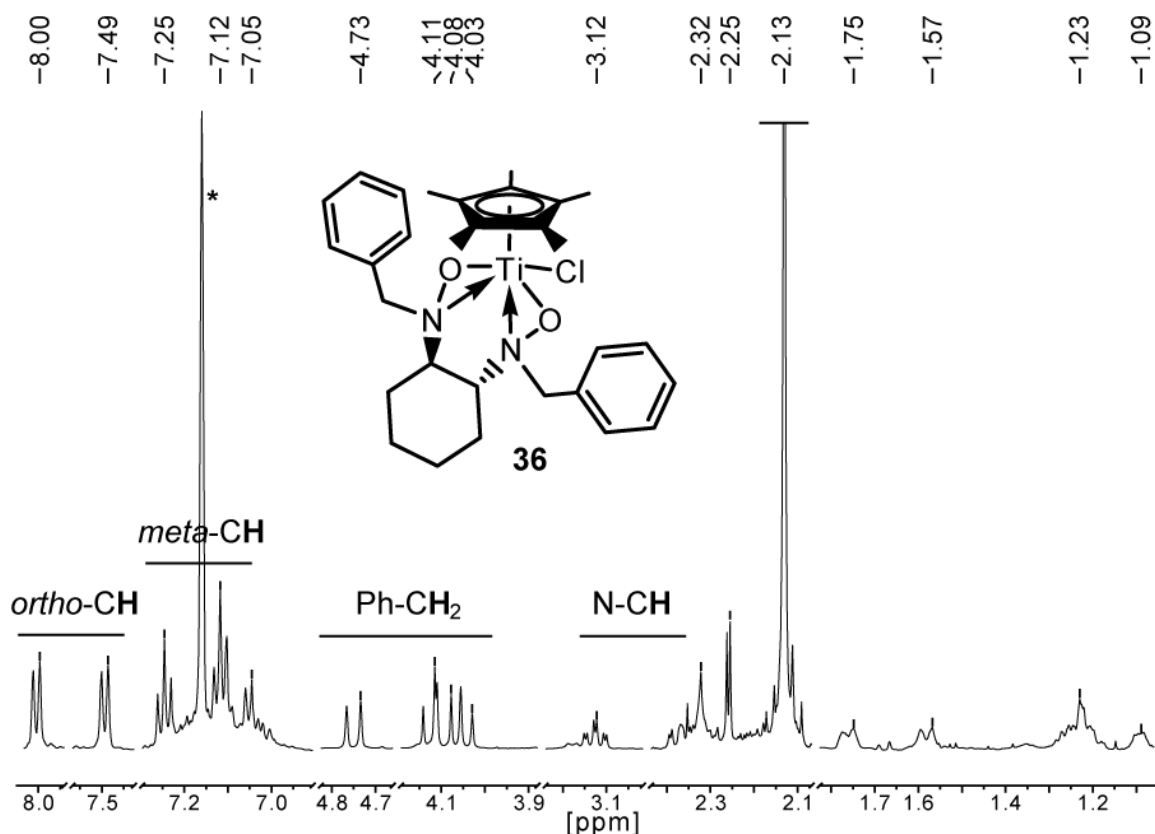
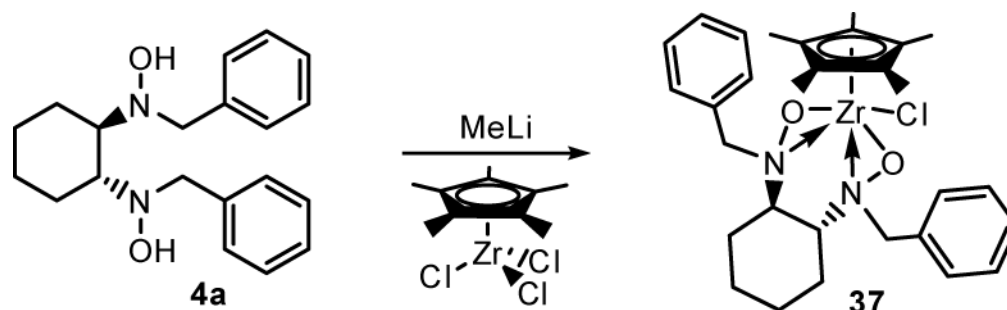


Abb. 4.44: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **36** in C₆D₆ (*) bei Raumtemperatur (Zusammenschitt). Das Signal der Methyl-Cyclopentadienyl-Protonen (2.13 ppm) wurde der Sichtbarkeit halber abgeschnitten.

Das ¹³C-NMR-Spektrum kann der Verbindung vollständig zugeordnet werden und weist ein Signalmuster auf, das in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Spektrum bei Betrachtung der Festkörperstruktur steht. Das ESI-Massenspektrum zeigt die Verbindung mit einem Satz von Molekülionenpeaks und dem entsprechenden Isotopenmuster ($m/z = 543$ und $m/z = 545$). Die verwendete Methode führt dazu, dass das ESI-Massenspektrum von einem Signalsatz dominiert wird, welcher Hydrolyseprodukten zuzuordnen ist. Bei einer Masse von $m/z = 525$ bis $m/z = 528$ treten im Spektrum Spezies auf, in denen das Chloratom durch eine Hydroxy-Gruppe substituiert wurde.

Die Reaktion mit dem Cp*-Zirkoniumtrichlorid konnte ganz analog durchgeführt werden. Das Bishydroxylamin **4a** wurde in THF lithiiert und zu der violetten Lösung der Zirkoniumverbindung getropft (Schema 4.28).



Schema 4.28: Reaktion von **4a** mit Pentamethylcyclopentadienyl-zirkoniumtrichlorid.

Die Verbindung **37** kristallisierte durch langsames Einengen einer Hexan-Lösung in Form farbloser Kristalle in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristallstruktur ist isostrukturell zum Ti-analogen **36**. Gegenüber dem Titan-Komplex (2698 \AA^3) ist das Elementarzellenvolumen der Verbindung mit 2759 \AA^3 erwartungsgemäß etwas größer. Abb. 4.45 zeigt die Molekülstruktur im Festkörper, wobei das Zirkoniumatom eine Koordinationszahl von 8 mit zwei Zr–O–N-Dreiringen aufweist. Wichtige Strukturparameter der Verbindung **37** sind in **Tabelle 4.15** zusammengefasst. Die Unterschiede der Bindungslängen und -winkel des Zirkonium-Komplexes gegenüber der Titanverbindung **36** lassen sich auf den größeren Kovalenzradius zurückführen.

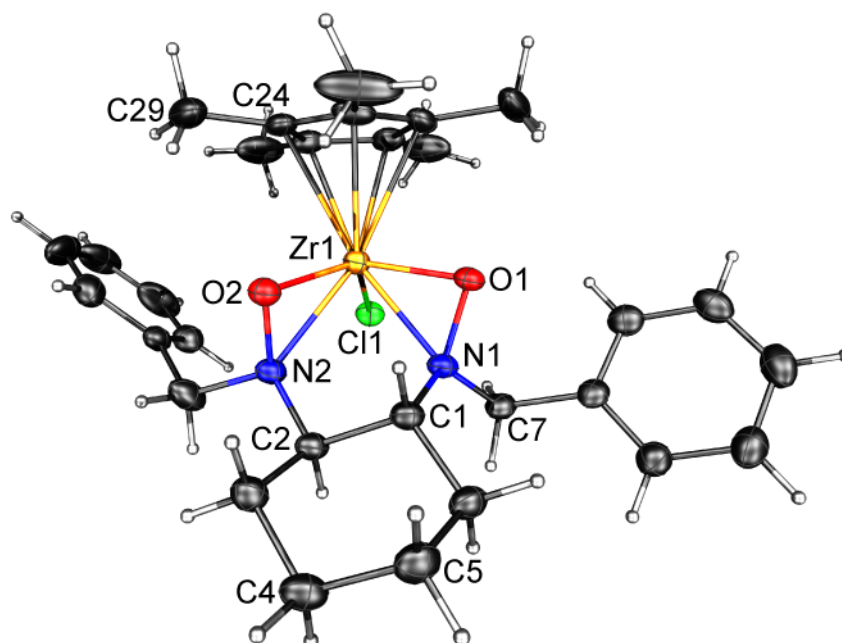


Abb. 4.45: Molekülstruktur von Verbindung **37**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Tabelle 4.15: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **37**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Zr1—O1	2.029(2)	O1—Zr1—N1	38.6(1)
Zr1—N1	2.267(2)	O2—Zr1—N2	37.9(1)
Zr1—O2	2.046(2)	N1—O1—Zr1	79.7(1)
Zr1—N2	2.318(2)	N2—O2—Zr1	81.3(1)
Zr1—Cl1	2.503(1)	Zr1—N1—O1	61.7(1)
Zr1—C24	2.540(3)	Zr1—N2—O2	60.8(1)
N1—O1	1.438(2)	O1—Zr1—O2	101.2(1)
N2—O2	1.440(2)	N1—Zr1—N2	72.3(1)
N1—C1	1.489(3)	O1—Zr1—Cl1	108.7(1)
N2—C2	1.501(3)	O2—Zr1—Cl1	128.8(1)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung in deuteriertem Benzol zeigt eine gute Übereinstimmung zu der Erwartung der Signalaufspaltung bei Betrachtung der Festkörperstruktur und spricht damit dafür, dass auch hier das beobachtete Strukturmotiv in Lösung vorliegen muss. Auch bei der Zirkoniumverbindung **37** zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Folge der unterschiedlichen Orientierung der N–O-Funktionen für die C–H-Gruppen am Cyclohexanring (2.61 und 2.70 ppm)

und die Signale der benzylichen Protonen insgesamt sechs Signale (Abb. 4.46). Die CH₂-Gruppen zeigen vier Dubletts (3.95 und 4.12 ppm $^2J_{\text{H-H}} = 12.7$ Hz, 4.09 und 4.49 Hz $^2J_{\text{H-H}} = 15.0$ Hz), wobei die beiden mittleren Dubletts überlappen.

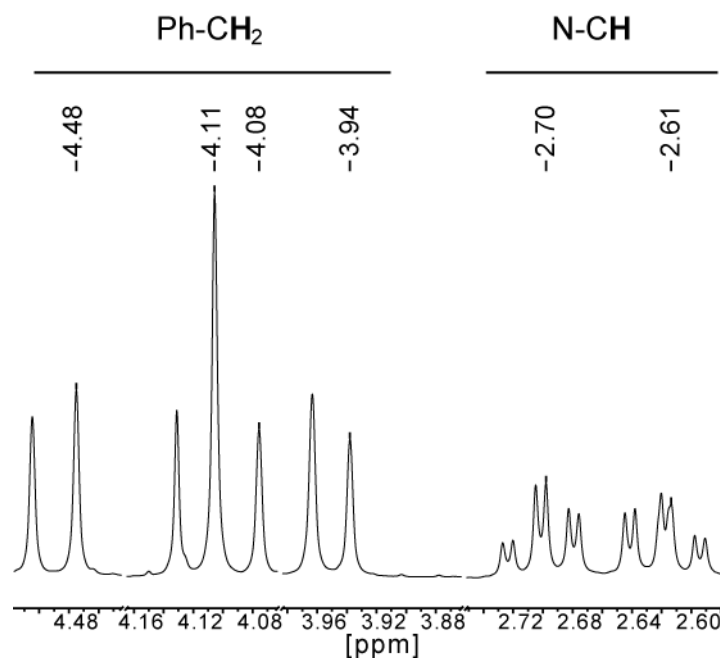


Abb. 4.46: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **37**.

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt ebenso das komplexere Signalmuster, das in guter Übereinstimmung mit dem Strukturmotiv in der Festkörperstruktur steht. Die C-Atome der Benzyl-Positionen (59.1 und 61.9 ppm) und die C-H-Gruppen (68.8 und 73.0 ppm) der Cyclohexaneinheiten zeigen hier ebenso zwei Signale wie auch die *ipso*-Positionen der beiden Phenylringe (134.2 und 137.3 ppm).

Alkylierungsreaktionen:

Bei den isostrukturellen Komplexen **36** und **37** war insbesondere die Substitution des Chloratoms von Interesse. Dabei stand die Einführung von Methyl- oder Benzyl-Gruppen im Mittelpunkt (Abb. 4.47). Wie schon oben beschrieben führte die Einführung der Alkyle am Metallzentrum des Pentamethylcyclopentadienylmetalltrichlorids (Cp*₃MCl₃) mit anschließender Reaktion mit dem freien Bishydroxylamin nicht in der gewünschten Weise zum Ziel.

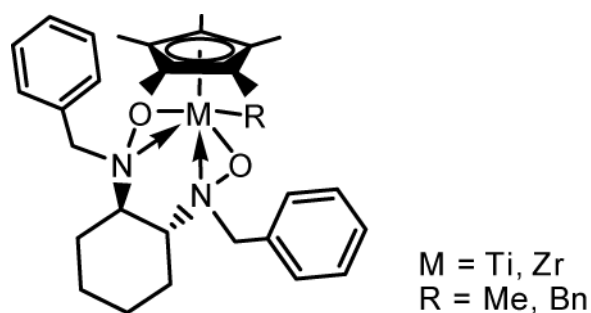


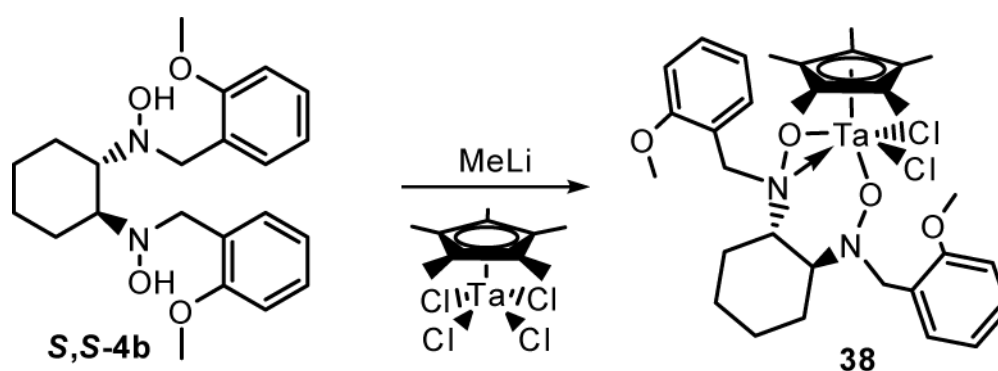
Abb. 4.47: Angestrebte Substitution am Zentralatom der Verbindungen **36** und **37**.

Um die Transmetallierungsreaktion zu modifizieren und die Alkylfunktion zusammen mit dem Liganden einzuführen wurde das Bishydroxylamin mit Cp^*MCl_3 in Ether bzw. THF vorlegt und unter Kühlung mit Überschüssen (3.5 Äq.) von Alkylierungsreagenzien versetzt. Reagenzien waren dabei Methyllithium bzw. Methylmagnesiumchlorid und Benzylmagnesiumchlorid. Das Ziel, das Bishydroxylamin zu deprotonieren und gleichzeitig das Übergangsmetallatom zu alkylieren, wurde nicht erreicht, da lediglich die schon bekannten Komplexe **36** und **37** isoliert werden konnten. Dies lässt darauf schließen, dass die Deprotonierung des Bishydroxylamins zuerst abläuft und sich die Transmetallierung auf das Übergangsmetall anschließt. Die Substitution des Chloratoms muss demnach durch die sterische Situation am Komplex sehr langsam ablaufen. Selektive und vollständige Alkylierung der Komplexe **36** und **37**, und insbesondere die Isolierung der alkylierten Spezies, gelang auch nach Wechsel des Lösungsmittels, erheblicher Verlängerung der Reaktionszeiten und/oder Erhitzen der Reaktionslösung nicht.

2.3.2 Gruppe 5-Halbsandwichkomplexe

Zur Darstellung weiterer heteroleptischer Halbsandwich-Komplexe mit chiralen Bishydroxylaminato-Liganden wurden auch die Metalle der Gruppe 5 ausgewählt. Besonders Tantal war hier von Interesse, da es in seiner stabilsten Oxidationsstufe ebenso ein d^0 -Kation bildet. Tantal(V)chlorid kann ganz analog zu den Tetrachloriden der Gruppe 4, zum Pentamethylcyclopentadienyl-tantal-tetrachlorid (Cp^*TaCl_4) umgesetzt werden. Die Tantal(V)organometallchemie und im Speziellen die der Halbsandwichkomplexe, ist ein weites Feld mit einem sehr vielseitigen Reaktionsverhalten. Zur Kompensation der großen Ladung werden fünf anionische Funktionalitäten benötigt. Die beobachteten Reaktionen basischer Substituenten führen zu Metallkomplexen mit besonderer Reaktivität und waren Ausgangspunkt und Archetyp der Schrock-Carbene.¹⁴⁹

Die Substitutionreaktion am Cp^*TaCl_4 durch äquimolare Mengen Bishydroxylamin führen zum Verbleib von zwei anionischen Substituenten im Komplex, die hier weiteren Modifikationsspielraum bieten. Die Reaktionen sollten ganz analog zu den Transmetallierungsreaktionen an den Komplexen der Gruppe 4 durchgeführt werden. Die Umsetzung von lithiiertem Bishydroxylamin mit dem Cp^*TaCl_4 wurde angestrebt. Die Reaktionen wurden wie in Schema 4.29 durchgeführt. Der heteroleptische Halbsandwich-Komplex **38** konnte durch Reaktion des 1*S*,2*S*-Enantiomers des Methoxy-funktionalisierten Bishydroxylamins **4b** isoliert und charakterisiert werden.



Schema 4.29: Reaktion mit Pentamethylcyclopentadienyltantal-tetrachlorid.

Das Bishydroxylamin wurde in Diethylether mit Methyllithium deprotoniert und dann vorsichtig zu einer gekühlten Suspension des Cyclopentadienyl-Tantalchlorids in THF getropft.

Anschließend wurde auch hier das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Hexan und Toluol extrahiert. Der Komplex wurde als hellgelber, feiner Feststoff erhalten und kristallisierte durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung in einem Hexan-Toluol-Gemisch in Form farbloser Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 4.48 zeigt die Struktur eines Moleküls im Festkörper.

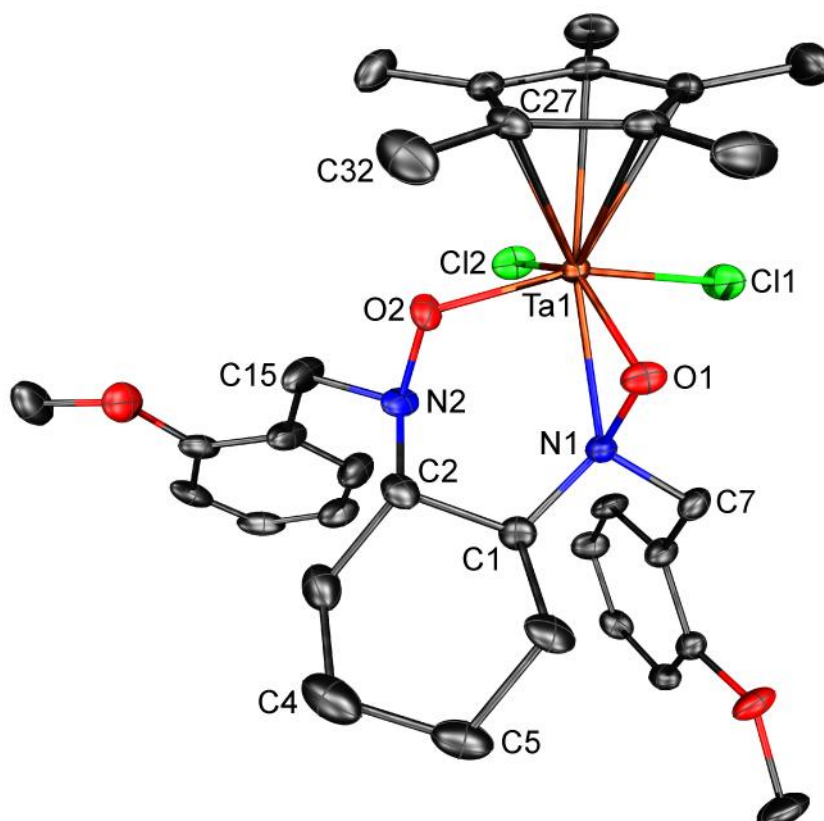


Abb. 4.48: Molekülstruktur von Verbindung **38**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Das Tantalatom zeigt eine Koordinationszahl von 8 ($KZ(\text{Cp}^*) = 3$). Das N-Atom einer der beiden N–O-Funktionen bleibt unkoordiniert. Es liegt bei diesem Strukturmotiv daher ein Ta–O–N-Dreiring vor. Die N–O-Funktionen des Bishydroxylamins zeigen eine *end-on*- und eine *side-on*-Koordination. Die O-Atome der beiden Methoxy-Funktionen sind nicht an der Koordination beteiligt. Sie sind vom Zentralatom wegorientiert und befinden sich an der Peripherie des Komplexes. Der Einfluss der Methoxy-Einheiten bei den Reaktionen beschränkte sich auf einen positiven Einfluss auf das Kristallisationsverhalten des Komplexes **38** gegenüber Reaktionen mit

dem Benzyl-substituierten Bishydroxylamin. Wichtige Strukturparameter von Verbindung **38** sind in **Tabelle 4.16** zusammengefasst.

Tabelle 4.16: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **38**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Ta1—O1	1.972(2)	O1—Ta1—N1	39.3(7)
Ta1—N1	2.259(2)	N1—O1—Ta1	81.1(1)
Ta1—O2	1.949(2)	N2—O2—Ta1	114.3(1)
Ta1—Cl1	2.429(1)	Ta1—N1—O1	59.6(1)
Ta1—Cl2	2.460(1)	O1—Ta1—O2	92.8(1)
Ta1—C24	2.463(1)	O1—Ta1—Cl1	90.2(1)
N1—O1	1.448(3)	O1—Ta1—Cl2	144.2(1)
N1—C1A	1.477(7)	O2—Ta1—Cl1	153.2(1)
N2—O2	1.449(3)	O2—Ta1—Cl2	83.0(1)
N2—C2A	1.430(7)	Cl1—Ta1—Cl2	79.1(3)

Die O-Atome, der *side-on*-koordinierten N–O-Funktion sind vom benachbarten N-Atom aus gesehen zur entgegengesetzten Seite wie die C–H-Gruppe am Cyclohexan orientiert. Für das O-Atom, der *end-on*-koordinierten N–O-Funktion, gilt das Gegenteil. Durch diese Orientierung lässt sich auch hier die O–N–N–O-Fläche als verdrehtes Trapez, mit der N–N-Verbindungsline als kurze Seite, beschreiben. Das Motiv ist dem der Gruppe 4-Komplexen **36** und **37** ähnlich, nur die Koordination des zweiten Stickstoffs wird durch den zusätzlichen Substituenten am Tantal aus sterischen Gründen verhindert. Der vorliegende Koordinationspolyeder am Tantal kann zudem näherungsweise als stark verzerrter Oktaeder mit den Cl- und O-Atomen in der Grundfläche und dem Cp*-Ring und dem N-Atom in den Positionen oberhalb und unterhalb beschrieben werden. Die Verzerrung geht auf den enormen Raumanpruch des Fünfrings und die festgelegte Position des N-Atoms als Teil der N–O-Einheit zurück.

Der Dreiring zeigt eine N–O-Bindungslänge von 1.448(3) Å, eine Ta–O-Bindung von 1.972(2) Å und eine Ta–N-Bindung von 2.259(2) Å Länge. In der Literatur sind nur wenige, vergleichbare Daten verfügbar. Die beobachteten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den beschriebenen Parametern für Ta–O–N-Dreiring-Systeme, die durch Insertion von Sauerstoff in eine Ta–N-Bindung erhalten wurden ((Me₂N)₄Ta(ONMe₂) Ta–O: 1.983(7) Å, Ta–N: 2.288(10) Å; (Me₂N)₃[(TMS)₃SiO]Ta(ONMe₂) Ta–O: 1.991(8) Å, Ta–N: 2.254(9) Å)^{97,98}. Die Ta–O-Bindung der *end-on*-koordinierten N–O-Funktion in Verbindung **38** zeigt mit 1.949(2) Å gegenüber der *side-on*-

4. Eigene Ergebnisse

Funktion eine geringfügige Verkürzung. Die N2–O2-Bindung ist mit 1.449(3) Å von gleicher Länge wie die N1–O1-Bindung.

Die Bindungswinkel des Ta–O–N-Dreirings zeigen mit 39.3° (am Ta-Atom), 59.6° (am N-Atom) und 81.1° (am O-Atom) gleichfalls Werte, die im Bereich der literaturbeschriebenen Systeme liegen ((Me₂N)₄Ta(ONMe₂): 60.4°(am N-Atom), 79.8°(am O-Atom)). Im Vergleich dazu liegt der Winkel am O-Atom der *end-on*-N–O-Funktion in Verbindung **38** in einem deutlich anderen Bereich und beträgt 114.3°. Eine Wechselwirkung des N-Atoms kann ausgeschlossen werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung in deuteriertem Benzol zeigt eine gute Übereinstimmung mit einer Lösung der Festkörperstruktur (Abb. 4.49). Den beiden C–H-Gruppen in Nachbarschaft der N-Atome können zwei Multiplett-Signale (2.39 und 3.15 ppm) zugeordnet werden, die beiden Methoxy-Methyl-Gruppen zeigen zwei Singulett-Signale (3.20 und 3.31 ppm). Im aromatischen Bereich befinden sich jeweils zwei Signale für die C–H-Gruppen der Positionen C3 und C6.

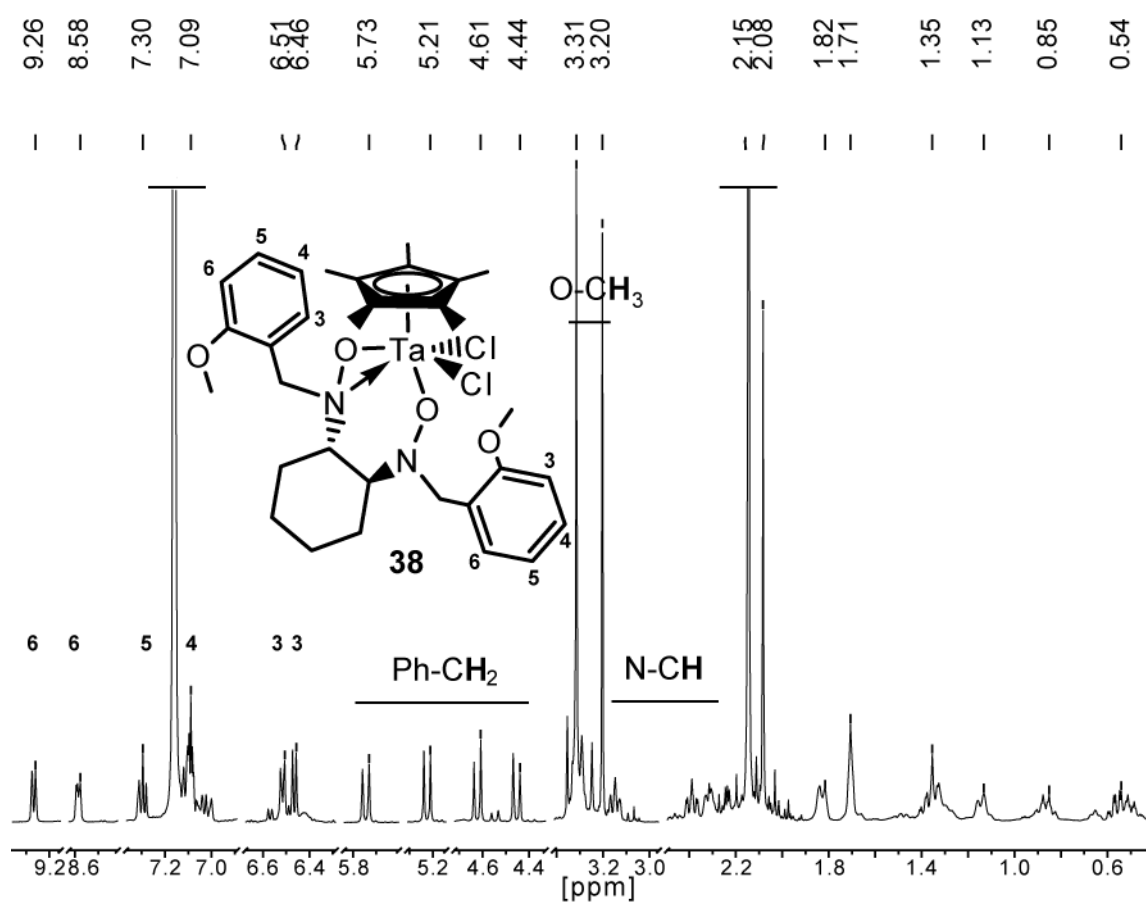


Abb. 4.49: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **38** in C₆D₆ bei Raumtemperatur (Zuschnitt). Das Signal der Methyl-Cyclopentadienyl-Protonen wurde der Sichtbarkeit halber abgeschnitten.

Abb. 4.50 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem Spektrum, der das Aufspaltungsmuster der benzylichen Protonen zeigt. In Folge der unterschiedlichen Koordination der benachbarten N–O-Funktionen zeigen die benzylichen Protonen vier Dubletts (4.45 und 4.62 ppm $^2J_{H-H} = 14.4$ Hz, 5.52 und 5.75 ppm $^2J_{H-H} = 14.1$ Hz).

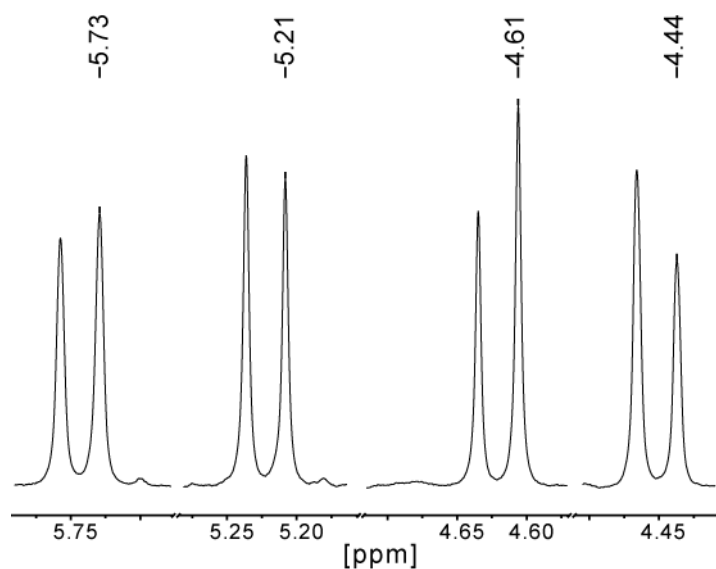


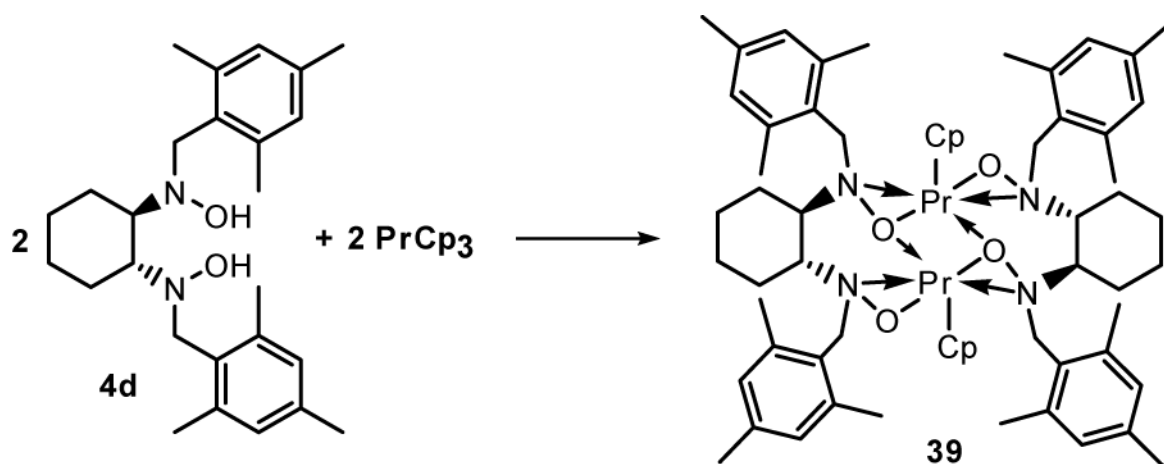
Abb. 4.50: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **38**. Gezeigt sind die benzylichen Positionen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls ein Signalmuster in Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur. Alle Signale können dem Komplex zugeordnet werden. Die C-Atome der beiden Methoxy-Gruppen zeigen zwei Signale (55.0 und 70.8 ppm), ebenso wie die C-Atome der Benzyl-Positionen (53.0 und 53.9 ppm) und die C–H-Gruppen der Cyclohexaneinheiten (69.3 und 70.9 ppm). Die insgesamt zwölf aromatischen C-Atome zeigen jeweils eine unterschiedliche chemische Verschiebung.

2.3.3 Praseodym-Komplex

Hydroxylamine in ihrer deprotonierten Form haben sich auch zur Stabilisierung Lewis-saurer Komplexfragmente der Lanthanide bewährt. Die direkte Nachbarschaft der beiden Donoratome in Kombination mit den großen Koordinationszahlen der Seltenen Erden führt hier zu einer enormen Bandbreite von Aggregationsmodi und stellt gleichzeitig eine Herausforderung an das Ligandendesign dar. Die synthetisierten chiralen Bishydroxylamine bieten hier die Möglichkeit, die Selten Erd Metalle durch ihren sterischen Anspruch koordinativ abzusättigen.

In diesem Zusammenhang wurde eine Umsetzung des freien Mesityl-funktionalisierten Bishydroxylamins **4d** mit dem Tris(cyclopentadienyl)praseodym durchgeführt (Schema 4.30).



Schema 4.30: Reaktion mit Tris(cyclopentadienyl)-praseodym.

Das Bishydroxylamin **4d** wurde in Toluol gelöst und zu einer gekühlten Suspension des Cyclopentadienyl-Praseodym in Toluol getropft. Es wurde der dinukleare Halbsandwich-Komplex **39** erhalten. Die Verbindung kristallisierte durch Übersichten mit Hexan und gleichzeitigem langsamen Abkühlen einer gesättigten Lösung in Toluol in Form farbloser Oktaeder in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur ist in Abb. 4.51 gezeigt.

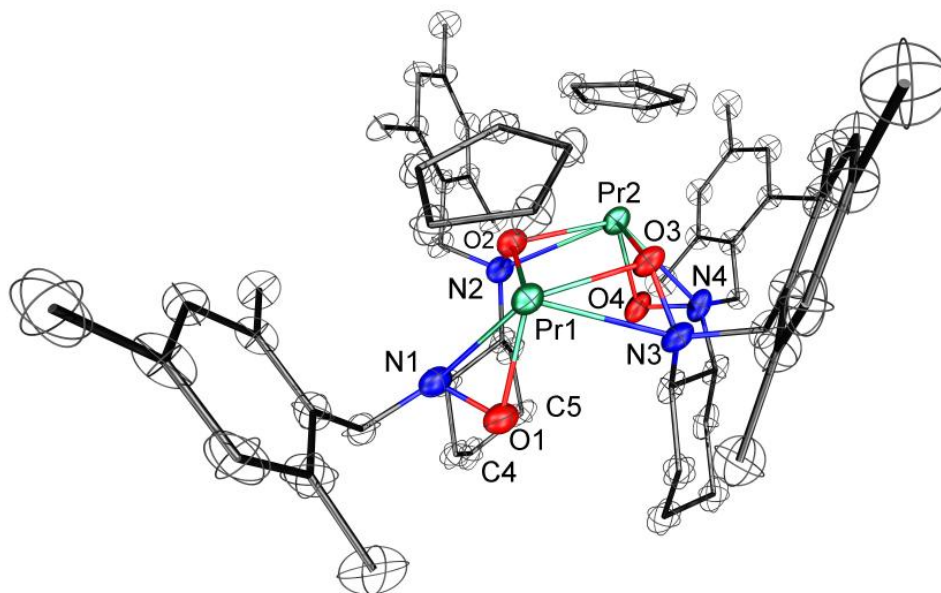


Abb. 4.51: Molekülstruktur von **39**. Die thermischen Ellipsoide sind mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Die Betrachtung der Festkörperstruktur zeigt, dass zwei Hydroxylamin-Liganden und zwei Pr-Kationen am Komplex beteiligt sind. Die beiden Metallatome sind gleichartig koordiniert und zeigen eine Koordinationszahl von 8 ($KZ(\text{Cp}) = 3$). Jedes Pr-Atom hat drei O-Atome, zwei N-Atome und einen Cp-Ring als Koordinationspartner. Alle N- und O-Atome der beiden Hydroxylamine koordinieren an die Metallatome. Es liegen vier Pr–O–N-Dreiringe und ein Pr–O–Pr–O-Vierring vor. Die beiden N–O-Funktionen eines Liganden koordinieren an verschiedene Pr-Atome, das heißt die beiden Metallzentren werden von den beiden Liganden verbrückt. Zudem ist jeweils eines der beiden O-Atome eines Dreirings am Pr-Atom an der Koordination des anderen Pr-Atoms beteiligt. Die O-Atome jedes Bishydroxylamin-Liganden liegen auf der gleichen Seite der C1–C2–C4–C5-Ebene der Cyclohexanringe. Jenes, das am Vierring mit den beiden Pr-Atomen beteiligt ist, zeigt vom benachbarten Stickstoffatom aus gesehen zur gleichen Seite wie die C–H-Gruppe am Cyclohexan, das andere dagegen zur entgegengesetzten Seite. Dies wird durch die Sicht entlang der Cyclohexanringe verdeutlicht (Abb. 4.52). **Tabelle 4.17** zeigt wichtige Strukturparameter von Verbindung **39**.

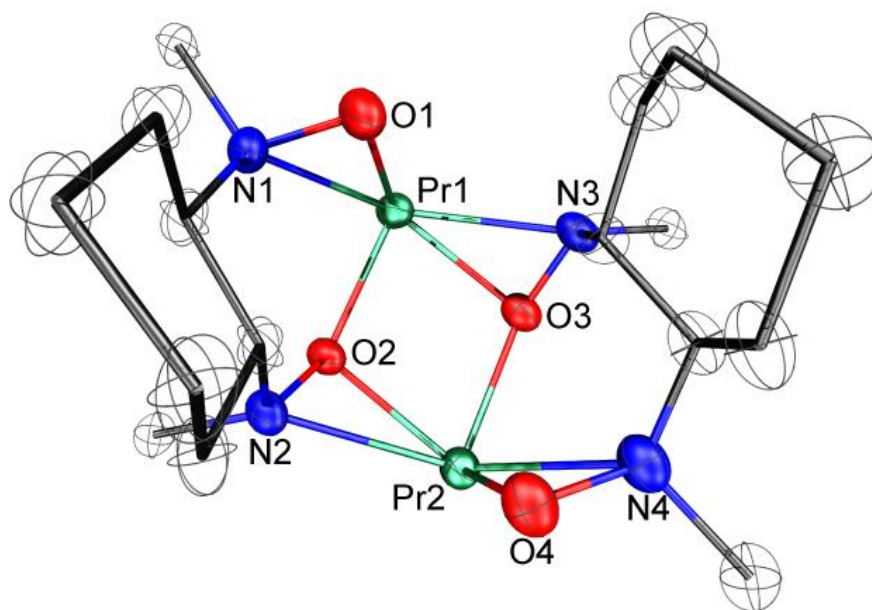


Abb. 4.52: Sicht auf den Koordinationspolyeder der Verbindung **39**. Die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der Cp- und Mesitylringe sind nicht gezeigt.

Tabelle 4.17: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung **39**.

Abstände [Å]		Winkel [°]	
Pr1—O1	2.229(3)	O1—Pr1—O2	95.2(1)
Pr1—O2	2.347(2)	O1—Pr1—O3	104.1(1)
Pr1—O3	2.361(2)	O2—Pr1—O3	73.4(1)
Pr1—N1	2.559(3)	O1—Pr1—N1	34.2(1)
Pr1—N3	2.687(3)	O3—Pr1—N3	32.4(1)
Pr2—O2	2.365(2)	O1—N1—Pr1	60.3(2)
Pr2—O3	2.345(2)	O2—N2—Pr2	62.6(2)
Pr2—O4	2.232(2)	O3—N3—Pr1	61.3(1)
Pr2—N2	2.650(3)	O4—N4—Pr2	59.9(1)
Pr2—N4	2.573(3)	O2—Pr2—O3	73.3(1)
N1—O1	1.441(4)	O3—Pr2—O4	96.8(1)
N2—O2	1.453(3)	O2—Pr2—O4	110.0(1)
N3—O3	1.444(4)	O2—Pr2—N2	33.1(1)
N4—O4	1.445(4)	O4—Pr2—N4	34.1(1)
N1—C1	1.501(5)	N1—O1—Pr1	85.6(2)
N2—C2	1.486(4)	N2—O2—Pr2	84.3(2)
C1—C2	1.535(5)	N3—O3—Pr1	86.3(2)
C4—C5	1.539(6)	N4—O4—Pr2	86.0(2)

Die Dreiringe weisen N–O-Bindungslängen von 1.441(4) Å bis 1.453(3) Å auf. Jedes der beiden Pr-Atome zeigt eine lange (2.687(3) Å bzw. 2.650(3) Å) und eine kurze (2.559(3) Å bzw. 2.573(3) Å) Bindung zu einem N-Atom. Die kurzen Pr–N-Bindungslängen liegen dabei in den Dreiringen vor, deren O-Atome nicht am zentralen Vierring beteiligt sind. Die Pr–O-Bindungen eines Pr-Atoms zeigen ebenso unterschiedliche Längen. Die Bindung der Pr-Atome zum exklusiv gebundenen Sauerstoffatom ist jeweils kürzer (2.229(3) Å bzw. 2.232(2) Å) als die insgesamt vier Pr–O-Bindungen die Teil des zentralen Vierrings sind (2.345(2) Å bis 2.361(2) Å). Das Pr–O–N-System kann verglichen werden mit dem einzigen literaturbekannten Pr-Komplexes, der ein dimeres Strukturmotiv mit Pr–O–N-Dreiringen und verbrückenden Hydroxylamin-O-Atomen zeigt ($[\text{PrCp}_2\{\text{ON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{-o-Py})_2\}]_2$)¹⁵⁰. In diesem finden sich Pr–O-Bindungen von 2.375(1) Å und Pr–N-Bindungen von 2.575(1) Å. Es fällt auf, dass die jeweiligen Bindungslängen in Verbindung **39** zu einem Teil gute Übereinstimmung zeigen, in **39** aber abweichend auch sehr lange Pr–N- und sehr kurze Pr–O-Bindungen vorliegen. Die auffallend kurzen Pr–O-Bindungen liegen dabei in den beiden Dreiringen vor, deren O-Atome nicht an ein weiteres Pr-Atom koordinieren.

Die Winkelsumme im Pr–O-Vierring der Verbindung **39** beträgt annähernd 360°. Er ist planar. Die Innenwinkel der Pr–O–N-Dreiringe liegen am Praseodymatom zwischen 32.4° und 34.2°, an den N-Atomen zwischen 60.3° bzw. 62.6° und an den O-Atomen zwischen 84.3° und 86.3°. Der Vergleich mit den Dreiringen des literaturbekannten Komplexes ($[\text{PrCp}_2\{\text{ON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{-o-Py})_2\}]_2$) 80.8° am O-Atom, 65.5° am N-Atom, 33.5° am Pr-Atom) zeigt, dass die Winkel am Pr-Atom gute Übereinstimmung zeigen, die Winkel an den O-Atomen der Verbindung **39** jedoch aufgeweitet und die Winkel an den N-Atomen kleiner sind.

Es konnte erstmals ein Selten-Erd-Metallkomplex mit chiralem Bishydroxylamin Liganden synthetisiert werden. Die Umsetzung von Tris(cyclopentadienyl)praseodym mit dem Bishydroxylamin in Toluol war zielführend. Das Praseodym zeigt mit den Cyclohexan-Bishydroxylaminen eine interessante Strukturchemie, die sich von den Koordinationsmotiven der Gruppe 4 und 5 unterscheidet. So weist das Praseodym keine monomere Struktur auf. Jeder der beiden Liganden verbrückt zwei Metallatome. Diese sind zudem über zwei Hydroxylamin-Sauerstoffatome verbrückt. Die dimere Aggregation erlaubt die Erhöhung der Koordinationszahl am Metallatom. In der Reihe der Seltenen Erden stellt das Praseodym ein Kation von mittlerer Größe dar ($r(\text{Pr}^{3+}) = 1.16$ Å). Die Struktur motive von Komplexen kleinerer Kationen, wie Yttrium ($r(\text{Y}^{3+}) = 1.07$ Å) und Ytterbium ($r(\text{Yb}^{3+}) = 1.04$ Å), können erfahrungsgemäß abweichen.

5. Zusammenfassung

1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neue Bishydroxylamine am rigiden und chiralen Cyclohexan-Gerüst synthetisiert und charakterisiert werden. Diese Dialkylhydroxylamine konnten erfolgreich als anionische Liganden zur Komplexierung von Übergangsmetallionen verwendet werden. Die vielfältigen Koordinationsmotive der erhaltenen Hydroxylaminato-Komplexe wurden analysiert und die Chemie der Bishydroxylamine und ihrer Komplexe gezielt um diese Klasse chiraler Vertreter erweitert.

Im ersten Teil dieser Arbeit stand die Etablierung einer geeigneten Route zur Synthese von Bishydroxylaminen auf 1,2-Cyclohexandiyl-Basis im Mittelpunkt. Die Darstellung gelang durch eine *de novo*-Synthese ausgehend von Cyclohexyldiamin und Benzaldehyd. Das Benzyl-substituierte Bishydroxylamin **4a** (Abb. 5.1) wurde in einer vierstufigen Synthese mit sehr guter Gesamtausbeute (bis zu 90 %) erhalten. Bei dieser Reaktionsführung stellt der eingeführte Benzyl-Rest den

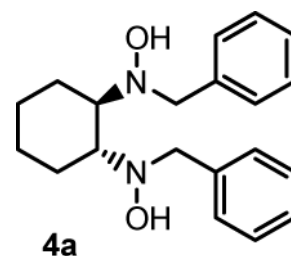
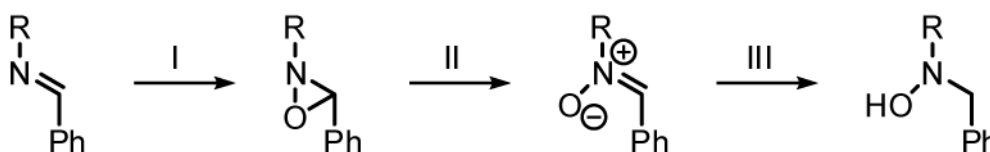


Abb. 5.1

gewünschten dritten Substituenten am Stickstoffatom dar. Die etablierte Synthese-Sequenz (Schema 5.1) verläuft durch Oxidation des Bis(phenylimins) am Cyclohexan-Gerüst (I), Isomerisierung des gebildeten Oxaziridins (II) und abschließende Reduktion des Nitrons zum gewünschten Hydroxylamin (III). Die Reduktion des Dinitrons gelingt dabei mit nahezu quantitativem Umsatz unter Verwendung von Trichlorsilan.



Schema 5.1

Im Hinblick auf die Verwendung der Cyclohexandiyl-Bishydroxylamine als Komplexligenanden lag der Fokus weiterer Untersuchungen auf der Lithierbarkeit des Systems. Beide OH-Gruppen des Bishydroxylamins konnten wie gewünscht mit Lithiumalkylen deprotoniert und anschließend mit Chlorsilanen zur Reaktion gebracht werden. In chelatisierender Weise koordinieren die beiden N–O-Funktionalitäten an das Siliciumatom und es bildet sich ein Heterozyklus aus. In diesen

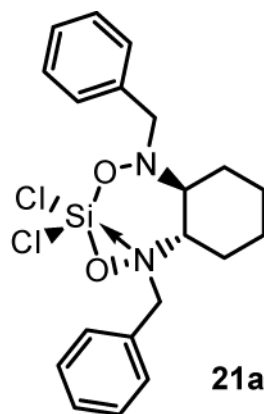
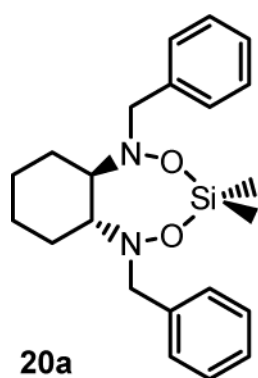


Abb. 5.2

beiden Verbindungen zeigen die Bishydroxylaminliganden ihre Fähigkeit sich flexibel der elektronischen Situation im Molekül anzupassen und bei Bedarf weitere Elektronendichte zur Verfügung zu stellen (Abb. 5.2). Die Verwendung verschiedenartig substituierter Silane führt zur Ausbildung

unterschiedlicher Struktur motive. Das Dimethyl-substituierte System **20a** zeigt einen Siebenring-Heterozyklus. Die Substitution durch zwei Chloratome führt zu einer starken Koordination eines Stickstoffatoms an das stärker Lewis-acide Siliciumatom und zur Erhöhung der Koordinationszahl auf 5 (**21a**). Es bildet sich ein Si–O–N-Dreiring mit sehr engem Winkel am Sauerstoffatom ($78.8(1)^\circ$) und einer auffallend kurzen Si–N-Bindung ($2.010(1) \text{ \AA}$) aus. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen zeigen für die Verbindung ein dynamisches Verhalten unter Austausch der beiden Stickstoffatome bei der Koordination an das Siliciumatom.

Auf diese Erkenntnisse aufbauend und um die Untersuchungen auszuweiten wurde anschließend das Bishydroxylamin-Syntheseprotokoll durch Verwendung gut verfügbarer Aryl-Carbaldehyde zur Darstellung weiterer Cyclohexandiyl-Bishydroxylamine mit potentiell interessanten Eigenschaften genutzt. So konnten verschiedenartig substituierte Bishydroxylamine für die Reaktivitäts- und Strukturuntersuchungen verfügbar gemacht und gleichzeitig die etablierte Route auf ihre Variabilität bei den eingesetzten aromatischen Aldehyden getestet werden (Abb. 5.3). Es gelang Methoxy-Phenyl-Gruppen mit weiteren Heteroatomdonoren am Substituenten (**4b**) einzuführen. Zwei Systeme mit einem erhöhten sterischen Anspruch der Substituenten konnten unter Verwendung von 1-Naphtyl- und Mesityl-Carbaldehyden (1-Naphtyl: **4c**, Mesityl: **4d**) isoliert werden.

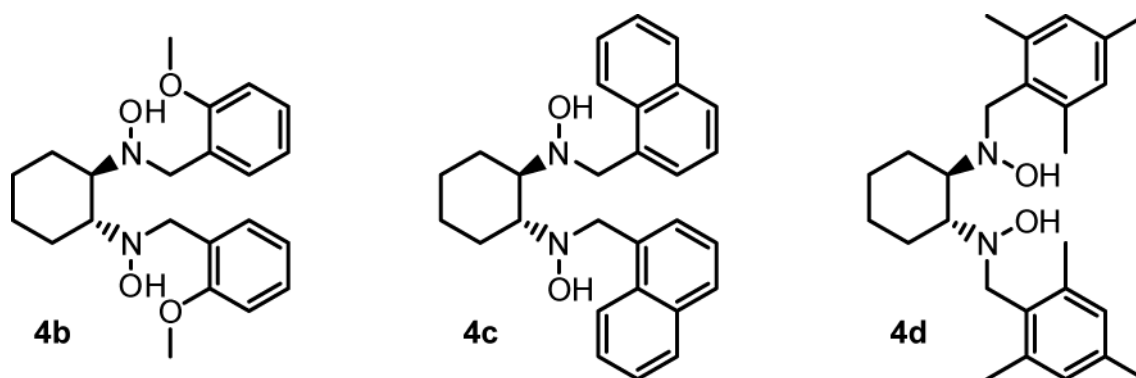


Abb. 5.3

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von Trichlorsilan zur effizienten Reduktion von Nitronen zu Hydroxylaminen ebenso genutzt werden kann, um ein Bishydroxylamin an einem anderen chiralen Grundkörper, dem Binaphthol, zu erhalten (Abb. 5.4). Ein literaturbekannter Dicarbaldehyd wurde mit den entsprechenden Alkylhydroxylaminen zum Dinitron kondensiert und dieses anschließend reduziert. Dieser Typ chiraler Bishydroxylamine führt im Vergleich zum Cyclohexan-System zu einem größeren Abstand der Hydroxylamin-Funktionen zueinander. Neben den Hydroxylamin-Funktionen verfügt das System auch über potentiell donorfähige Methoxygruppen.

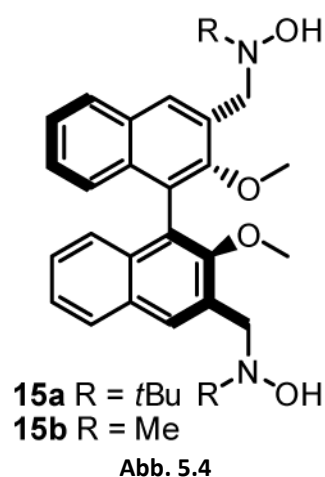


Abb. 5.4

Im zweiten Teil der Arbeit standen die Untersuchungen zum Verhalten der Cyclohexandiyl-Bishydroxylamine in Komplexen mit Lewis-aciden Metallatomen im Fokus. Die verschieden substituierten Bishydroxylamine wurden mit äquimolaren Mengen von Tetrakis(dimethylamido)titan umgesetzt. Das Benzyl- (**4a**) und das *ortho*-Methoxy-System (**4b**) ergeben in diesen Reaktionen homoleptische Komplexe mit einer 2:1 Stöchiometrie und gut abgeschirmten Titanatomen. Bei den einzelnen Reaktionen konnten zwei verschiedene Koordinationspolyeder-Typen beobachtet werden (Abb. 5.5).

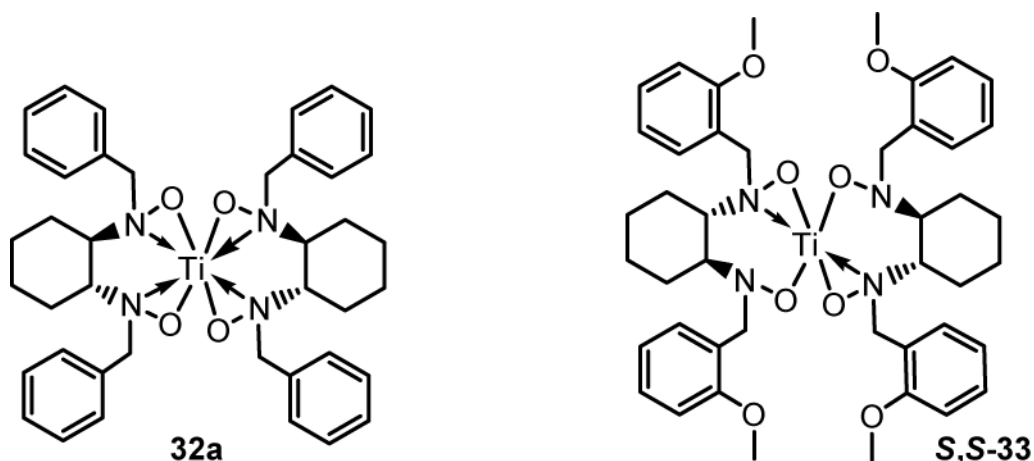


Abb. 5.5

Der Einsatz von racemischem Benzyl-substituiertem Bishydroxylamin führte zur Beteiligung beider Enantiomere des Liganden am Titan-Komplex (**32a**) und einer Koordinationszahl am Zentralatom von 8 unter Ausbildung von vier Ti–O–N-Dreiringen. In den Komplexen mit zwei Bishydroxylamin-Liganden gleicher Konfiguration treten dagegen Titanatome mit der Koordinationszahl 6 in C_2 -symmetrischen Komplexen auf (**S,S-33**). Die Bishydroxylamin-Liganden weisen hier jeweils eine *head-on*- und eine *side-on*-koordinierte N–O-Funktion auf. Das Strukturmotiv zeigt dabei auffallend kurze Dreiring-Ti–O-Bindungen (1.906(2) Å) und aufgeweitete N–O–Ti-Winkel in den *head-on*-koordinierenden N–O-Funktionen (128.0(1)°).

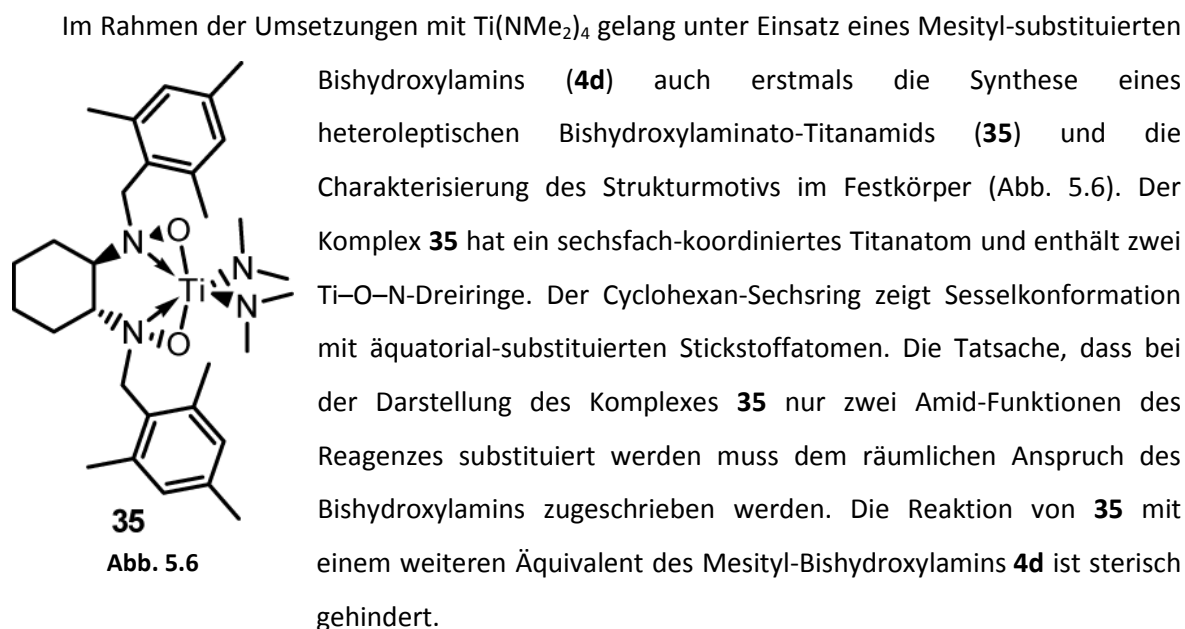


Abb. 5.6

Ein weiteres Ziel war es in diesem Zusammenhang heteroleptische Komplexe des Titans, Zirkoniums und Tantalts mit Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden und einem Cyclohexandiyl-Bishydroxylamin darzustellen. Die Komplexe konnten nach Lithiierung des Bishydroxylamins mit

Methylithium und anschließender Transmetallierung isoliert und charakterisiert werden. Die Reaktionen des Bishydroxylamins **4a** mit den Pentamethylcyclopentadienyltrichloriden des Zirkoniums und Titans lieferten zwei isostrukturelle Komplexe (Abb. 5.7).

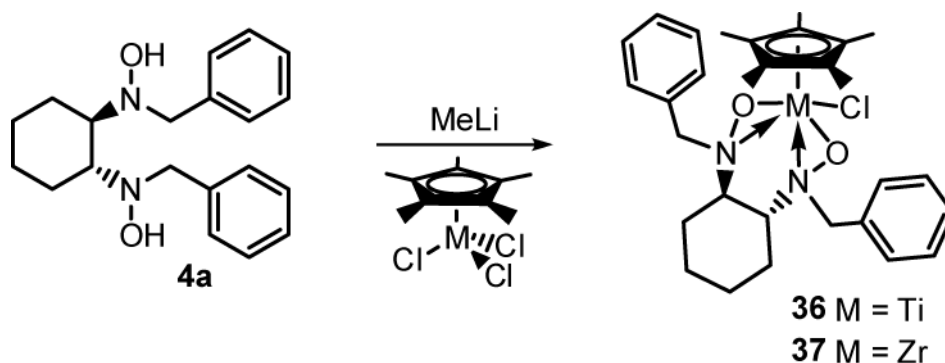


Abb. 5.7

Die Metallatome zeigen jeweils eine Koordinationszahl von 8 ($KZ(Cp^*) = 3$). Beide N–O-Funktionen des chiralen Bishydroxylamins koordinieren an das Metallatom. Dadurch entstehen jeweils zwei Metall-Sauerstoff-Stickstoff-Dreiringe.

Auf die gleiche Weise konnte ein Cyclohexandiyl-Bishydroxylamin Komplex des Tantal(V) hergestellt und das Koordinationsmotiv untersucht werden (Abb. 5.8). In Anwesenheit von zwei Chlorsubstituenten im Komplex wird nur eine N–O-Funktion *side-on* koordiniert, die andere koordiniert dagegen *end-on*. Das Tantalatom zeigt damit ebenso eine Koordinationszahl von 8.

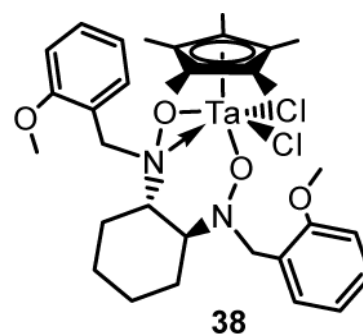


Abb. 5.8

Darüber hinaus konnte durch die Umsetzung von Tris(cyclopentadienyl)praseodym mit dem Bishydroxylamin **4d** erstmals ein Selten-Erd-Metallkomplex mit einem chiralen Bishydroxylamin-Liganden synthetisiert werden (Abb. 5.9). Der Zugang zu dieser Chemie ist sehr elegant möglich, da die Cp-Substituenten die Deprotonierung des Bishydroxylamins erreichen. Der Komplex zeigt eine Strukturchemie, die sich von den Koordinationsmotiven der Gruppe 4 und 5 unterscheidet. Der Praseodym-Komplex hat eine dinukleare Struktur. Zwei Cp–Pr-Einheiten sind über die Sauerstoffatome zweier Bishydroxylamine verbrückt.

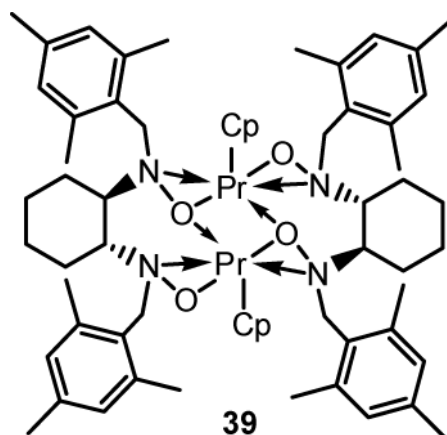


Abb. 5.9

2. Summary

In this work, new bishydroxylamines with rigid and chiral cyclohexane backbones were synthesized and characterized. These dialkylhydroxylamines could successfully be employed as anionic ligands to complex transition metal ions. The various coordination motifs of the resulting hydroxylaminato complexes were analyzed and the chemistry of bishydroxylamines and their complexes extended by a class of chiral compounds.

In the first part of this work a suitable route for the synthesis of 1,2-cyclohexanediyl-bishydroxylamines was established. This was achieved by a *de novo* synthesis from cyclohexanediamine and benzaldehyde. The benzyl-substituted bishydroxylamine **4a** (Figure 5.1) was prepared in a four-step synthesis with very good overall yield (up to 90%). In this reaction a benzyl group was introduced as third substituent at the nitrogen atom. The established sequence (Scheme 5.1) proceeds

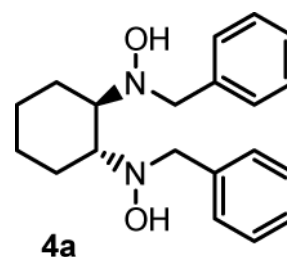
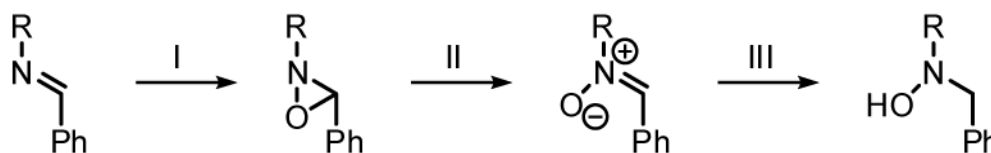


Figure 5.1

via oxidation of the bis(phenylimine) at the cyclohexane skeleton (I), isomerization of the resulting oxaziridine (II) and final reduction of the nitron to get the desired hydroxylamine (III). The reduction of the dinitron is achieved with almost quantitative conversion using trichlorosilane.



Scheme 5.1

With the intention to use the bishydroxylamines as complex ligands, the focus of further investigations was on the deprotonation of the system. Both OH-groups of the bishydroxylamines

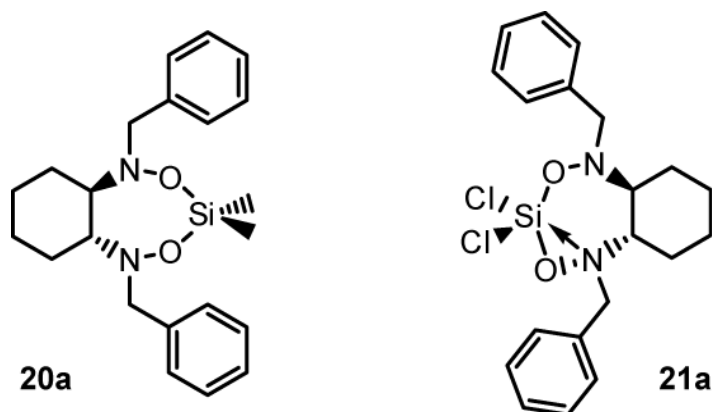


Figure 5.2

could be deprotonated with lithiumalkyls and then reacted with chlorosilanes. The reaction of **4a** with the dichlorosilanes Me_2SiCl_2 and SiCl_4 led to two heterocycles, whereby the bishydroxylamine ligand coordinates in a chelating fashion (Figure 5.2). In these two compounds the bishydroxylamine

ligands demonstrate their coordination flexibility. Whereas in the dimethyl-substituted system **20a** the Si-atom is tetra-coordinated, compound **21a** contains a penta-coordinated Si-atom, because one of the N-atoms is coordinated to the more Lewis-acidic SiCl_2 -unit. A Si–O–N three-membered ring is formed with a very narrow angle at the oxygen atom ($78.8(1)^\circ$) and a remarkably short Si–N bond ($2.010(1) \text{ \AA}$). $^1\text{H-NMR}$ -spectra at various temperatures show a dynamic exchange of the two nitrogen atoms in the coordination of the silicon atom.

Subsequently - based on these findings and to extend the investigations - the synthesis protocol was applied to prepare additional cyclohexanediyl bishydroxylamines with potentially interesting properties using other aryl carbaldehydes. By this approach modified bishydroxylamines were made accessible, while the established route of synthesis was tested to its variability in the use of aromatic aldehydes (Figure 5.3). The introduction of methoxy-phenyl groups with further donor atoms was successful (**4b**). Two systems with increased steric bulk of the substituents could be prepared using 1-naphthyl and mesityl-carbaldehydes (1-naphthyl: **4c**, mesityl: **4d**).

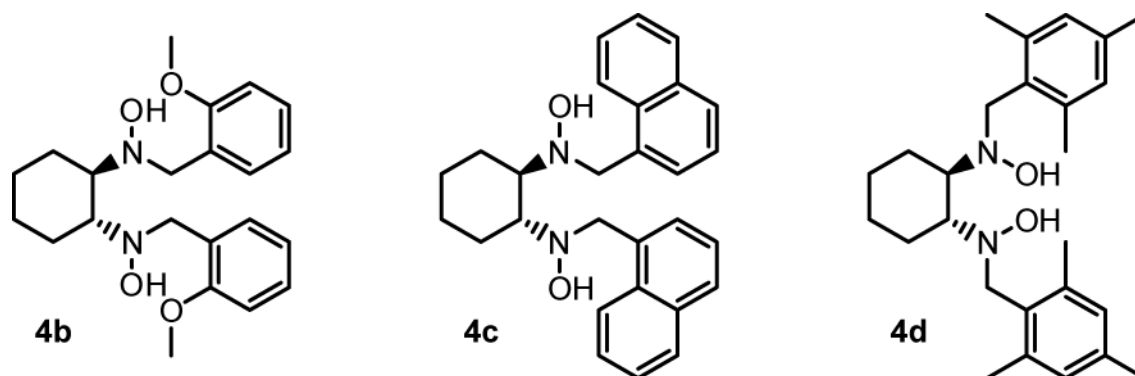


Figure 5.3

Moreover, it could be shown that the use of trichlorosilane for the efficient reduction of nitrones to hydroxylamines can also be used to obtain a bishydroxylamine at another chiral body, the binaphthol. A well known 3,3'-dicarbaldehyde was condensed with alkylhydroxylamines to the corresponding dinitrone and subsequently reduced. In comparison with the cyclohexane systems this type of chiral bishydroxylamines shows greater distances between the two hydroxylamine functions. In addition to these functions, the system also has methoxy-groups as potential donors.

In the second part, the research focused on the behavior of cyclohexanediyl bishydroxylamines in complexes with Lewis-acidic metal ions. The various substituted

bishydroxylamines were reacted with equimolar amounts of tetrakis(dimethylamido)titanium. In these reactions the use of the benzyl- (**4a**) and the ortho-methoxy system (**4b**) resulted in homoleptic complexes with a 2:1 stoichiometry and well-shielded titanium atoms. Two different types of coordination polyhedra are observed (Figure 5.4).

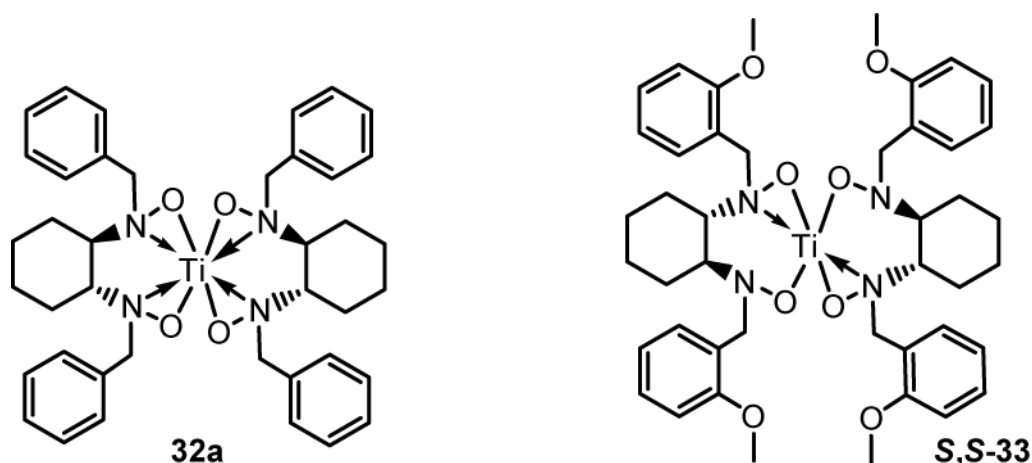


Figure 5.4

The use of racemic benzyl-substituted bishydroxylamine led to the complexation of both enantiomers of the ligand to the titanium ion (**32a**) and a coordination number of 8 at the central atom with formation of four Ti–O–N-three-membered rings. However in the complexes with two bishydroxylamine ligands of the same configuration, the titanium atoms show a coordination number of 6 in C_2 -symmetric complexes (**S,S-33**). The bishydroxylamine ligands show one *head-on* and one *side-on* coordinated N–O-function. The three-ring–Ti–O-bonds are remarkably short (1.906(2) Å) and the N–O–Ti-angles in the *head-on* coordinated N–O-functions are extended to 128.0(1)°.

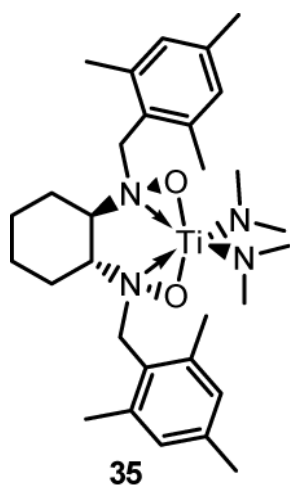


Figure 5.5

As part of these reactions the synthesis of heteroleptic bishydroxylaminato-titaniumamidates (**35**) was achieved for the first time using a mesityl-substituted bishydroxylamine (**4d**) (Figure 5.5) and $Ti(NMe_2)_4$ as reagent. The resulting complex **35** shows a sixfold coordinated titanium atom and contains two Ti–O–N-three-membered rings. The cyclohexane ring shows chair conformation with equatorial substituted nitrogen atoms. The fact that two amide functions of the reagent remain in the complex must be due to the sterical demand of the bishydroxylamine. The reaction of **35** with another equivalent of mesityl-bishydroxylamine **4d** does not lead to further conversion.

Another aim in this context was to prepare heteroleptic complexes of titanium, zirconium and tantalum with pentamethylcyclopentadienyl ligand and a cyclohexanediyl bishydroxylamine. The complexes could be isolated and characterized by lithiation of the bishydroxylamine with methyllithium and subsequent transmetallation. The reactions of bishydroxylamine **4a** with pentamethylcyclopentadienyltrichlorides of zirconium and titanium led to two isostructural complexes (Figure 5.6). The metal atoms show a coordination number of 8

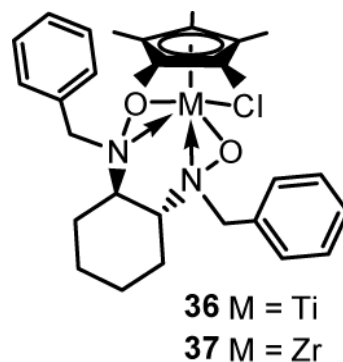


Figure 5.6

($CN(Cp^*) = 3$). Both N–O-functions of the chiral bishydroxylamine coordinate to the metal atom. Therefore two M–O–N-three-membered rings are formed.

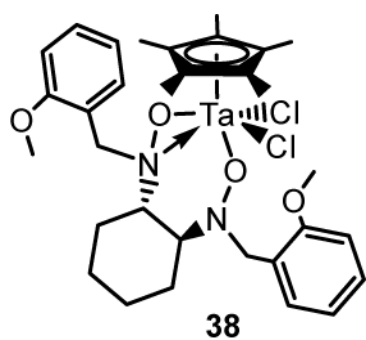
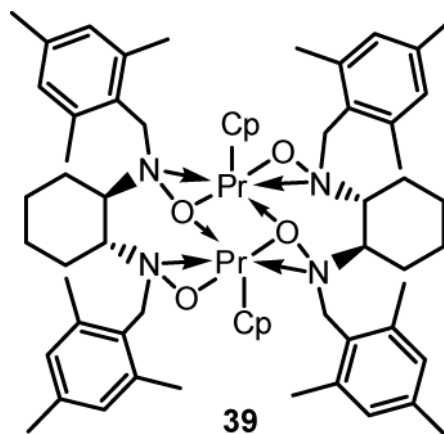


Figure 5.7

In the same way, a bishydroxylamine complex of tantalum(V) was obtained (Figure 5.7). In the presence of two chlorine substituents in the complex, only one N–O-function is coordinated *side-on*, the other is coordinated *end-on*. Thus the tantalum atom has also a coordination number of 8.

Furthermore, the reaction of tris(cyclopentadienyl)-praseodymium with bishydroxylamine **4d** led to the first rare earth metal complex with a chiral bishydroxylamine ligand. Easy access to this chemistry is achieved by deprotonation of the bishydroxylamine with the Cp-substituents. The complex **39** shows a structural chemistry, which differs from the coordination motifs of Group 4 and 5. The praseodymium complex has a dinuclear structure. Two Cp-Pr units are bridged by the oxygen atoms of two bishydroxylamines.



6. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1 Arbeitstechniken

Alle Reaktionen mit metallorganischen Reagenzien wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Inertgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas diente dabei Stickstoff (5.0). Um Spuren von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu entfernen, wurde das Schutzgas durch BTS-Katalysator (BASF AG) und Molekularsieb (4 Å) geleitet. Verwendete Apparaturen wurden stets mehrfach evakuiert, ausgeheizt und anschließend mit dem Inertgas befüllt. Für die Vorbereitung von Ansätzen, die Herstellung von Proben für analytische Zwecke und die Lagerung von luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen standen zwei unter Argon betriebene Glove Boxen (Unilab und Labmaster 130, Fa. Braun) zur Verfügung. Bei der Aufarbeitung der Rückstände der Synthesen, insbesondere dem Waschen mit Hexan und Pentan und bei Metathese-Reaktionen wurde ein Ultraschallbad verwendet. Es handelte sich dabei um das Modell Sonorex der Fa. Bandelin mit einer Frequenz von 35 kHz.

1.2 Lösungsmittel und Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach bewährten Methoden aus der Literatur gereinigt und unter Stickstoff-Atmosphäre destilliert.¹⁵¹

Dazu wurden Pentan, Hexan und Diethylether über LiAlH_4 , Toluol über Natrium, THF über Kalium und Dichlormethan über Calciumhydrid unter Rückfluss erhitzt und bei Bedarf frisch destilliert abgenommen. Aceton, Dimethylformamid, Triethylamin, Ethylacetat und Methanol wurden über Calciumhydrid gerührt und in Vorratsgefäße destilliert. Die verwendeten, deuterierten Lösungsmittel D_6 -Benzol, D_8 -Toluol und D_8 -THF wurden über Na/K-Legierung für 24 h bei RT gerührt, durch mehrere aufeinander folgende Zyklen von Einfrieren, Evakuieren und erneutem Verflüssigen entgast und in ein ausgeheiztes Vorratsgefäß mit Hochvakuumteflonhähnen (Fa. J. Young Scientific Glasware Ltd.)

kondensiert. D₁-Chloroform und D₂-Dichlormethan wurden über Calciumhydrid gerührt und dann abdestilliert. Alle Ausgangsverbindungen, auf deren Synthese im Folgenden nicht weiter eingegangen wird, wurden aus dem Handel (ABCR, Acros, Merck, Sigma-Aldrich/Fluka) bezogen und gegebenenfalls nach bewährten Methoden aufgereinigt oder waren im Arbeitskreis bereits vorhanden. Die benötigten Aldehyde wurden in der Reinheitsstufe „zur Synthese“ (ab 98 % - >99 %) erworben und direkt eingesetzt. Die verwendeten Chlorsilane wurden dreimal entgast, in ausgeheizte Vorratsgefäße mit Hochvakuumteflonhähnen (Fa. J. Young Scientific Glasware Ltd.) kondensiert und dort über Magnesiumspänen gelagert.

1.3 Analytische Methoden

1.3.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an einem 300 MHz Spektrometer selbstständig und an zwei 500 MHz-Spektrometern und einem 600 MHz-Spektromer (alle Fa. Bruker) in der NMR Abteilung der Universität durch das technische Personal. Die chemische Verschiebung der Signale (δ) ist in ppm angegeben. Die chemischen Verschiebungen der Protonenspektren beziehen sich auf das Restwasserstoffsignal des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels, die Kalibrierung der Kohlenstoffspektren erfolgt auf die Resonanzlage der deuterierten Lösungsmittel. ²⁹Si-NMR-Spektren wurden auf externe Standards referenziert. Die Signale sind von hohem zu tiefem Feld angeben und werden den jeweiligen Verbindungsfragmenten zugeordnet. Die folgenden Abkürzungen geben die Multiplizität der Signale wieder: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multipllett und br = breit. Die jeweiligen Kopplungskonstanten *J* sind in Hertz (Hz) als skalare Größe angegeben. Die Anzahl der von der Kopplung durchschrittenen Bindungen ist vor der jeweiligen Konstante *J* hochgestellt indiziert, die miteinander koppelnden Atome danach tiefgestellt.

1.3.2 Massenspektrometrie

ESI-Massenspektren wurden an einem Gerät des Modells Espire 3000 der Fa. Bruker durch das technische Personal der Universität aufgenommen. Die GC-gekoppelten EI-Massenspektren wurden an einem Shimadzu-Spektrometer des Typs GC/MS-QP2010S aufgenommen.

1.3.3 Elementaranalyse

Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der jeweiligen Verbindungen wurde in der Fakultät für Anorganische Chemie und Strukturchemie mit dem CHNS Elemental Analysator HEKAtech Euro EA durchgeführt. Bei schwer oxidierbaren Substanzen wurde vor der Verbrennung Vanadium(V)oxid zugegeben. Bei Hydrolyse- und/oder oxidationsempfindlichen Substanzen wurden die Proben in der Glove Box in spezielle Zinnkapseln abgefüllt und versiegelt. Bei Verbindungen, die Titan oder Zirkonium enthalten, kommt es bei der Verbrennung zur Bildung von Carbiden, wodurch die C-Werte deutlich niedriger gemessen wurden.

1.3.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in Glaskapillaren in dem Gerät Melting Point B 545 der Fa. Büchi. Die angegebenen Werte sind nicht korrigiert. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden die Kapillaren einige Zeit bei 160 °C im Trockenschrank gelagert, in der Glove Box unter Schutzgas befüllt und anschließend mit Schliff fett verschlossen.

1.3.5 Röntgenstrukturanalyse

Die Probenvorbereitung der erhaltenen Einkristalle von empfindlichen Verbindungen erfolgte in der Glove Box oder im Stickstoff-Gegenstrom unter dem Abzug. Die Kristalle wurden mit einem Tropfen entgastem Paraton-N-Kristallöl in Petrischalen überführt, aus diesem Öl unter dem Mikroskop für die Röntgenbeugungsexperimente vorbereitet und an einem dünnen Glasfaden haftend auf den Goniometerkopf aufgebracht. Durch das im Stickstoff-Kühlstrom zu einem Glas erstarrende Öl wurden die Kristalle fixiert. Die Datensätze für die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer KappaCCD, der Fa. Nonius, und einem KAPPA APEX II, der Fa. Bruker von Beate Neumann und Dr. Hans-Georg Stammer aufgenommen.

Die Strukturlösungen wurden mit dem Programm ShelXS-97 und die Verfeinerungen mit ShelXL-97 mit anisotropen Verschiebungsparametern für alle Nicht-Wasserstoffatome durchgeführt.¹⁵² Wasserstoffatome mit isotropen thermischen Schwingungsparametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_2 verfeinert. Wasserstoffatome wurden in Positionen idealisierter Geometrie berechnet. Die Moleküldarstellung mit thermischen Ellipsoiden gibt die 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an.

2. Synthesen neuer Hydroxylamine

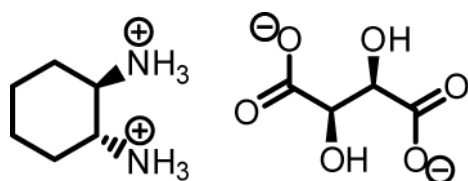
2.1 Synthesen neuer Cyclohexandiyl-Bishydroxylamine

Vorbemerkung: Die im Folgenden beschriebenen Arbeiten zur gezielten Synthese eines potentiell chiralen Bishydroxylamins erfolgten zunächst mit dem Racemat des 1,2-Cyclohexyldiamins und wurden dann auf die enantiomerenreinen Substanzen übertragen. Einzelne Untersuchungen zur Synthese der verschiedenen Ligandensysteme wurden aufgrund der Verfügbarkeit mit beiden Enantiomeren durchgeführt. Somit standen stets neben racemischen Bishydroxylaminen und den im weiteren Verlauf der Bishydroxylaminsynthesen beschriebenen 1*R*,2*R*-Enantiomere auch die isomeren 1*S*,2*S*-Bishydroxylamine für Reaktionsstudien zur Verfügung. Diese wurden ebenso zu ihrer Verwendung in Metallkomplexen untersucht. Die Darstellung großer Chargen an enantiomerenreinen Bishydroxylaminen erfolgte dabei stets aufbauend auf 1*R*,2*R*-Diaminocyclohexan. Auf die Darstellung der anderen Enantiomere wird dabei nicht explizit eingegangen. Das Reaktionsverhalten und die Standardanalytik, wie ESI-MS und NMR-Spektroskopie, waren hier selbstverständlich identisch.

trans-1,2-Diaminocyclohexan - Trennung der Enantiomere

Die Trennung der Enantiomere des *trans*-1,2-Diaminocyclohexans erfolgt nach einer Vorschrift von Jacobsen *et al.*⁷ Dazu wird einem 200 mL Erlenmeyerkolben mit Thermometer L-(+)-Weinsäure (18.75 g, 125.0 mmol, 0.5 Äq.) in Wasser (65 mL) gelöst. *Trans*-1,2-Diaminocyclohexan (30.0 mL, 250 mmol, 1.0 Äq.) wird zugeben, wobei die Temperatur auf ca. 55 °C ansteigt. Es wird Eisessig (12.5 mL) vorsichtig zugetropft wobei die Temperatur weiter steigt. Durch externes Erwärmen im Wasserbad wird für weitere 30 min bei 80 °C gerührt und dann langsam (ca. 3 h) auf Raumtemperatur abgekühlt.

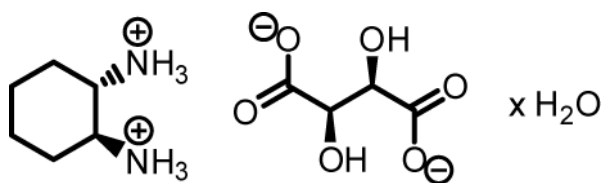
Das Gemisch wird für 1 h im Eisbad gerührt und anschließend kalt filtriert. Die Mutterlauge wird gesondert aufbewahrt. Der abfiltrierte Feststoff wird mit kaltem Wasser (15 mL) und anschließend gründlich mit Methanol (6 x 15 mL) gewaschen. Man erhält das (*R,R*)-1,2-Diammoniumcyclohexan-(+)-tartrat als feinkristallinen, weißen Feststoff.

Formel: $C_{10}H_{20}N_2O_6$.

Molmasse: 264.28 g/mol.

Ausbeute: 26.85 g (101.6 mmol, 81 %).

Die Aufarbeitung der Mutterlauge erfolgt nach einer Vorschrift von Galsbøl *et al.*⁸ Diese wird dazu auf 80 °C erwärmt und mit weiterer L-(+)-Weinsäure (47.00 g, 313.3 mmol, 1.25 Äq.) versetzt. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem Wasser (10 mL) und Ethanol (3 x 20 mL) gewaschen. Man erhält das (S,S)-1,2-Diammoniumcyclohexan-(+)-tartrat-Monohydrat als farblosen, kristallinen Feststoff.

Formel: $C_{10}H_{20}N_2O_6 \times H_2O$

Molmasse: 280.30 g/mol.

Ausbeute: 27.29 g (97.4 mmol, 77 %).

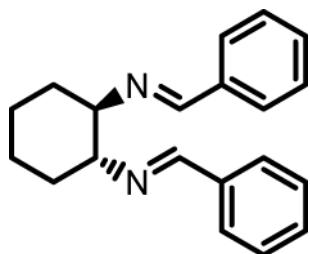
2.1.1 Synthese des Bis(benzylhydroxylamins) **4a**

(1R,2R)-N,N'-Dibenzylidencyclohexan-1,2-diamin (**1a**)

Die Synthese der Diimine erfolgt in Anlehnung an Arbeiten von Yamamoto *et al.*⁷⁸

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wird dazu Kaliumcarbonat (16.56 g, 120.0 mmol, 2.0 Äq.) in Wasser (80 mL) gelöst und mit dem Weinsäuresalz des (1R,2R)-Diaminocyclohexans (15.85 g, 60.0 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Es wird Ethanol (130 mL) zugegeben und zum Rückfluss erhitzt. Daraufhin wird eine Lösung aus Benzaldehyd (12.1 mL, 120 mmol, 2.0 Äq.) in Ethanol (25 mL) über 15 min zugetropft. Die Lösung wird nun für weitere 5 h zum Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen werden die Phasen getrennt und die organische Phase zur Trockne eingengt. Der erhaltene Feststoff wird in Dichlormethan (150 mL) gelöst und über Na_2SO_4 getrocknet. Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefern einen farblosen Feststoff.



Formel: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$.

Molmasse: 290.40 g/mol.

Ausbeute: 17.01 g (58.6 mmol, 98 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.52 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.89 (m, 6H, $\alpha\text{-CH}_2 + \beta\text{-CH}_2$), 3.44 (m, 2H, CH-N=CH-Ph), 7.33 (m, 6H, $\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H} + \text{Ph}_{\text{para}}\text{C-H}$), 7.63 - 7.59 (m, 4H, $\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}$), 8.23 (s, 2H, CH-N=CH-Ph).

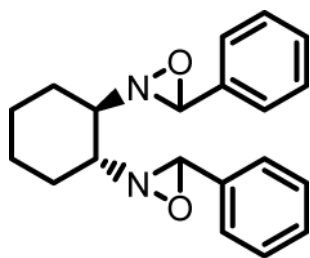
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 24.5 ($\beta\text{-CH}_2$), 33.0 ($\alpha\text{-CH}_2$), 73.8 (CH-N=CH), 127.9 ($\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H}$), 128.4 ($\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}$), 130.2 ($\text{Ph}_{\text{para}}\text{C-H}$), 136.4 ($\text{Ph}_{\text{ipso}}\text{C}$), 161.7 (N=CH-Ph).

(1R,2R)-1,2-Bis(3-phenyl-1,2-oxaziridin-2-yl)cyclohexan (**2a**)

Die Synthese der Dioxaziridine erfolgt in Anlehnung an Arbeiten von Pyne *et al.*¹²⁹

Das Diimin **1a** (12.10 g, 42.0 mmol) wird in Acetonitril (250 mL) und THF (500 mL) gelöst. Zu der gelben Lösung wird Kaliumhydrogencarbonat (69.90 g, 698.0 mmol) gelöst in Wasser (400 mL), gefolgt von Oxone® (60.9 g, 94.7 mmol, 2.3 Äq.) gelöst in Wasser (400 mL) zugegeben und das Gemisch für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit Dichlormethan (700 mL) versetzt und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 200 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Einengen am Rotationsverdampfer und Trocknen im Hochvakuum liefern das Oxaziridin **2a** als einen hellgelben Feststoff.



Formel: $C_{20}H_{22}N_2O_2$.

Molmasse: 322.40 g/mol.

Ausbeute: 13.30 g (41.3 mmol, 98 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.31 (m, 2H, β - CH_2), 1.59 (m, 2H, α - CH_2), 1.85 (m, 2H, β - CH_2), 2.23 (m, 2H, α - CH_2), 2.45 (m, 2H, R_2CH-N), 4.45 (s, 2H, N- $CH-Ph$), 6.87 (dd, 4H, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, $^4J_{H-H} = 0.9$ Hz $Ph_{ortho}C-H$), 7.05 (t, 4H, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, $Ph_{meta}C-H$), 7.24 (td, 2H, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, $^4J_{H-H} = 0.9$ Hz $Ph_{para}C-H$).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 23.9 (β - CH_2), 30.0 (α - CH_2), 71.9 (R_2CH-N), 81.2 (NCO), 127.5 (Ph_{ortho}), 128.3 (Ph_{meta}), 129.4 (Ph_{para}), 134.0 (Ph_{ipso}).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 323 [$M+H$] $^+$.

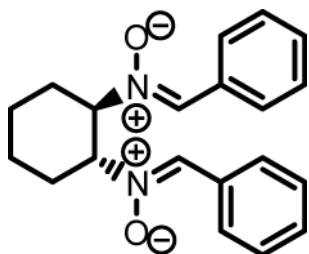
(1R,2R)-N,N'-Dibenzylidencyclohexan-1,2-diaminoxid (3a)

Aufbauend auf Arbeiten von Jørgensen *et al.* wird das Oxaziridin zum isomeren Nitron umgesetzt.¹³⁰ In einem ausgeheizten Zweihalskolben wird wasserfreies Aluminiumchlorid (11.0 g, 82.0 mmol, 2.0 Äq.) in Dichlormethan (200 mL) vorgelegt. Die beigefarbene Suspension wird auf -78 °C abgekühlt. Das Oxaziridin **2a** (13.2 g, 41.0 mmol, 1.0 Äq.) wird anschließend in Dichlormethan (70 mL) gelöst und über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Die Lösung wird über Nacht gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Farbe von Hellgelb zu Dunkelrot ändert.

Unter Kühlung wird eine gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung (30 mL), gefolgt von Wasser (50 mL) zugegeben. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 30 mL) extrahiert. Die

6. Experimenteller Teil

vereinigten organischen Phasen werden zuerst mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat und dann mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Einengen der organischen Phase und Trocknen im Hochvakuum liefern das Nitron **3a** als beigefarbenen Feststoff.



Formel: $C_{20}H_{22}N_2O_2$.

Molmasse: 322.40 g/mol.

Ausbeute: 11.90 g (36.9 mmol, 90 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.50 (m, 2H, β - CH_2), 1.96 (m, 2H, β - CH_2), 2.18 (m, 2H, α - CH_2), 2.31 (m, 2H, α - CH_2), 4.65 (m, 2H, R_2CH-N), 7.30 (m, 6H, $Ph_{meta}C-H$ + $Ph_{para}C-H$), 7.47 (s, 2H, $N=CH-Ph$), 8.11 (m, 4H, $Ph_{ortho}C-H$).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 23.7 (β - CH_2), 29.0 (α - CH_2), 74.7 (R_2CH-N), 128.3 ($Ph_{meta}C-H$), 128.8 ($Ph_{ortho}C-H$), 130.1 ($Ph_{ipso}C$), 130.4 ($Ph_{para}C-H$), 135.6 ($N=CH-Ph$).

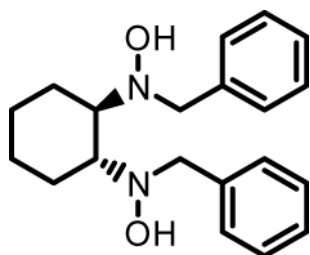
ESI-MS: m/z [Fragment] = 323 [$M+H$] $^+$.

(1*R*,2*R*)-1,2-Bis(*N*-benzyl-hydroxylamino)cyclohexan (**4a**)

Die Reduktion des Nitrons erfolgt in Anlehnung an Vorarbeiten von Hortmann *et. al.*¹³¹

Das Dinitron **3a** (3.87 g, 12.0 mmol, 1.0 Äq.) in Dichlormethan (60 mL) gelöst. Die Lösung wird auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dann wird Trichlorsilan (3.6 mL, 36 mmol, 3.0 Äq.) mit einer Spritze vorsichtig zugegeben. Es wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt.

Die Reaktionslösung wird tropfenweise und sehr vorsichtig in eisgekühlte 20%ige Natronlauge (60 mL) gegeben. Das Zweiphasengemisch wird mit Dichlormethan und Wasser (je 30 mL) verdünnt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden erst mit Wasser (30 mL) und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen (2 x 30 mL) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Einengen am Rotationsverdampfer und Trocknen im Hochvakuum liefern das Bishydroxylamin **4a** als feinen beigefarbenen Feststoff.



Formel: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$.

Molmasse: 326.43 g/mol.

Ausbeute: 3.77 g (11.5 mmol, 96 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.08 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.30 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.74 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.98 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 12.3$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.56 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.3$ Hz, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 3.66 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.3$ Hz, $\text{HO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 3.94 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.3$ Hz, $\text{HO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 7.23 - 7.34 (m, 10H, $\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H} + \text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H} + \text{Ph}_{\text{para}}\text{C-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 24.1 ($\beta\text{-CH}_2$), 25.2 ($\alpha\text{-CH}_2$), 57.9 (HO-N-CH_2), 66.1 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 127.3 ($\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}$), 128.4 ($\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H}$), 129.6 ($\text{Ph}_{\text{para}}\text{C-H}$), 138.3 ($\text{Ph}_{\text{ipso}}\text{C}$).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 675 [2M+Na]⁺, 653 [2M+H]⁺, 349 [M+Na]⁺, 327 [M+H]⁺.

Elementaranalyse:

berechnet =	73.57 % C	8.03 % H	8.58 % N
gefunden =	73.31 % C	8.05 % H	8.64 % N

Schmelzpunkt: 117 °C (Zersetzung)

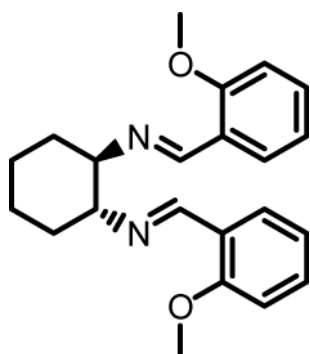
2.1.2 Synthese weiterer Cyclohexandiyl-Bishydroxylamine

2.1.2.1 *ortho*-Methoxy-substituiertes System

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(2-methoxybenzyliden)cyclohexan-1,2-diamin (**1b**)

(1*R*,2*R*)-Diammoniumcyclohexan-(+)-tartrat (10.87 g, 41.1 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (11.38 g, 82.2 mmol, 2.0 Äq.) werden eingewogen und mit Wasser (40 mL) versetzt. Zu der Lösung werden Ethanol (180 mL) und *ortho*-Anisaldehyd (11.42 g, 82.2 mmol, 2.0 Äq.) gegeben und es wird für 10 h zum Rückfluss erhitzt.

Das Gemisch wird auf Raumtemperatur gebracht, die wässrige Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel der organischen Phase wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan (150 mL) aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Filtrieren, Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefern das Diimin **1b** als farblosen Feststoff.



Formel: $C_{22}H_{26}N_2O_2$.

Molmasse: 350.45 g/mol.

Ausbeute: 14.38 g (41.0 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.47 (m, 2H, β - CH_2), 1.86 (m, 6H, α - CH_2 + β - CH_2), 3.42 (m, 2H, CH-N=CH-Ph), 3.71 (s, 6H, PhC2-O-CH_3), 6.79 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, PhC3-H), 6.88 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, PhC5-H), 7.27 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, PhC4-H), 7.81 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, PhC6-H), 8.62 (s, 2H, CH-N=CH-Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

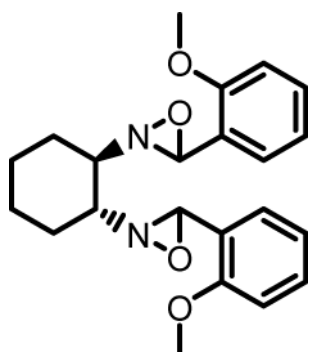
δ [ppm] = 24.7 (β - CH_2), 33.2 (α - CH_2), 55.5 (O-CH_3), 74.1 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 110.9 (PhC3-H), 120.6 (PhC5-H), 125.9 ($\text{PhC1}_{\text{ipso}}$), 127.6 (PhC6-H), 131.3 (PhC4-H), 157.5 (N=CH-Ph), 158.7 (PhC2-OCH_3).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 351 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

(1R,2R)-1,2-Bis(3-(2-methoxyphenyl)-1,2-oxaziridin-2-yl)cyclohexan (**2b**)

Das Diimin **1b** (14.38 g, 41.0 mmol, 1.0 Äq.) wird in THF (450 mL) und Acetonitril (150 mL) aufgenommen. Zu der gelben Lösung wird Kaliumhydrogencarbonat (69.40 g, 693 mmol, 17.0 Äq.) gelöst in Wasser (400 mL) und dann vorsichtig Oxone[®] (60.60 g, 98.6 mmol, 2.4 Äq.) gelöst in Wasser (400 mL) zugegeben. Das Gemisch wird für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (600 mL) versetzt. Nach 15-minütigem Rühren werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (2 x 100 mL) extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefern das Dioxaziridin **2b**.



Formel: $C_{22}H_{26}N_2O_4$.

Molmasse: 382.45 g/mol.

Ausbeute: 15.40 g (40.3 mmol, 98 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.30 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.60 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.83 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.21 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.44 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 3.43 (s, 6H, OCH_3), 5.04 (s, 2H, N-CH-Ph), 6.36 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, PhC3-H), 6.80 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, PhC5-H), 7.11 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, PhC4-H), 7.19 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, PhC6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 24.0 ($\beta\text{-CH}_2$), 30.2 ($\alpha\text{-CH}_2$), 54.9 (O-CH_3), 71.9 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 75.8 (N-CH-Ph), 100.8 (PhC3-H), 120.0 (PhC5-H), 122.1 (PhC1_{ipso}), 128.0 (PhC4-H), 130.2 (PhC6-H), 158.9 (PhC2-OCH₃).

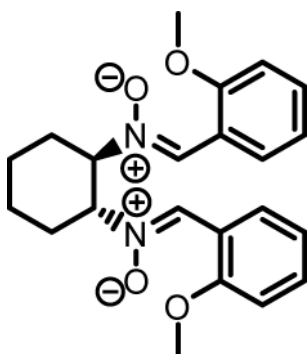
ESI-MS: m/z [Fragment] = 405 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

(1R,2R)-N,N'-Bis(2-methoxybenzyliden)cyclohexan-1,2-diaminoxid (3b)

Wasserfreies Aluminiumchlorid (10.07 g, 75.4 mmol, 2.0 Äq.) wird in Dichlormethan (120 mL) vorlegt. Die Suspension wird auf -78 °C abgekühlt. Das Oxaziridin **2b** (14.40 g, 37.7 mmol, 1.0 Äq.) wird in Dichlormethan (40 mL) aufgenommen und in einen Tropftrichter überführt. Die Lösung wird dann langsam (ca. 30 min) zu der hellgelben Aluminiumchlorid-Suspension getropft. Das Gemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird zu

der dunkelroten Lösung unter Kühlung gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 mL) gegeben. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und durch Zugabe von Wasser und Dichlormethan (je 50 mL) noch weiter verdünnt.

Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (2 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden erst mit Ammoniumchlorid-Lösung (30 mL), dann mit Wasser (2 x 30 mL) und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen (2 x 30 mL) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Einengen am Rotationsverdampfer und Trocknen im Hochvakuum liefern das Dinitron **3b** als hellgelbes, feines Pulver.



Formel: $C_{22}H_{26}N_2O_4$.

Molmasse: 382.45 g/mol.

Ausbeute: 10.68 g (27.9 mmol, 74 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.47 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.16 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.30 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.72 (s, 6H, PhC2-O-CH₃), 4.63 (m, 2H, CH-N=CH-Ph), 6.73 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, PhC3-H), 6.89 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, PhC5-H), 7.24 (td, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, PhC4-H), 7.89 (s, 2H, CH-N=CH-Ph), 9.14 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, PhC6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 298 K):

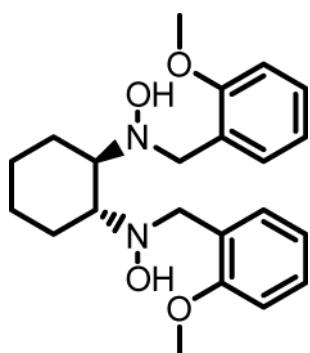
δ [ppm] = 23.8 ($\beta\text{-CH}_2$), 29.1 ($\alpha\text{-CH}_2$), 55.5 (O-CH₃), 75.2 (R₂CH-N), 109.8 (PhC3-H), 119.6 (PhC1_{ipso}), 120.4 (PhC5-H), 128.9 (PhC6-H), 130.5 (N=CH-Ph), 131.4 (PhC4-H), 157.3 (PhC2-OCH₃).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 383 [M+H]⁺.

(1*R*,2*R*)-1,2-Bis(*N*(2-methoxybenzyl-hydroxylamino)cyclohexan (**4b**)

Das Dinitron **3b** (6.86 g, 18.0 mmol, 1.0 Äq.) wird eingewogen und in Dichlormethan (70 mL) gelöst. Die Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dann wird Trichlorsilan (4.5 mL, 45 mmol, 2.5 Äq.) mit einer Spritze vorsichtig zugegeben. Es wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Die Reaktionslösung wird tropfenweise und sehr vorsichtig in eisgekühlte 20%ige Natronlauge (90 mL) gegeben. Das Zweiphasengemisch wird mit Dichlormethan und Wasser (je 50 mL) verdünnt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (2 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden erst mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 x 30 mL), dann mit Wasser (30 mL) und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen (2 x 30 mL) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Einengen am Rotationsverdampfer und Trocknen im Hochvakuum liefern das Bishydroxylamin **4b** als feines farbloses Pulver.



Formel: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$.

Molmasse: 386.48 g/mol.

Ausbeute: 6.89 g (17.8 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.15 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.40 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.76 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.03 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.77 (m, 2H, $\text{CH-N-CH}_2\text{-Ph}$), 3.73 (s, 6H, $\text{PhC}_2\text{-O-CH}_3$), 3.83 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $\text{HO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.01 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz, $\text{HO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 6.83 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, $\text{PhC}_3\text{-H}$), 6.88 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, $\text{PhC}_5\text{-H}$), 7.21 (td, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, $\text{PhC}_4\text{-H}$), 7.40 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, $\text{PhC}_6\text{-H}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 25.2 ($\beta\text{-CH}_2$), 25.4 ($\alpha\text{-CH}_2$), 52.6 (N- $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 55.3 (O- CH_3), 66.6 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 110.2 (PhC3-H), 120.5 (PhC5-H), 126.8 (PhC1_{ipso}), 128.2 (PhC6-H), 131.0 (PhC4-H), 157.7 (PhC2-OCH₃).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 387 [M+H]⁺.

Elementaranalyse:

berechnet = 68.37 % C 7.82 % H 7.25 % N

gefunden = 68.68 % C 7.86 % H 7.11 % N

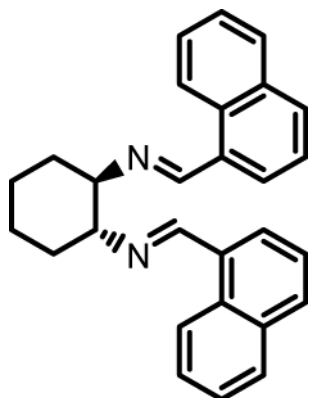
Schmelzpunkt: 120 °C (Zersetzung)

2.1.2.2 1-Naphthyl-substituiertes System

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(naphth-1-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin (**1c**)

(1*R*,2*R*)-Diammoniumcyclohexan-(+)-tartrat (7.92 g, 30.0 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (8.28 g, 60.0 mmol, 2.0 Äq.) werden eingewogen und mit Wasser (40 mL) versetzt. Zu der Lösung werden Ethanol (150 mL) und 1-Naphthalincarbaldehyd (8.3 mL, 60.0 mmol, 2.0 Äq.) gegeben und es wird für 7 h zum Rückfluss erhitzt.

Das Gemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht, die wässrige Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel der organischen Phase wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan (100 mL) aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefern das Diimin **1c** als farblosen Feststoff.



Formel: $C_{28}H_{26}N_2$.

Molmasse: 390.52 g/mol.

Ausbeute: 11.60 g (29.7 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.58 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.95 (m, 6H, $\alpha\text{-CH}_2 + \beta\text{-CH}_2$), 3.61 (m, 2H, CH-N=CH-Naph), 7.21 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, NaphC3-H), 7.33 – 7.37 (m, 4H, NaphC6-H + C7-H), 7.70 – 7.78 (m, 6H, NaphC4-H + C5-H + C8-H), 8.56 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, NaphC2-H), 8.92 (s, 2H, CH-N=CH-Naph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

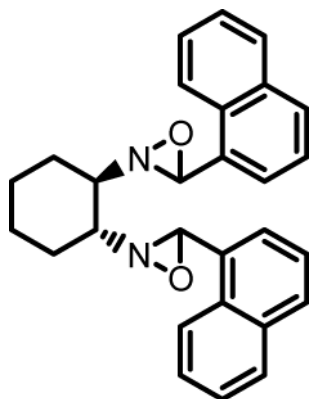
δ [ppm] = 24.7 ($\beta\text{-CH}_2$), 33.2 ($\alpha\text{-CH}_2$), 75.0 (CH-N=CH), 124.5 (NaphC2-H), 125.3 (NaphC6-H/C7-H), 125.9 (NaphC7-H/C6-H), 126.7 (NaphC3-H), 128.0 (NaphC4-H/C5-H), 128.4 (NaphC5-H/C4-H), 130.5 (NaphC8-H), 131.3 (NaphC8a_{ipso}), 132.3 (NaphC4a_{ipso}), 133.7 (NaphC1_{ipso}), 160.9 (N=CH-Naph).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 391 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

(1R,2R)-1,2-Bis(3-(naphth-1-yl)-1,2-oxaziridin-2-yl)cyclohexan (2c)

Das Diimin **1c** (11.60 g, 29.7 mmol, 1.0 Äq.) wird in THF (350 mL) und Acetonitril (120 mL) gelöst. Zu der Lösung wird Kaliumhydrogencarbonat (55.50 g, 503 mmol, 17.0 Äq.) gelöst in Wasser (300 mL) und dann vorsichtig Oxone® (44.00 g, 72.0 mmol, 2.4 Äq.) gelöst in Wasser (300 mL) zugegeben. Das Gemisch wird für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (500 mL) versetzt. Nach 15-minütigem Rühren werden die Phasen getrennt. Die

wässrige Phase wird mit Dichlormethan (2 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefern das Dioxaziridin **2c**.



Formel: $C_{28}H_{26}N_2O_2$.

Molmasse: 422.52 g/mol.

Ausbeute: 12.45 g (29.5 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.29 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.68 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.89 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.31 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.65 (m, 2H, CH-N- CH_2 -Naph), 5.18 (s, 2H, N- CH_2 -Naph), 6.76 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, NaphC2-H), 7.09 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, NaphC7-H), 7.13 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, NaphC4-H), 7.19 (m, 2H, NaphC6-H), 7.25 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, NaphC3-H), 7.46 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, NaphC5-H), 7.77 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, NaphC8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 24.1 ($\beta\text{-CH}_2$), 30.2 ($\alpha\text{-CH}_2$), 72.4 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 79.7 (NCO), 122.2 (NaphC2-H), 124.5 (NaphC8), 125.3 (NaphC3), 126.1 (NaphC6-H/C7-H), 126.2 (NaphC6-H/C7-H), 128.3 (NaphC4), 128.5 (NaphC4a_{ipso}), 129.5 (NaphC5), 131.5 (NaphC8a_{ipso}), 132.9 (NaphC1_{ipso}).

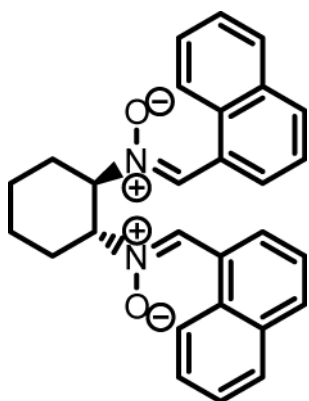
(1R,2R)-N,N'-Bis(naphthal-1-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diaminoxid (3c)

Wasserfreies Aluminiumchlorid (7.63 g, 59.0 mmol, 2.0 Äq.) wird in Dichlormethan (120 mL) vorlegt. Die Suspension wird auf -78 °C abgekühlt. Das Oxaziridin **2c** (12.45 g, 29.5 mmol, 1.0 Äq.) wird in Dichlormethan (80 mL) aufgenommen und in einen Tropftrichter überführt. Die Lösung

6. Experimenteller Teil

wird dann langsam (1 h) zu der hellgelben Aluminiumchlorid-Suspension getropft. Das Gemisch wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird zu der dunkelroten Lösung unter Kühlung gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 mL) gegeben. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und durch Zugabe von Wasser und Dichlormethan (je 50 mL) noch weiter verdünnt. Es wird 30 min gerührt und die Phasen werden getrennt.

Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (2 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden erst mit Ammoniumchlorid-Lösung (30 mL), dann mit Wasser (2 x 30 mL) und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen (2 x 50 mL) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Einengen am Rotationsverdampfer und Trocknen im Hochvakuum liefern ein klebriges braunes Material. Dieses wird in sehr wenig warmen Dichlormethan (ca. 15 mL) aufgenommen und durch Hexanzugabe bei 4 °C ausgefällt. Abfiltrieren und Trocknen im Hochvakuum liefern Dinitron **3c** als beigefarbenen Feststoff. Die Mutterlauge kann weiter eingengt und kaltgestellt werden um weiteres Produkt zu erhalten.



Formel: $C_{28}H_{26}N_2O_2$.
Molmasse: 422.52g/mol.
Ausbeute: 9.72 g (23.0 mmol, 78 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.56 (m, 2H, β - CH_2), 1.99 (m, 2H, β - CH_2), 2.27 (m, 2H, α - CH_2), 2.41 (m, 2H, α - CH_2), 4.84 (m, 2H, R_2CH-N), 7.33 (m, 6H, NaphC3-H + C6-H + C7-H), 7.69 (m, 4H, NaphC2-H + C5-H), 7.86 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 8.2$ Hz, NaphC4-H), 8.23 (s, 2H, N=CH-Naph), 9.25 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, NaphC8-H).

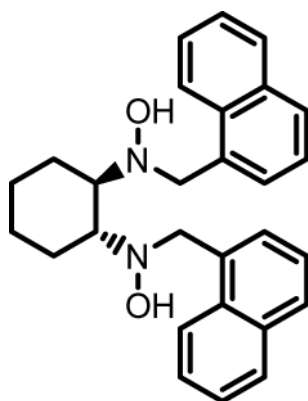
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 23.9 (β - CH_2), 29.1 (α - CH_2), 75.9 (CH-N=CH), 122.2 (NaphC2-H), 125.3 (NaphC6-H/C7-H), 125.8 (NaphC7-H/C6-H), 126.7 (NaphC3-H), 127.1 (NaphC4-H/C5-H), 128.9 (NaphC5-H/C4-H), 130.7 (NaphC_{ipso}), 130.9 (NaphC8-H), 132.2 (N=CH-Naph), 133.3 (NaphC_{ipso}).

(1*R*,2*R*)-1,2-Bis(*N*-(naphth-1-ylmethyl-hydroxylamino)cyclohexan (**4c**)

Das Dinitron **3c** (5.08 g, 12.0 mmol, 1.0 Äq.) wird in Dichlormethan (100 mL) gelöst. Die hellgelbe Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dann wird Trichlorsilan (3.0 mL, 30 mmol, 2.5 Äq.) mit einer Spritze tropfenweise zugegeben. Es wird eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Die rotbraune Reaktionslösung wird tropfenweise und sehr vorsichtig in eisgekühlte 20%ige Natronlauge (60 mL) gegeben. Das Zweiphasengemisch wird mit Dichlormethan und Wasser (je 30 mL) verdünnt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (2 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden erst mit Wasser (50 mL) und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen (2 x 50 mL) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Einengen am Rotationsverdampfer und Trocknen im Hochvakuum liefern das Bishydroxylamin **4c** als beigefarbenes, feines Pulver.



Formel: $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$.

Molmasse: 426.55 g/mol.

Ausbeute: 5.09 g (11.9 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.03 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.33 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.73 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.02 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 12.3$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.62 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 4.10 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.6$ Hz, HO-N- CH_2 -Naph), 4.28 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.6$ Hz, HO-N- CH_2 -Naph), 6.73 (br, 2H, OH), 7.31 (m, 4H, NaphC7-H + C2-H), 7.36 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, NaphC3-H), 7.42 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, NaphC6-H), 7.75 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, NaphC4-H), 7.82 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, NaphC5-H), 8.04 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, NaphC8-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 24.6 (β - CH_2), 25.2 (α - CH_2), 55.2 (HO-N- CH_2), 66.0 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 124.2 (NaphC8), 125.5 (NaphC3-H/C6-H), 125.6 (NaphC6-H/C3-H), 126.1 ((NaphC7-H)), 127.9 (NaphC2-H), 128.0 (NaphC4-H/C5-H), 128.6 (NaphC5-H/C4-H), 132.3 (NaphC8a_{ipso}), 133.6 (NaphC1_{ipso}/C4a_{ipso}), 133.8 (NaphC4a_{ipso}/C1_{ipso}).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 449 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺, 427 [$\text{M}+\text{H}$]⁺.

Elementaranalyse:

berechnet =	78.84 % C	7.09 % H	6.57 % N
gefunden =	78.54 % C	7.04 % H	6.58 % N

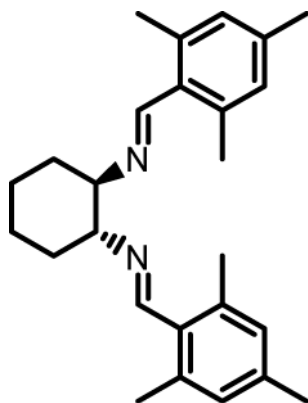
Schmelzpunkt: 120 °C (Zersetzung).

2.1.2.3 Mesityl-substituiertes System

(1R,2R)-N,N'-Bis(2,4,6-trimethylbenzyliden)cyclohexan-1,2-diamin (**1d**)

(1R,2R)-Diammoniumcyclohexan-(+)-tartrat (7.92 g, 30.0 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (8.28 g, 60.0 mmol, 2.0 Äq.) werden in Wasser (30 mL) gelöst. Zu der Lösung werden Ethanol (150 mL) und Mesitylencarbaldehyd (9.0 mL, 60.0 mmol, 2.0 Äq.) gegeben und es wird für 7 h zum Rückfluss erhitzt.

Das Gemisch wird auf Raumtemperatur gebracht, die wässrige Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel der organischen Phase wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan (100 mL) aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefern das Diimin **1d** als farblosen Feststoff.



Formel: $C_{26}H_{34}N_2$.

Molmasse: 374.56 g/mol.

Ausbeute: 11.23 g (29.9 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.51 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.84 (m, 6H, $\alpha\text{-CH}_2 + \beta\text{-CH}_2$), 2.24 (s, 6H, $\text{PhC}_{\text{para}}\text{-CH}_3$), 2.26 (s, 12H, $\text{PhC}_{\text{ortho}}\text{-CH}_3$), 3.43 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N=C}$), 6.78 (s, 4H, $\text{PhC}_{\text{meta}}\text{-H}$), 8.55 (s, 2H, N=CH-Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 20.8 ($\text{PhC}_{\text{ortho}}\text{-CH}_3$), 21.2 ($\text{PhC}_{\text{para}}\text{-CH}_3$), 24.7 ($\beta\text{-CH}_2$), 33.7 ($\alpha\text{-CH}_2$), 75.8 ($\text{R}_2\text{CH-N=C}$), 129.3 ($\text{PhC}_{\text{meta}}\text{-H}$), 131.4 ($\text{PhC}_{\text{ipso}}\text{-CH=N}$), 137.5 ($\text{PhC}_{\text{ortho}}\text{-CH}_3$), 138.4 ($\text{PhC}_{\text{para}}\text{-CH}_3$), 160.4 (N=CH-Ph).

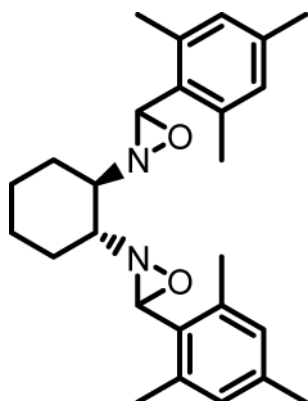
(1R,2R)-1,2-Bis(3-mesityl-1,2-oxaziridin-2-yl)cyclohexan (2d)

Das Diimin **1d** (11.23 g, 29.9 mmol, 1.0 Äq.) wird in THF (400 mL) und Acetonitril (150 mL) gelöst. Zu der Lösung wird Kaliumhydrogencarbonat (55.50 g, 503 mmol, 17.0 Äq.) gelöst in Wasser (300 mL) und dann vorsichtig Oxone® (44.00 g, 72.0 mmol, 2.4 Äq.) gelöst in Wasser (300 mL) zugegeben. Das Gemisch wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Es wird weiteres Kaliumhydrogencarbonat (6.60 g, 59.8 mmol, 2.0 Äq.) gelöst in Wasser (60 mL) und dann vorsichtig Oxone® (5.50 g, 9.0 mmol, 0.3 Äq.) gelöst in Wasser (60 mL) zugegeben und für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (500 mL) versetzt. Nach 30 minütigem Rühren werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (2 x 100 mL) extrahiert. Die

6. Experimenteller Teil

vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefern das Dioxaziridin **2d**.



Formel: $C_{26}H_{34}N_2O_2$.

Molmasse: 406.56 g/mol.

Ausbeute: 11.50 g (28.3 mmol, 95 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.31 (m, 2H, β - CH_2), 1.56 (m, 2H, α - CH_2), 1.82 (m, 2H, β - CH_2), 2.16 (s, 12H, PhC_{ortho} - CH_3), 2.20 (s, 6H, PhC_{para} - CH_3), 2.22 (m, 2H, α - CH_2), 2.51 (m, 2H, R_2CH -N=CH), 4.93 (s, 2H, O-N=CH-Ph), 6.50 (s, 4H, PhC_{meta} -H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 19.7 (PhC_{ortho} - CH_3), 21.1 (PhC_{para} - CH_3), 23.9 (β - CH_2), 29.0 (α - CH_2), 71.3 (R_2CH -N), 80.8 (ON-CH-Ph), 126.4 (PhC_{ipso} -CH=N), 129.6 (PhC_{meta} -H), 138.2 (PhC_{para} - CH_3), 138.4 (PhC_{ortho} - CH_3).

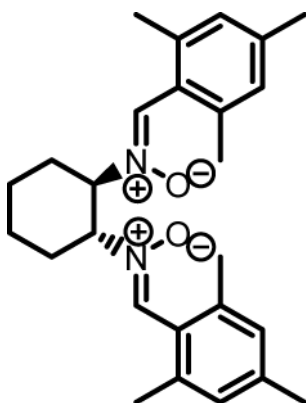
ESI-MS: m/z [Fragment] = 407 [$M+H$] $^+$.

(1R,2R)-N,N'-Bis(2,4,6-trimethylbenzyliden)cyclohexan-1,2-diaminoxid (**3d**)

Aluminiumchlorid (4.00 g, 30.0 mmol, 2.0 Äq.) wird in Dichlormethan (20 mL) vorlegt. Die Suspension wird auf -196 °C abgekühlt und so eingefroren. Es wird mit weiterem Dichlormethan (40 mL) überschichtet. Das Oxaziridin **2d** (6.10 g, 15.0 mmol, 1.0 Äq.) wird in Dichlormethan (30 mL) aufgenommen und vorsichtig zugegeben. Das feste Dreiphasensystem wird dann langsam

auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt. Die dann erhaltene gelbe Lösung wird über Nacht gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die nun dunkelrote Lösung wird unter Kühlung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 mL) versetzt. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und durch Zugabe von Wasser und Dichlormethan (je 50 mL) noch weiter verdünnt. Es wird 30 min gerührt und die Phasen werden getrennt.

Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (2 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden erst mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (30 mL), dann mit Wasser (2 x 30 mL) und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen (30 mL) und über Natriumsulfat getrocknet. Einengen am Rotationsverdampfer und Trocknen im Hochvakuum liefern das Dinitron **3d** als beigefarbenes Pulver.



Formel: $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$.

Molmasse: 406.56 g/mol.

Ausbeute: 6.04 g (14.8 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.25 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.91 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.09 (m, 5H, $\alpha\text{-CH}_2$ + $\text{PhC}_{\text{para}}\text{-CH}_3$), 2.30 + 2.42 (m, 17H, $\alpha\text{-CH}_2$, $\text{PhC}_{\text{ortho}}\text{-CH}_3$, 6H + $\text{PhC}_{\text{para}}\text{-CH}_3$), 4.37 + 4.52 + 4.84 (3 x m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 6.82 – 6.90 (m, 4H, s, 4H, $\text{PhC}_{\text{meta}}\text{-H}$), 7.61 + 7.72 + 7.83 (3 x s, 1:2:3, 2H, N=CH-Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

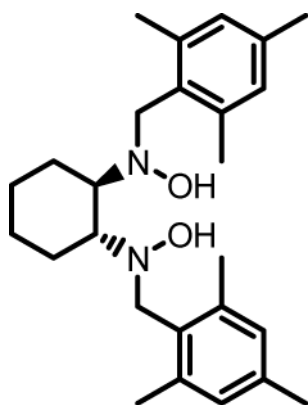
δ [ppm] = 19.8 + 20.2 (PhC-CH_3), 20.5 + 20.6 (PhC-CH_3), 21.1 + 21.2 (PhC-CH_3), 23.8 ($\beta\text{-CH}_2$), 29.0 ($\alpha\text{-CH}_2$), 66.9 + 67.7 ($\text{R}_2\text{CH-N=C}$), 73.4 + 73.8 ($\text{R}_2\text{CH-N=C}$), 125.6 + 126.1 ($\text{PhC}_{\text{ipso}}\text{-C=NO}$), 128.2 + 130.2 ($\text{PhC}_{\text{meta}}\text{-H}$), 137.0 (N=CH-Ph), 138.1 + 139.6 ($\text{PhC}_{\text{ipso}}\text{-CH}_3$).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 429.1 [M+Na] $^+$, 407.2 [M+H] $^+$.

(1*R*,2*R*)-1,2-Bis(*N*-2,4,6-trimethylbenzyl)hydroxylamino)cyclohexan (**4d**)

Das Dinitron **3d** (6.04 g, 14.8 mmol, 1.0 Äq.) wird in Dichlormethan (60 mL) gelöst. Die trübe Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dann wird Trichlorsilan (4.4 mL, 44.0 mmol, 3.0 Äq.) mit einer Spritze tropfenweise zugegeben. Es wird eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Die Reaktionslösung wird tropfenweise und sehr vorsichtig in eisgekühlte 20%ige Natronlauge (60 mL) gegeben. Das Zweiphasengemisch wird mit Dichlormethan und Wasser (je 30 mL) verdünnt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen (3 x 50 mL) und über Natriumsulfat getrocknet. Einengen am Rotationsverdampfer, Waschen mit Hexan und Trocknen im Hochvakuum liefern das Bishydroxylamin **4d** als beigefarbenes, feines Pulver.



Formel: $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$.
Molmasse: 410.59 g/mol.
Ausbeute: 6.01 g (14.6 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.39 (m, 2H, β - CH_2), 1.78 (m, 2H, β - CH_2), 1.89 (m, 2H, α - CH_2), 2.08/2.11 (s, 6H, $\text{PhC}_{\text{para}}\text{-CH}_3$), 2.21 (m, 2H, α - CH_2), 2.25/2.26 (s, 14H, $\text{R}_2\text{CH-N} + \text{PhC}_{\text{ortho}}\text{-CH}_3$), 2.91 (m, 2H,), 3.51 (m, 2H, $\text{HO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.21 (m, 2H, $\text{HO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 6.80/6.83 (s, 4H, $\text{PhC}_{\text{meta}}\text{-H}$), 7.44 (br, 2H, OH).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 20.0/20.3 ($\text{PhC}_{\text{ortho}}\text{-CH}_3$), 21.1/21.3 ($\text{PhC}_{\text{para}}\text{-CH}_3$), 24.4 ($\beta\text{-CH}_2$), 24.6 ($\alpha\text{-CH}_2$), 54.0 ($\text{HO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 64.9 ($\text{R}_2\text{CH-N-OH}$), 128.2/128.8 ($\text{PhC}_{\text{meta}}\text{-H}$), 137.7 ($\text{PhC}_{\text{ortho}}\text{-CH}_3$), 138.7 ($\text{PhC}_{\text{para}}\text{-CH}_3$), 138.9 ($\text{PhC}_{\text{ipso}}\text{-CH}_2\text{-N}$).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 411 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

Elementaranalyse:

berechnet =	76.06 % C	9.33 % H	6.82 % N
gefunden =	75.94 % C	8.91 % H	6.86 % N

Schmelzpunkt: 119 °C (Zersetzung).

2.1.2.4 Triisopropyl- und Anthracenyl-Systeme

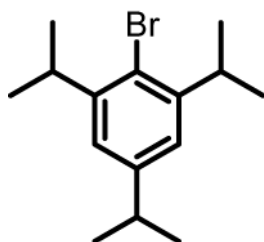
1-Brom-2,4,6-Triisopropylbenzol (5)

Die Bromierung von Triisopropylbenzol erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.¹⁵³

Brom (21.0 mL, 420.0 mmol, 4.0 Äq.) wird in eisgekühltes Dimethylformamid (65 mL) gegeben und für weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Triisopropylbenzol (25.0 mL, 104.0 mmol, 1.0 Äq.) wird in Dimethylformamid (110 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt.

Unter Lichtausschluss wird die Bromlösung über einen Zeitraum von 30 min zum Triisopropylbenzol gegeben. Es muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur im Reaktionskolben 30 °C nicht übersteigt. Nach Beenden der Zugabe wird noch weitere 60 min gerührt und anschließend die Lösung auf eine eisgekühlte Lösung von Natriumsulfit (42.00 g) in Wasser (210 mL) gegeben und gerührt.

Die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und mit Pentan (4 x 100 mL) extrahiert. Trocknen über Natriumsulfat, Einengen und vorsichtiges Trocknen im Vakuum liefern das Produkt als farbloses Öl.



Formel: $C_{15}H_{23}Br$.

Molmasse: 283.25 g/mol.

Ausbeute: 29.46 g (104.0 mmol, quant.).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.25 (d, 18H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, Ph-CH-(CH_3)₂), 2.87 (sept, 1H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, Ph-CH-(CH_3)₂), 3.38 (sept, 2H, $^3J_{H-H} = 6.9$ Hz, Ph-CH-(CH_3)₂), 6.99 (s, 2H, Ph-H).

GC-MS [70 eV]: m/z [Fragment] = 282 / 284 [M^+]·(Rt: 8.98 min).

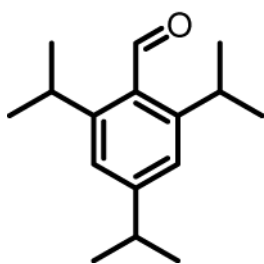
2,4,6-Triisopropylbenzaldehyd (6)

Das Brombenzol **5** (15.70 g, 55.0 mmol, 1.0 Äq.) wird in Diethylether (60 mL) aufgenommen. Die Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Es wird *n*-Butyllithium (72.0 mL, 1.6 M in Hexan, 115.2 mmol, 2.1 Äq.) über einen Zeitraum von 30 min zugetropft und die Lösung für weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Isopropanol/Trockeneisbad gegen ein Eisbad ausgetauscht und die Lösung so auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Bei dieser Temperatur wird für 1 h gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 h gerührt. Nach ca. 1 h ist die Bildung eines weißen Niederschlages zu beobachten.

Die Suspension wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und Dimethylformamid (14.0 mL, 182.0 mmol, 3.3 Äq.) wird vorsichtig zugetropft. Es wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt.

Unter Eisbadkühlung wird tropfenweise verdünnte Salzsäure (120 mL, 2 M) zugegeben und für weitere 30 min gerührt. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und die Phasen werden getrennt. Die Wässrige wird mit Diethylether (2 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verdünnter Salzsäure (2 x 10 mL, 1 M), Wasser (2 x 10 mL) und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (20 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefern den Aldehyden **6** als hellgelbes Öl, welches direkt für die Umsetzung zum Diimin verwendet werden kann.



Formel: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$.

Molmasse: 232.36 g/mol.

Ausbeute: 12.53 g (53.9 mmol, 98 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.26 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, Ph-CH-(CH_3)₂), 1.27 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, Ph-CH-(CH_3)₂), 2.92 (sept, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, Ph-CH-(CH_3)₂), 3.60 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, Ph-CH-(CH_3)₂), 7.11 (s, 2H, Ph-H), 10.66 (s, 1H, Ph-CH=O).

6. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

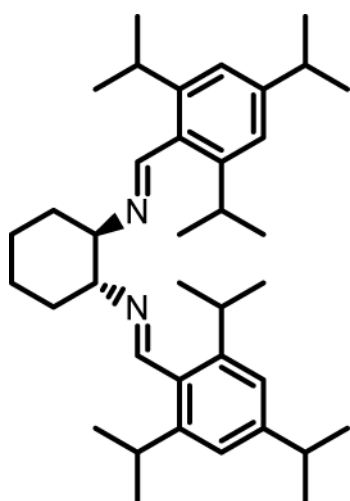
δ [ppm] = 23.9 (Ph-CH-(CH_3)₂), 24.4 (Ph-CH-(CH_3)₂), 28.9 (Ph-CH-(CH_3)₂), 34.9 (Ph-CH-(CH_3)₂), 121.7 (PhC-H), 130.4 (Ph_{ipso}), 150.6 (Ph_{ipso}), 153.5 (Ph_{ipso}), 195.2 (Ph-CH=O).

GC-MS [70 eV]: m/z [Fragment] = 232 [M^+] (Rt: 10.11 min).

(1R,2R)-N,N'-Bis(2,4,6-Triisopropylbenzyliden)cyclohexan-1,2-diamin (1e)

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wird Kaliumcarbonat (5.52 g, 40.0 mmol, 2.0 Äq.) in Wasser (30 mL) gelöst und mit (1R,2R)-Diammoniumcyclohexan-(+)-tartrat (5.28 g, 20.0 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Es wird Ethanol (90 mL) zugegeben und zum Rückfluss erhitzt. Daraufhin wird eine Lösung aus Triisopropylbenzaldehyd **6** (9.30 g, 40.0 mmol, 2.0 Äq.) in Ethanol (10 mL) über 15 min zugetropft. Die Lösung wird nun für weitere 12 h zum Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen werden die Phasen getrennt und die organische Phase zur Trockne eingengt. Der erhaltene Feststoff wird in Dichlormethan (150 mL) gelöst und über Na_2SO_4 getrocknet. Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefern ein beigefarbenes Pulver.



Formel: $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{N}_2$.

Molmasse: 542.88 g/mol.

Ausbeute: 9.82 g (18.1 mmol, 91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.03 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, Ph-CH-(CH_3) $_2$), 1.09 (d, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, Ph-CH-(CH_3) $_2$), 1.19 - 1.28 (m, 24H, Ph-CH-(CH_3) $_2$), 1.51 (m, 2H, β - CH_2), 1.85 (m, 6H, α - CH_2 + β - CH_2), 2.84 (sept, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, Ph-CH-(CH_3) $_2$), 3.32 (sept, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, Ph-CH-(CH_3) $_2$) 3.75 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N=CH}$), 6.94 (s, 4H, Ph $_{\text{meta-H}}$), 8.66 (s, 2H, N=CH-Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 23.8 (Ph-CH-(CH_3) $_2$), 24.1 (Ph-CH-(CH_3) $_2$), 29.4 (β - CH_2), 34.6 (α - CH_2), 68.1 (Ph-CH-(CH_3) $_2$), 75.5 (Ph-CH-(CH_3) $_2$), 77.4 (CH-N=CH), 120.8 (PhC $_{\text{meta}}$), 130.8 (PhC-CH=N), 147.6 (PhC $_{\text{para}}$), 149.3 (PhC $_{\text{ortho}}$), 160.0 (N=CH-Ph).

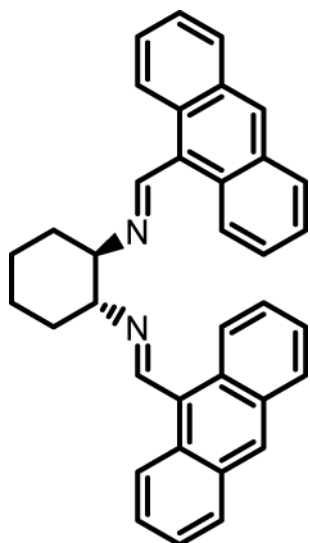
ESI-MS: m/z [Fragment] = 565 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 543 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

GC-MS [70 eV]: m/z [Fragment] = 542 [M^+] (Rt: 17.00 min).

(1R,2R)-N,N'-Bis(anthracen-9-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin (1f)

(1R,2R)-Cyclohexyldiammoniumtartrat (11.90 g, 45.0 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (12.42 g, 90.0 mmol, 2.0 Äq.) werden in Wasser (50 mL) und Ethanol (450 mL) gelöst. Die Mischung wird mit 9-Anthracencarbaldehyd (18.90 g, 90 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Anschließend wird die gelbe Suspension für 5 h zum Rückfluss erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und die wässrige Phase abgetrennt und verworfen. Die organische Phase wird zur Trockne eingengt.

Der hellgelbe Rückstand wird mit Dichlormethan aufgenommen (500 mL), über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Trocknen im Hochvakuum liefert das Diimin **1f** als gelb-orangefarbenes Pulver.



Formel: $C_{36}H_{30}N_2$.

Molmasse: 490.64 g/mol.

Ausbeute: 21.90 g (44.6 mmol, 99 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.71 (m, 2H, β - CH_2), 2.04 (m, 2H, α - CH_2), 2.23 (m, 4H, α - CH_2 + β - CH_2), 3.95 (m, 2H, $R_2CH-N=CH$), 6.89 (ddd, 4H, $^3J_{H-H} = 8.5$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, $^3J_{H-H} = 1.1$ Hz, AnthrC3+C6-H), 7.22 (dd, 4H, $^3J_{H-H} = 8.9$ Hz, $^3J_{H-H} = 6.6$ Hz, AnthrC2+C7-H), 7.87 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 8.5$ Hz, AnthrC4+C5-H), 8.15 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 8.9$ Hz, AnthrC1+C8-H), 8.38 (s, 2H, AnthrC10-H), 9.36 (s, 2H, N=CH-AnthrC9).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 24.8 (β - CH_2), 33.6 (α - CH_2), 76.3 (CH-N=CH), 125.1 (AnthrC1 + C8), 125.2 (AnthrC2 + C7), 126.2 (AnthrC3 + C6), 128.4 (AnthrC4 + C5), 128.6 ($C_{ipso} = AnthrC8a + C9a$), 128.8 (AnthrC10), 129.9 ($C_{ipso} = AnthrC4a + C10a$), 131.2 ($C_{ipso} = AnthrC9-CH$), 161.0 (N=CH-AnthrC9).

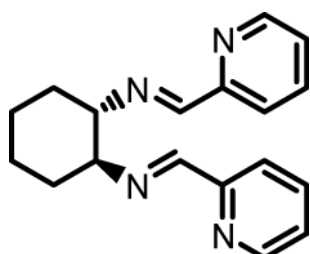
ESI-MS: m/z [Fragment] = 491 [M+H] $^+$.

Schmelzpunkt: 189 °C (Zersetzung).

(1S,2S)-N,N'-Bis(pyrid-2-ylmetylen)cyclohexan-1,2-diamin (7)

In einem Zweihalskolben wird Kaliumcarbonat (5.52 g, 40.0 mmol, 2.1 Äq.) in Wasser (25 mL) gelöst und mit (1S,2S)-Diammoniumcyclohexan-(+)-tartrat-monohydrat (5.28 g, 18.8 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Ethanol (85 mL) wird zugegeben und es wird zum Rückfluss erhitzt. Daraufhin wird eine Lösung aus 2-Pyridincarbaldehyd (3.8 mL, 40.0 mmol, 2.1 Äq.) in Ethanol (10 mL) über 15 min zugetropft. Die Lösung wird nun für weitere 6 h zum Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen werden die Phasen getrennt und die organische Phase zur Trockne eingengt. Der erhaltene Feststoff wird in Dichlormethan (150 mL) gelöst und über Na₂SO₄ getrocknet. Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefern ein beigefarbenes, feines Pulver.



Formel: C₁₈H₂₀N₄.

Molmasse: 292.38 g/mol.

Ausbeute: 4.02 g (13.7 mmol, 73 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.48 (m, 2H, β-CH₂), 1.88 - 1.87 (m, 6H, β-CH₂ + α-CH₂), 3.51 (m, 2H, CH-N=CH-Pyrid), 7.18 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, PyridCH-5), 7.61 (td, 2H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.2 Hz, PyridCH-4), 7.86 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, PyridCH-3), 8.29 (s, 2H, CH-N=CH-Pyrid), 8.52 (d, 2H, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, PyridCH-6).

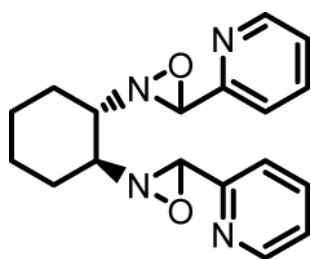
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 23.4 (β-CH₂), 32.8 (α-CH₂), 73.6 (CH-N=CH), 121.4 (PyridC-3), 124.5 (PyridC-5), 136.5 (PyridC-4), 149.3 (PyridC-6), 154.7 (PyridC_{ipso}), 161.5 (N=CH-Pyrid).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 293 [M+H]⁺.

(1S,2S)-1,2-Bis(3-(pyrid-2-yl)-1,2-oxaziridin-2-yl)cyclohexan (**8**)

Das Diimin **7** (4.02 g, 13.7 mmol, 1.0 Äq.) wird in THF (160 mL) und Acetonitril (60 mL) gelöst. Zu der Lösung wird Kaliumhydrogencarbonat (23.18 g, 226.8 mmol, 17.0 Äq.) gelöst in Wasser (140 mL) und dann Oxone® (20.20 g, 33.1 mmol, 2.4 Äq.) gelöst in Wasser (140 mL) vorsichtig zugegeben. Das Gemisch wird für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (300 mL) versetzt. Nach 30minütigem Rühren werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (2 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Einengen und Trocknen im Hochvakuum liefern das Dioxaziridin **8**.



Formel:	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ .
Molmasse:	324.38 g/mol.
Ausbeute:	3.52 g (10.9 mmol, 80 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.30 (m, 2H, β -CH₂), 1.59 (m, 2H, α -CH₂), 1.82 (m, 2H, β -CH₂), 2.15 (m, 2H, α -CH₂), 2.52 (m, 2H, R₂CH-N), 4.67 (s, 2H, N-CH-Pyrid), 7.12 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.1 Hz, PyridCH-5), 7.18 (dt, 2H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.1 Hz, ⁵J_{H-H} = 1.1 Hz, PyridCH-3), 7.56 (td, 2H, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, PyridCH-4), 8.10 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.6 Hz, ⁵J_{H-H} = 1.1 Hz, PyridCH-6).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 23.9 (β -CH₂), 29.9 (α -CH₂), 71.9 (R₂CH-N), 81.3 (ON-CH-Pyrid), 122.2 (PyridC-3) 124.1 (PyridC-5), 136.7 (PyridC-4), 149.1 (PyridC-6), 153.9 (PyridC_{ipso}).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 347 [M+Na]⁺.

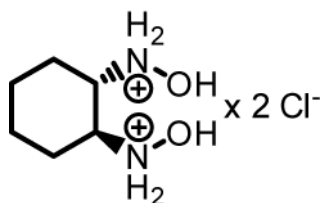
Schmelzpunkt: 83 °C (Zersetzung).

(1S,2S)-N,N'-Bis(pyrid-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diaminoxid (9)

Die Synthese des pyridylsubstituierten Nitrons **9** gelingt nicht durch Isomerisierung des entsprechenden Oxaziridins **8**, sondern muss über einen Umweg in Anlehnung der Synthese des 1,2-Bishydroxylaminocyclohexan-Hydrochlorides von Yamamoto *et al.* erfolgen:⁷⁸

Dazu wird das Enantiomer des Phenyloxaziridins **2a** ((1S,2S)-1,2-Bis(3-phenyl-1,2-oxaziridin-2-yl)cyclohexan, Darstellung analog) (3.57 g, 11.1 mmol, 1.0 Äq.) in trockenem Methanol (200 mL) gelöst und mit *O*-Benzylhydroxylamin-Hydrochlorid (3.52 g, 22.2 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Zu der Suspension wird Chlorwasserstoff in Diethylether gegeben (18.5 mL, 2 M, 37.0 mmol, 3.3 Äq.). Eine klare Lösung entsteht, die 1 h gerührt wird.

Das Lösungsmittel wird in eine vorgeschaltete Kühlfalle kondensiert und der Rückstand wird in Diethylether (100 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit Wasser (2 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit Diethylether gewaschen (2 x 50 mL) und am Rotationsverdampfer eingengt (20 – 25 mL). Der ausgefallene Feststoff wird bei Raumtemperatur abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Man erhält das Hydrochlorid als farbloses, klebriges Material, das direkt weiter umgesetzt wird.



Formel: $C_6H_{16}N_2O_2Cl_2$.

Molmasse: 219.11 g/mol.

Ausbeute: 2.63 g (Rohprodukt).

¹H-NMR (D₂O, 300 MHz, 298 K):

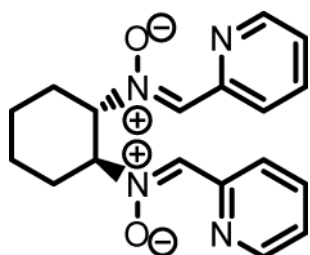
δ [ppm] = 1.33 (m, 2H, β -CH₂), 1.55 (m, 2H, α -CH₂), 1.83 (m, 2H, β -CH₂), 2.13 (m, 2H, α -CH₂), 3.80 (m, 2H, R₂CH-N), 5.06 (s, OH), 7.46 (s, NH).

Die weitere Umsetzung des 1,2-Bishydroxylaminocyclohexan-Hydrochlorides erfolgt nach Arbeiten von Nakajima *et al.*¹²⁸ Dazu wird das erhaltene Rohprodukt (11.1 mmol, 1.0 Äq.) in Dichlormethan (200 mL) gelöst. Es werden Kaliumhydrogencarbonat (6.05 g, 72.0 mmol, 6.5 Äq.)

6. Experimenteller Teil

und 2-Pyridincarbaldehyd (3.4 mL, 36.0 mmol, 3.2 Äq.) zugeben. Anschließend wird für 6 h zum Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit Dichlormethan (3 x 20 mL) nachgewaschen. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird am Rotationsverdampfer entfernt und es wird im Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird mit wenig Dichlormethan aufgenommen, durch Zugabe von Hexan (10 mL) und anschließendes kaltstellen ausgefällt, noch kalt abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Man erhält das Dinitron **9** als beigefarbenes, feines Pulver.



Formel: $C_{32}H_{34}N_2O_2$.
Molmasse: 324.38 g/mol.
Ausbeute: 1.67 g (5.1 mmol, 46 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.52 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.95 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.23 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2 + \beta\text{-CH}_2$), 4.75 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N=CH-Pyrid}$), 7.19 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$ Hz, PyridCH-5), 7.69 (td, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.6$ Hz, PyridCH-4), 7.77 (s, 2H, O-N=CH-Pyrid), 8.55 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$ Hz, PyridCH-6), 9.05 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, PyridCH-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 23.8 ($\beta\text{-CH}_2$), 29.4 ($\alpha\text{-CH}_2$), 75.2 (CH-N=CH), 124.0 (PyridC-3), 124.3 (PyridC-5), 136.7 (PyridC-4), 136.8 (PyridC-6), 149.3 (PyridC_{ipso}), 149.6. (N=CH-Pyrid).

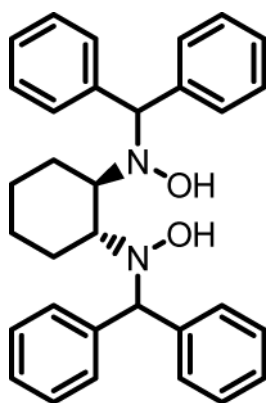
ESI-MS: m/z [Fragment] = 671.1 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 347.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

(1*R*,2*R*)-1,2-Bis(*N*-benzhydryl-hydroxylamino)cyclohexan (**4g**)

Das Dinitron **3a** (3.75 g, 11.6 mmol, 1.0 Äq.) wird in Diethylether (100 mL) suspendiert und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Eine vorhandene Phenylmagnesiumchlorid-Lösung (12.2 mL, 2 M in THF, 2.1 Äq.) wird mit THF (20 mL) weiter verdünnt und langsam zu der beigefarbenen Suspension getropft (30 min). Es wird über Nacht gerührt, dabei auf Raumtemperatur gebracht und anschließend 2 d bei dieser Temperatur gerührt.

Unter Kühlung wird dann mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (40 mL) gequencht. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (3 x 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Ammoniumchlorid-Lösung (30 mL), dann Wasser (30 mL) und zuletzt gesättigter Natriumchlorid-Lösung (30 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der beige-braune Feststoff im Vakuum getrocknet.

Es zeigen sich Verunreinigungen durch unerwünschte Nebenprodukte. Das Rohprodukt wird daher vorsichtig auf Kieselgel aufgebracht und über eine kurze Säule (10 cm) an Kieselgel säulenchromatographisch (Hexan/Ethylacetat = 95/5) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum wird das Bishydroxylamin **4g** als farbloser Feststoff erhalten.



Formel: $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$.

Molmasse: 478.62 g/mol.

Ausbeute: 2.76 g (5.8 mmol, 52 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 0.89 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.43 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.59 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.99 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.88 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 4.74 (br, 2H, N-OH), 5.22 (s, 2H, HO-N-CH(-Ph) $_2$), 7.17 – 7.28 (m, 6H, PhC-H), 7.32 – 7.42 (m, 6H, PhC-H), 7.46 – 7.53 (m, 4H, PhC-H), 7.56 – 7.65 (m, 4H, PhC-H).

6. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 23.2 ($\beta\text{-CH}_2$), 24.9 ($\alpha\text{-CH}_2$), 61.7 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 72.6 (HO-N-CH(-Ph)_2), 127.0 (PhC), 127.2 (PhC), 127.6 (PhC), 128.9(PhC), 128.8 (PhC), 128.9 (PhC), 141.7 (PhC_{ipso}), 144.1 (PhC_{ipso}).

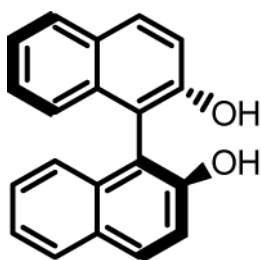
ESI-MS: m/z [Fragment] = 501 $[\text{M+Na}]^+$, 479 $[\text{M+H}]^+$.

2.2 Synthese von Binaphthol-basierten Bishydroxylaminen

1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol - Trennung der Enantiomeren

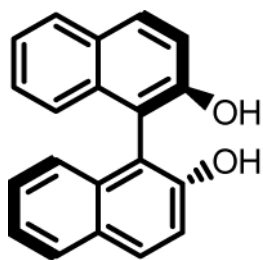
Die Enantiomerentrennung erfolgt in Anlehnung an die Literatur.¹³⁵

1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol (12.40 g, 43.3 mmol) und *N*-Benzylcinchonidiniumchlorid (10.00 g, 23.7 mmol) werden in Acetonitril (160 mL) gegeben. Die Lösung wird für 4 h zum Rückfluss erhitzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt, für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann filtriert. Der Filterkuchen wird aufbewahrt. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in Ethylacetat (160 mL) aufgenommen. Es wird mit Salzsäure (1 N, 2 x 50 mL), sowie einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das (*S*)-konfigurierte Binaphthol **3** erhalten.



Formel:	$C_{20}H_{14}O_2$.
Molmasse:	286.32 g/mol.
Ausbeute:	4.43 g (15.5 mmol, 74 %).

Der erhaltene Feststoff aus dem Filterkuchen wird mit Acetonitril (30 mL) gewaschen, wobei die Waschlösung verworfen wird. Der Feststoff wird in Methanol (55 mL) aufgenommen und für 24 h zum Rückfluss erhitzt, dann auf Raumtemperatur gebracht, filtriert und mit Methanol gewaschen (10 mL). Die Substanz wird in einer Mischung aus Ethylacetat (165 mL) und Salzsäure (1 N, 80 mL) aufgenommen und gerührt bis sich der Feststoff vollständig löst. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Salzsäure (1 N, 80 mL) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es wird das (*R*)-konfigurierte Binaphthol erhalten.



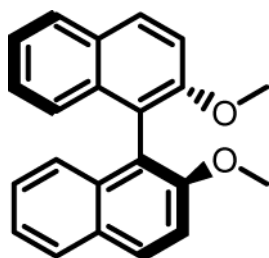
Formel: $C_{20}H_{14}O_2$.
Molmasse: 286.32 g/mol.
Ausbeute: 4.66 g (16.3 mmol, 76 %).

(S)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl (10)

Die Ethersynthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift.¹³⁶

Kaliumcarbonat (8.00 g, 58.0 mmol, 6.7 Äq.) und (S)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol (4.98 g, 17.4 mmol, 1.0 Äq.) werden in Aceton (100 mL) gelöst. Methyljodid (5.3 mL, 84.0 mmol, 4.8 Äq.) wird hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit wird dem Reaktionsgemisch weiteres Methyljodid hinzugegeben (1.7 mL, 28.0 mmol) und die Lösung für weitere 12 h zum Sieden gebracht. Das Lösungsmittel wird entfernt, wobei ein beiger Feststoff zurückbleibt. Dieser wird in Wasser aufgenommen (150 mL) und 1 h gerührt.

Anschließend wird Dichlormethan (120 mL) zugegeben. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert (2 x 25 mL). Die gesammelten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert den (S)-Naphtholether **10** als beigefarbenen Feststoff.



Formel: $C_{22}H_{18}O_2$.
Molmasse: 314.38 g/mol.
Ausbeute: 5.27 g (16.8 mmol, 97 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 3.79 (s, 6H, O- CH_3), 7.13 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$ Hz, NaphC3-H), 7.22 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.2$ Hz, NaphC6-H), 7.33 (m, 2H, NaphC7-H), 7.47 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.9$ Hz, NaphC4-H), 7.88 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, NaphC5-H), 7.99 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz, NaphC8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 56.9 (O- CH_3), 114.2 (NaphC3-H), 119.6 (NaphC1_{ipso}), 123.5 (NaphC6-H), 125.3 (NaphC-H), 126.3 (NaphC-H), 127.9 (NaphC-H), 129.2 (NaphC4a_{ipso}), 129.4 (NaphC-H), 134.0 (NaphC8a_{ipso}), 155.0 (NaphC2-O CH_3).

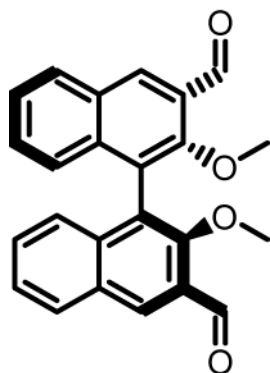
ESI-MS: m/z [Fragment] = 651 [$2\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 337 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

(S)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-dicarbaldehyd (11)

Der Aldehyd kann analog zu einer Literaturvorschrift erhalten werden.¹³⁷

Das Dimethoxybinaphthyl **10** (5.27 g, 16.8 mmol, 1.0 Äq.) wird in Diethylether (250 mL) gelöst. Unter Eisbadkühlung wird TMEDA (12.5 mL, 83.2 mmol, 5.0 Äq.) vorsichtig zugegeben. Über einen Zeitraum von 30 min wird dann *n*-Butyllithium (45.5 mL, 1.6 M in Hexan, 72.8 mmol, 4.3 Äq.) zugetropft und das Reaktionsgemisch für eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt.

Das Eisbad wird entfernt und das Reaktionsgemisch für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Die braune Suspension wird anschließend auf 0 °C gekühlt und langsam mit DMF (10.5 mL, 135.0 mmol, 8.0 Äq.) versetzt. Das türkisfarbene Gemisch wird für weitere 90 min bei 0 °C gerührt. Unter starkem Rühren wird Salzsäure hinzugegeben (4 N, 50 mL). Das entstandene rotbraune Zwei-Phasen-System wird für weitere 30 min gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Salzsäure (0.5 N, 80 mL), einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels liefert den Dicarbaldehyd **11** als gelben Feststoff.



Formel: $C_{24}H_{18}O_4$.

Molmasse: 370.40 g/mol.

Ausbeute: 6.06 g (16.4 mmol, 98 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 3.51 (s, 6H, O-CH₃), 7.20 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.2 Hz, NaphC5-H), 7.43 (ddd, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.2 Hz, $^3J_{H-H}$ = 6.9 Hz, $^4J_{H-H}$ = 1.2 Hz, ArylC6-H), 7.52 (ddd, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.2 Hz, $^3J_{H-H}$ = 6.9 Hz, $^4J_{H-H}$ = 1.2 Hz, ArylC7-H), 8.09 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 8.1 Hz, ArylC8-H), 8.65 (s, 2H, NaphC4-H), 10.57 (s, 2H, O=C-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 62.8 (O-CH₃), 124.9 (NaphC1_{ipso}), 125.5 (NaphC-H), 126.1 (NaphC-H), 128.5 (NaphC_{ipso}), 129.6 (NaphC-H), 129.9 (NaphC_{ipso}), 130.5 (NaphC-H), 132.3 (NaphC-H), 137.0 (NaphC_{ipso}), 156.6 (NaphC2-OCH₃), 190.4 (H-C=O).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 393 [M+Na]⁺.

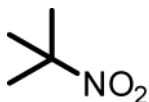
GC-MS [70 eV]: m/z [Fragment] = 370 [M⁺] (Rt: 20.01 min).

2-Methyl-2-nitropropan (12)

Die Oxidation von *tert*-Butylamin erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.¹⁵⁴

tert-Butylamin (35.8 mL, 337 mmol) wird innerhalb von 10 min zu einer Suspension von Kaliumpermanganat (158 g, 1.00 mol) in Wasser (1 L) getropft. Nach erfolgter Zugabe wird über einen Zeitraum von 2 h auf 55 °C erwärmt und anschließend 3 h bei dieser Temperatur gerührt.

Durch Destillation wird das Produkt im Wasserdampf vom Reaktionsgemisch abgetrennt. Es wird eine klare Flüssigkeit erhalten (400 mL). Das Produkt wird mit Diethylether (2 x 60 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit Salzsäure (2 N, 2 x 60 mL) sowie mit Wasser (60 mL) gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Nitroverbindung wird als farblose, ölige Flüssigkeit erhalten.



Formel:	$C_3H_9NO_2$.
Molmasse:	103.12 g/mol.
Ausbeute:	25.80 g (250.0 mmol, 74 %).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 1.63 (s, 9 H, C-(CH_3)₃).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 85.1 (C-(CH_3)₃), 27.9 (C-(CH_3)₃).

N-(2 -Methylpropyl)hydroxylamin (13)

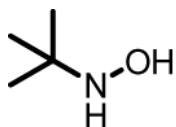
Die Reduktion erfolgt nach einer Vorschrift aus der Literatur.¹⁵⁴

Aluminiumfolie (12.40 g) wird in Streifen geschnitten und zu Zylindern geformt. Jeder Aluminiumzylinder wird durch Eintauchen für 20 s in eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid (3.22 g, 118 mmol) in Wasser (180 mL) amalgamiert. Die Zylinder werden anschließend sofort mit Ethanol und Diethylether gewaschen und in einen Kolben mit einer Mischung aus Diethylether (560 mL) und Wasser (10 mL) gegeben.

Zu dem gut gerührten Reaktionsgemisch wird tropfenweise 2-Methyl-2-nitropropan (**12**) (24.70 g, 250 mmol) hinzugegeben, sodass der Ether refluxiert. Nach vollständiger Zugabe der Nitroverbindung wird unter Rückfluss gerührt. Nach ca. 30 min wird das Rühren gestoppt, um ein Absetzen des Niederschlages zu ermöglichen. Die farblose Reaktionslösung wird abdekantiert und mit 2M-Natronlauge gewaschen (2 x 100 mL). Der Rückstand im Kolben wird mit Diethylether (200 mL) suspendiert, filtriert und das Filtrat mit Natronlauge (100 mL) gewaschen. Die gesammelten

6. Experimenteller Teil

organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Hydroxylamin wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.



Formel: $C_3H_{11}NO$.
Molmasse: 89.14 g/mol.
Ausbeute: 6.25 g (70.0 mmol, 28 %).

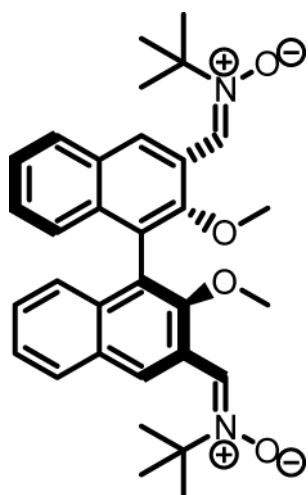
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 5.97 (br, 1 H, NH), 1.11 (s, 9 H, C-(CH_3)₃).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 55.1 (C-(CH_3)₃), 26.2 (C-(CH_3)₃).

N,N'-(*S*)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-diyl)bis(methan-1-yl-1-yliden)-bis-(2-methylpropan-2-aminoxid) (**14a**)

Dicarbaldehyd **11** (1.85 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (1.66 g, 12.0 mmol, 2.4 Äq.) werden in Ethanol (160 mL) und Wasser (10 mL) gelöst. Zu der klaren, orangefarbenen Lösung wird *tert*-Butylhydroxylamin (**13**) (1.07 g, 12.0 mmol, 2.4 Äq.) hinzugegeben. Es wird 5 h unter Rückfluss erhitzt. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und die wässrige Phase abgetrennt. Ethanol wird im Vakuum entfernt.

Der Rückstand wird in Dichlormethan (150 mL) suspendiert und mit Wasser (50 mL) versetzt, sodass sich der Feststoff löst. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert (2 x 20 mL) und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Dinitron **14a** als hellgelbes Pulver erhalten.



Formel: $C_{32}H_{36}N_2O_4$.

Molmasse: 512.64 g/mol.

Ausbeute: 2.54 g (4.9 mmol, 98 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.70 (s, 18H, N-C-(CH_3)₃), 3.31 (s, 6H, O- CH_3), 7.13 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, NaphC5-H), 7.31 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, NaphC6-H/NaphC7-H), 7.44 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, NaphC7-H/NaphC6-H), 8.04 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, NaphC8-H), 8.24 (s, 2H, NaphC4-H), 10.25 (s, 2 H, N=C-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 28.4 (N-C-(CH_3)₃), 61.7 (O- CH_3), 71.5 (N-C-(CH_3)₃), 123.6 (NaphC1_{ipso}/NaphC3_{ipso}), 123.7 (NaphC3_{ipso}/NaphC1_{ipso}), 125.1 (NaphC5-H/NaphC4-H), 125.3 (NaphC4-H/NaphC5-H), 125.5 (NaphC7-H/NaphC6-H), 127.9 (NaphC6-H/NaphC7-H), 129.9 (N=CH), 130.1 (NaphC8-H), 130.8 (NaphC4a_{ipso}), 134.6 (NaphC8a_{ipso}), 153.8 (NaphC2-O CH_3).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 535 [$\text{M}+\text{Na}$]⁺, 513 [$\text{M}+\text{H}$]⁺.

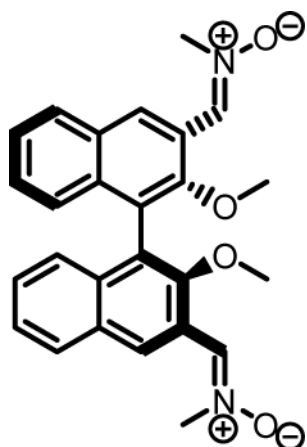
Elementaranalyse:

berechnet =	74.97 % C	7.08 % H	5.46 % N
gefunden =	74.04 % C	7.00 % H	5.01 % N

Schmelzpunkt: 192 °C (Zersetzung).

N,N'-(*S*)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-diyl)bis(methan-1-yl-1-yliden)bis-
(methylaminoxid) (**14b**)

Zu einer Suspension aus dem Dicarbaldehyd **11** (1.86 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) und Kaliumcarbonat (4.19 g, 30.3 mmol, 6.1 Äq.) in Ethanol (180 mL) und Wasser (20 mL) wird Methylhydroxylamin-Hydrochlorid (1.25 g, 15.1 mmol, 3.0 Äq.) hinzugegeben. Die klare orangefarbene Lösung wird für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und die wässrige Phase abgetrennt. Ethanol wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird anschließend in Dichlormethan (100 mL) suspendiert und mit Wasser (15 mL) versetzt, sodass sich der Feststoff löst. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert (2 x 20 mL) und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Dinitron **14b** wird als gelbes Pulver erhalten.



Formel: $C_{26}H_{24}N_2O_4$.
Molmasse: 428.5 g/mol.
Ausbeute: 2.02 g (4.7 mmol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 3.31 (s, 6H, N- CH_3), 4.02 (s, 6H, O- CH_3), 7.15 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, NaphC5-H), 7.33 (m, 2H, NaphC6-H/NaphC7-H), 7.46 (m, 2H, NaphC7-H/ NaphC6-H), 7.97 (s, 2H, NaphC4-H), 8.06 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, NaphC8-H), 10.13 (s, 2 H, N=CH).

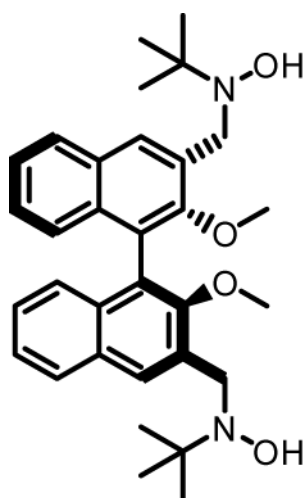
^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 55.2 (N-CH₃), 61.8 (O-CH₃), 123.2 (NaphC1_{ipso}), 123.6 (NaphC_{ipso}), 125.3 (NaphC-H), 125.5 (NaphC-H), 128.1 (NaphC-H), 129.9 (NaphC-H), 130.2 (NaphC3-CH=N), 130.3 (NaphC-H), 130.6 (NaphC_{ipso}), 134.7 (NaphC_{ipso}), 153.4 (NaphC2-OCH₃).

ESI MS: m/z [Fragment] = 451 [M+Na]⁺.

N,N'-(2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-diyl)bis(methylen)bis(*N*-tert-butylhydroxylamin) (**15a**)

Das Dinitron **14a** (5.20 g, 10.1 mmol, 1.0 Äq) wird in Dichlormethan (80 mL) gelöst, auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit Trichlorsilan (4.6 mL, 45 mmol, 4.5 Äq) versetzt und für 40 Minuten bei der Temperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird vorsichtig zu einer eisgekühlten 20%igen Natronlauge (50 mL) gegeben. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, für 30 min gerührt und mit Dichlormethan und Wasser (je 50 mL) verdünnt. Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3x 70 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum liefert das Rohprodukt des Hydroxylamins (5.14 g) als gold-gelben Feststoff. Dieser wird aus Dichlormethan und Hexan umkristallisiert. Das Hydroxylamin **15a** wird als hellgelbes, voluminöses Pulver erhalten.



Formel: $C_{32}H_{40}N_2O_4$.

Molmasse: 516.67 g/mol.

Ausbeute: 4.20 g (8.2 mmol, 81 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.28 (s, 18H, N-C(- CH_3) $_3$), 3.30 (s, 6H, O CH_3), 3.98 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz, NaphC3- CH_2 -N), 4.32 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz, NaphC3- CH_2 -N), 4.61 (br, 2H, N-OH), 7.24-7.16 (m, 4H, NaphC5-H + NaphC6-H/NaphC7-H), 7.41 (m, 2H, NaphC7-H/NaphC6-H), 7.92 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, NaphC8-H), 8.14 (s, 2H, NaphC4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 25.5 (N-C(- CH_3) $_3$), 51.6 (N-C(- CH_3) $_3$), 59.5 (NaphC3- CH_2 -N), 61.2 (O- CH_3), 124.6 (NaphC6-H), 124.7 (NaphC1- ipso), 125.8 (NaphC-H), 125.9 (NaphC-H), 127.9 (NaphC-H), 130.5 (NaphC- ipso), 130.8 (NaphC-H), 133.0 (NaphC- ipso), 133.7 (NaphC- ipso), 155.7 (NaphC2-O CH_3).

ESI MS: m/z [Fragment] = 539 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 517 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

Elementaranalyse:

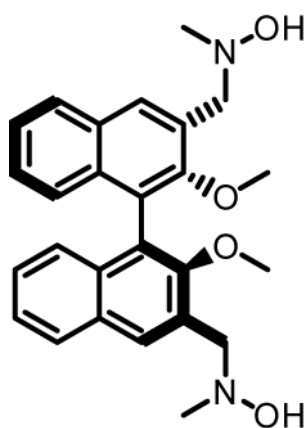
berechnet = 74.39 % C 7.80 % H 5.42 % N

gefunden = 74.02 % C 7.82 % H 4.60 % N

Schmelzpunkt: 108 °C (Zersetzung).

N,N'-(2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-diyl)bis(methylen)bis(*N*-methylhydroxylamine) (**15b**)

Das Nitron **14b** (2.02 g, 4.7 mmol, 1.0 Äq.) wird in Dichlormethan (30 mL) gelöst und auf unter $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu der gekühlten gelb-orangefarbenen Lösung wird Trichlorsilan (1.43 mL, 14.1 mmol, 3.0 Äq.) vorsichtig zugetropft. Es wird für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Lösung zu einer im Eisbad gekühlten NaOH-Lösung (20 %, 25 mL) gegeben, wobei eine Gasentwicklung zu erkennen ist. Nach Entfernen des Eisbades und Rühren für 30 min bei Raumtemperatur wird das Gemisch durch Zugabe von Dichlormethan und Wasser (je 20 mL) verdünnt und daraufhin eine Phasentrennung vorgenommen. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (2 x 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum liefert das Hydroxylamin **15b** als hellgelbes Pulver.



Formel: $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$.

Molmasse: 432.5 g/mol.

Ausbeute: 1.66 g (3.8 mmol, 82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 2.78 (s, 6H, N-CH₃), 3.30 (s, 6H, O-CH₃), 4.05 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz, NaphC3-CH₂-N), 4.16 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$ Hz, NaphC3'-CH₂-N), 6.02 (br, 2H, N-O-H), 7.17 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, NaphC5-H), 7.23 (m, 2H, NaphC6-H), 7.39 (m, 2H, NaphC7-H), 7.90 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, NaphC8-H), 8.08 (s, 2H, NaphC4-H).

6. Experimenteller Teil

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 48.4 (N- CH_3), 61.1 (NaphC3- CH_2 -N), 61.2 (O- CH_3), 124.7 (NaphC1_{ipso}), 124.8 (NaphC6-H), 125.7 (NaphC-H), 126.3 (NaphC-H), 127.9 (NaphC-H), 130.4 (NaphC_{ipso}), 130.8 (NaphC-H), 130.9 (NaphC_{ipso}), 133.8 (NaphC_{ipso}), 155.4 (NaphC2- OCH_3).

Elementaranalyse:

berechnet =	72.20 % C	6.53 % H	6.48 % N
gefunden =	72.42 % C	6.88 % H	5.53 % N

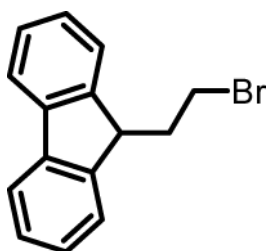
Schmelzpunkt: 83 °C (Zersetzung).

2.3 Synthese von Fluorenyl-Hydroxylaminen

9-(2-Bromethyl)fluoren (16)

Die Umsetzung des Fluorens erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.¹⁴⁰

Fluoren (8.31 g, 50.0 mmol, 1.0 Äq.) wird in Diethylether gelöst (180 mL). Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird zu der Lösung *n*-Butyllithium (31.3 mL, 1.6 M in Et_2O , 50 mmol, 1.0 Äq.) vorsichtig zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur für 2 h gerührt. Anschließend wird erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und Dibromethan (24.0 mL, 170 mmol, 1.7 Äq.) auf einmal zugegeben. Es wird eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die orangefarbene Suspension wird dann auf Raumtemperatur erwärmt und verfärbt sich dabei gelblich-grün. Es wird über Nacht gerührt, dann das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum liefern das Produkt als hellgelbes Öl, das im Kühlschrank zu einem wachsartigen Feststoff erstarrt.



Formel: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}$.

Molmasse: 273.17 g/mol.

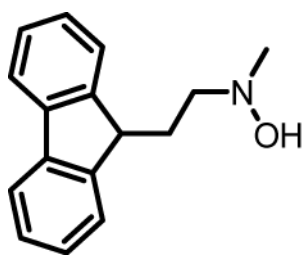
Ausbeute: 12.58 g (46.1 mmol, 92 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 2.52 (td, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1\text{ Hz}$, FluorenC9- CH_2), 3.31 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$) 4.18 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1\text{ Hz}$, FluorenC9- H), 7.34 (td, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4\text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-H}} = 0.9\text{ Hz}$, FluorenC2- H + C7- H), 7.40 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4\text{ Hz}$, FluorenC3- H + C7- H), 7.54 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4\text{ Hz}$, FluorenC1- H + C8- H), 7.77 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4\text{ Hz}$, FluorenC4- H + C5- H).

N,N-2-(9-Fluorenyl)ethylmethylhydroxylamin (**17**)

Das Bromethylfluoren **16** (12.58 g, 46.1 mmol, 1.0 Äq.) wird in Ethanol (200 mL, abs.) gelöst. Unter Eisbadkühlung wird *N*-Methylhydroxylaminhydrochlorid (7.70 g, 92.2 mmol, 2.0 Äq.) spatelweise zugegeben. Zu der grünen Lösung tropft man Triethylamin (22.3 mL, 161.0 mmol, 3.5 Äq.) und erhitzt dann für 72 h zum Rückfluss. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Es wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und anschließend gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird in wenig heißem Hexan suspendiert und noch heiß abfiltriert. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man das Hydroxylamin **17** als feines, gelbes Pulver.

Formel: $C_{16}H_{17}NO$.

Molmasse: 239.31 g/mol.

Ausbeute: 8.78 g (37.7 mmol, 80 %).

 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 2.35 (m, 2H, FluorenC9- CH_2), 2.44 (m, 2H, CH_2 - CH_2 -N), 2.53 (s, 3H, HO-N- CH_3), 4.09 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, FluorenC9-**H**), 7.31 (td, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.9$ Hz, FluorenC2-**H** + C7-**H**), 7.37 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, FluorenC3-**H** + C7-**H**), 7.53 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, FluorenC1-**H** + C8-**H**), 7.76 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, FluorenC4-**H** + C5-**H**).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 30.3 (FluorenC9- CH_2), 45.6 (FluorenC9- CH_2), 48.8 (N- CH_3), 58.0 (CH_2 - CH_2 -N), 120.0 (FluorenC1 + C8), 124.4 (FluorenC2 + C7), 127.1 (FluorenC4 + C5), 127.2 (FluorenC3 + C6), 141.2 (FluorenC_{ipso}), 146.8 (FluorenC_{ipso}).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 240 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

Elementaranalyse:

berechnet =	80.30 % C	7.16 % H	5.85 % N
gefunden =	80.61 % C	6.99 % H	5.35 % N

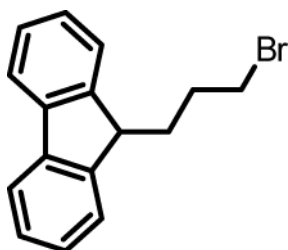
Schmelzpunkt: 97 °C.

9-(3-Brompropyl)fluoren (18)

Zu Fluoren (10.00 g, 60 mmol, 1Äq.) in THF (80 mL) wird unter Eisbadkühlung *n*-Butyllithium (37.5 mL, 1.6 M in Hexan, 1 Äq.) langsam zugetropft. Nach 1 h wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, für eine weitere Stunde gerührt und dann in einen ausgeheizten Tropftrichter überführt.

1,3-Dibrompropan (12.3 g, 120 mmol, 2 Äq.) wird in Hexan (200 mL) vorgelegt und auf –20 °C gekühlt. Die Fluoren-Lösung wird über einen Zeitraum von 1 h langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschließend über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit Wasser (100 mL) und Diethylether (100 mL) aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert (2 x 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden erst mit Wasser, dann mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Trocknen im Hochvakuum liefert das Produkt **17** als hellgelben, wachsartigen Feststoff.



Formel: C₁₆H₁₅Br.

Molmasse: 287.19 g/mol.

Ausbeute: 17.01 g (59.2 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.41 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.00 (m, 2H, FluorenC9- CH_2), 2.58 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 3.82 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz, FluorenC9-**H**), 7.32 (td, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$ Hz, FluorenC2-**H** + C7-**H**), 7.37 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, FluorenC3-**H** + C7-**H**), 7.39 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, FluorenC1-**H** + C8-**H**), 7.74 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, FluorenC4-**H** + C5-**H**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz, 298 K):

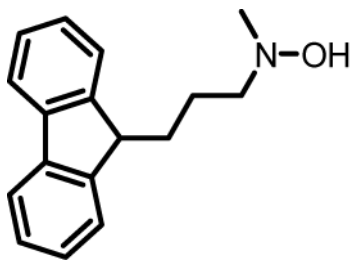
δ [ppm] = 28.4 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$), 31.1 (CH_2Br), 34.1 (FluorenC9- CH_2), 46.8 (FluorenC9-**H**), 120.2 (FluorenC1 + C8), 124.5 (FluorenC2 + C7), 127.3 (FluorenC4 + C5), 127.5 (FluorenC3 + C6), 141.6 (FluorenC_{ipso}), 147.0 (FluorenC_{ipso}).

GC-MS [70 eV]: m/z [Fragment] = 286 / 288 [M^+] (Rt: 13.96 min).

N,N-2-(9-Fluorenyl)propylmethylhydroxylamin (**19**)

N-Methylhydroxylaminhydrochlorid (6.68 g, 80.0 mmol, 2.0 Äq.) und Brompropanfluoren **18** (11.50 g, 40 mmol, 1.0 Äq.) werden in Ethanol (260 mL) aufgenommen und mit Triethylamin (22.8 mL, 160 mmol, 4.0 Äq.) versetzt.

Die Reaktionslösung wird für 30 h unter Rückfluss zum Sieden gebracht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die Lösung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 x 30 mL) und Wasser (1 x 30 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Dichlormethan/Ether = 9/1) von Eduktresten befreit. Das Produkt wird als hellgelbes Pulver erhalten. Nicht umgesetztes Edukt (4.15 g, 16.4 mmol) kann zurückgewonnen werden.



Formel: $C_{17}H_{19}NO$.

Molmasse: 253.34 g/mol.

Ausbeute: 4.57 g (18.0 mmol, 45 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.40 (quint, 2H, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, $CH_2-CH_2-CH_2$), 2.04 (td, 2H, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, $^3J_{H-H} = 5.7$ Hz, FluorenC9- CH_2), 2.46 (s, 3H, HO-N- CH_3), 2.53 (m, 2H, CH_2-CH_2-N), 3.99 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 5.7$ Hz, FluorenC9-**H**), 7.29 (td, 2H, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, $^4J_{H-H} = 0.8$ Hz, FluorenC2-**H** + C7-**H**), 7.35 (t, 2H, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, FluorenC3-**H** + C7-**H**), 7.51 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, FluorenC1-**H** + C8-**H**), 7.74 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, FluorenC4-**H** + C5-**H**).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 23.3 ($CH_2-CH_2-CH_2-N$), 30.5 (FluorenC9- CH_2), 47.2 (FluorenC9- CH_2), 48.4 (HO-N- CH_3), 62.2 (CH_2-CH_2-N-OH), 119.9 (FluorenC1 + C8), 124.4 (FluorenC2 + C7), 127.0 (FluorenC4 + C5), 127.1 (FluorenC3 + C6), 141.3 (FluorenC_{ipso}), 147.2 (FluorenC_{ipso}).

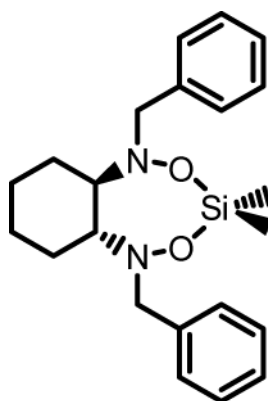
ESI-MS: m/z [Fragment] = 276 $[M+Na]^+$, 254 $[M+H]^+$.

3. Umsetzung mit Silanen

(1*R*,7*R*)-2,6-Dibenzyl-4,4-dimethyl-2,6-diaza-3,5-dioxa-4-sila-bicyclo- [5.4.0]undecan (20a)

Das Bishydroxylamin **4a** (653 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) wird eingewogen und in Diethylether (20 mL) suspendiert. Es wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und vorsichtig Methyllithium (2.60 mL, 1.6 M in Diethylether, 4.2 mmol, 2.1 Äq.) zugetropft. Nach zweistündigem Rühren wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die leicht trübe Lösung wird erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und dann mit Dichlordimethylsilan (0.25 mL, 2.1 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Es wird 1 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel wird in eine vorgeschaltete Kühlfalle kondensiert und der Rückstand für einige Zeit im Hochvakuum getrocknet. Der beigefarbene Rückstand wird in Toluol/Hexan (15 mL/25 mL) suspendiert und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird entfernt und der Rückstand mehrfach mit Hexan suspendiert und dann erneut vom Lösungsmittel befreit um Toluol-Reste zu entfernen. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten, der sich aus einer gesättigten Hexan-Lösung auskristallisieren lässt.



Formel: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$.

Molmasse: 382.57 g/mol.

Ausbeute: 605 mg (1.6 mmol, 79 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = -0.71 (br, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.79 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.11 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.91 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 3.63 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.2$ Hz, $\text{SiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.17 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.2$ Hz, $\text{SiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), $7.21 - 7.34$ (m, 10H, $\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H} + \text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H} + \text{Ph}_{\text{para}}\text{C-H}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = -4.92 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 ($\beta\text{-CH}_2$), 29.5 ($\alpha\text{-CH}_2$), 61.6 (Si O-N-CH_2), 74.2 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 127.0 (PhC-H), 127.9 (PhC-H), 130.8 (PhC-H), 138.5 (PhC_{ipso}).

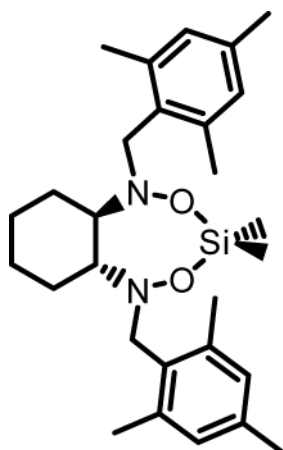
^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 99 MHz, 298 K): δ [ppm] = 4.8.

ESI-MS: m/z [Fragment] = 383 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

(1*R*,7*R*)-2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl-methyl)-4,4-dimethyl-2,6-diaza-3,5-diox-4-sila-bicyclo[5.4.0]undecan (20d)

Das Bishydroxylamin **4d** (205 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wird eingewogen und in Diethylether (15 mL) suspendiert. Es wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und vorsichtig Methyllithium (0.75 mL, 1.6 M in Diethylether, 1.0 mmol, 2.0 Äq.) zugetropft. Es wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wird erneut auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und dann mit Dichlordimethylsilan (0.12 mL, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Es wird 1 h gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand für einige Zeit im Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand wird in Hexan (20 mL) suspendiert und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird entfernt und der Rückstand mehrfach mit Hexan suspendiert und dann erneut vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten, der sich aus einer angereicherten Hexan-Lösung durch langsames Einengen auskristallisieren lässt.



Formel: $C_{28}H_{42}N_2O_2Si$.

Molmasse: 466.73 g/mol.

Ausbeute: 204 mg (0.4 mmol, 87 %).

1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 0.06 (br, 6H, $Si(CH_3)_2$), 1.25 (m, 2H, $\beta-CH_2$), 1.36 (m, 2H, $\beta-CH_2$), 1.99 (m, 2H, $\alpha-CH_2$), 2.09 (s, 6H, $PhC_{para}-CH_3$), 2.23 (s, 12H, $PhC_{ortho}-CH_3$), 2.27 - 2.37 (m, 4H, $R_2CH-N + \alpha-CH_2$), 3.75 (m, 2H, O-N- CH_2 -Ph), 4.21 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 13.1$ Hz, O-N- CH_2 -Ph), 6.83 (s, 4H, $PhC_{meta}-H$).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.2 ($Si-CH_3$), 20.8 ($PhC_{ortho}-CH_3$), 21.1 ($PhC-CH_3$), 24.4 ($\beta-CH_2$), 30.0 ($\alpha-CH_2$), 72.8 (O-N- CH_2 -Ph), 77.0 ($R_2CH-N-OH$), 128.3 ($PhC_{ipso}-CH_2-N$), 129.6 ($PhC_{meta}-H$), 138.0/138.1 ($PhC-CH_3$).

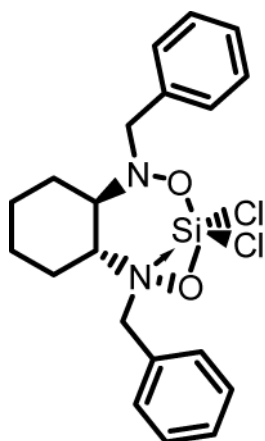
ESI-MS: m/z [Fragment] = 467 [$M+H$] $^+$.

(1R,7R)-2,6-Dibenzyl-4,4-dichloro-2,6-diaza-3,5-dioxa-4-sila-bicyclo-
[5.4.0]undecan (21a)

Das Bishydroxylamin **4a** (653 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) wird eingewogen und in Diethylether (50 mL) suspendiert. Es wird auf -78 °C abgekühlt und vorsichtig Methyllithium (2.50 mL, 1.6 M in Diethylether, 4.0 mmol, 2.0 Äq.) zugetropft. Nach 1 h wird auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde weitergerührt.

Die leicht trübe Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit einem Überschuss Siliciumtetrachlorid (0.48 mL, 4.2 mmol, 2.1 Äq.) versetzt. Es entsteht eine hellgelbe Lösung die nach einstündigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt wird.

Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Hexan (40 mL) aufgenommen und erneut filtriert. Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum liefern das Silan **21a** als weißen Feststoff, der sich aus einer angereicherten Hexan-Lösung in der der Kälte auskristallisieren lässt.



Formel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{SiCl}_2$.
Molmasse:	423.41 g/mol.
Ausbeute:	756 mg (1.8 mmol, 89 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.12 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.63 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.77 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.08 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.88 - 3.22 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 3.93 - 4.55 (m, 4H, $\text{SiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 7.25 - 7.55 (m, 10H, $\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H} + \text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H} + \text{Ph}_{\text{para}}\text{C-H}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 600 MHz, 193 K):

δ [ppm] = 0.16 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.56 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.73 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.04 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.81 (m, 1H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 3.04 (m, 1H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 3.81 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.6\text{ Hz}$, $\text{SiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.01 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.6\text{ Hz}$, $\text{SiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.26 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.1\text{ Hz}$, $\text{SiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.54 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.1\text{ Hz}$, $\text{SiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 7.28 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1\text{ Hz}$, PhC-H), 7.37 (m, 3H, PhC-H), 7.43 (m, 4H, PhC-H), 7.54 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5\text{ Hz}$, PhC-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 298 K):

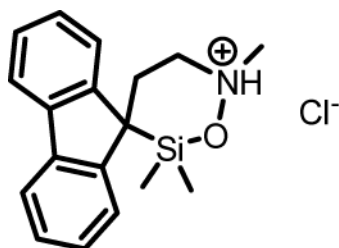
δ [ppm] = 24.5 ($\beta\text{-CH}_2$), 25.3 ($\alpha\text{-CH}_2$), 58.4/58.8 (Si O-N- CH_2), 65.7 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 69.3 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 127.3 (PhC-H), 128.4 (PhC-H), 129.5 (PhC-H), 133.6 (PhC_{ipso}), 137.5 (PhC_{ipso}).

^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 99 MHz, 298 K): δ [ppm] = -89.3.

2',6',6'-Trimethylspiro(fluoren-9,5'-[1,2,6]oxazasilinan-Hydrochlorid (22)

Das Hydroxylamin **17** (239 mg, 1 mmol, 1.0 Äq.) wird in THF (20 mL) aufgenommen. Die gelbe Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wird *n*-Butyllithium (1.30 mL, 2M in Hexan, 2 mmol, 2.0 Äq) zugetropft. Die nun rote Lösung wird eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Es wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und Dichlordimethylsilan (0.12 mL, 1 mmol, 1.0 Äq.) zugetropft. Es wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Beim Erwärmen vollzieht sich ein rascher Farbwechsel von Rot nach Gelb.

Das Lösungsmittel wird entfernt. Der Rückstand wird dann mit Pentan (20 mL) suspendiert, erneut vom Lösungsmittel befreit und anschließend mit Pentan (20 mL) extrahiert. Die gelbe Lösung wird eingengt und das Produkt in der Kälte ausgefällt. Man erhält das Produkt **22** als orangefarbenen Feststoff.



Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NOSiCl}$.

Molmasse: 331.91 g/mol.

Ausbeute: 242 mg (0.7 mmol, 73 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = -0.12 (br, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 (br, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.19 (br, 2H, N- CH_2), 2.67 (s, 3H, N- CH_3), 7.24 (m, 4H, FluorenC-H), 7.55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, FluorenC1-H/FluorenC8-H), 7.62 (m, 2H, FluorenC-H), 7.67 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, FluorenC8-H/FluorenC1-H), 7.72 (m, 2H, FluorenC-H).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , 99 MHz, 298 K): δ [ppm] = 27.5.

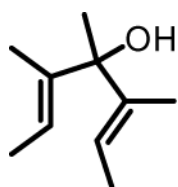
ESI-MS: m/z [Fragment] = 296 [$\text{M}-(\text{Cl}^-)$].

4. Metallorganische Vorstufen

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (**23**)

Nach einer Vorschrift aus der Literatur¹⁵⁵ werden in einem Kolben Lithium-Granalien (5.80 g, 836.0 mmol) in Diethylether (160 mL) vorgelegt. Über 30 min wird frisch kondensiertes 2-Brom-2-buten (9.0 mL, 88.0 mmol) zugetropft. Die Suspension trübt sich hierbei und siedet zum Rückfluss. Über eine weitere Stunde wird 2-Brom-2-buten (32.4 mL, 320 mmol) gelöst in frisch destilliertem Ethylacetat (18.4 mL, 184 mmol) zugetropft, wobei die Suspension erneut zu sieden beginnt und eine grüne Farbe annimmt. Anschließend wird weiteres Ethylacetat (3.0 mL, 30 mmol) zugetropft und gewartet bis der Rückfluss versiegt.

Die Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend unter Wasserbadkühlung mit einer gesättigten NH_4Cl -Lösung (120 mL) versetzt. Es entsteht ein orangefarbenes Gemisch, welches mit Wasser (50 mL) verdünnt wird. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer auf ca. 30 mL eingengt. Der erhaltene Alkohol wird direkt weiter umgesetzt.

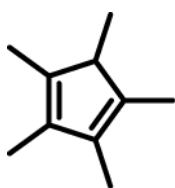


Formel: $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}$.

Molmasse: 253.34 g/mol.

Die Lösung des Alkohols wird zu *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (4.0 g, 20.7 mmol) gelöst in Diethylether (50 mL) so langsam zugetropft, dass ein gelinder Rückfluss entsteht. Die Suspension wird für 1 h gerührt und mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung (120 mL) versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3x 40 mL) extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer auf ca. 40 mL eingengt. Durch eine fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonnen (10 Torr, 56 – 60 °C) wird das Cyclopentadien **23** als eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit erhalten.



Formel: $C_{10}H_{16}$.
 Molmasse: 136.23 g/mol.
 Ausbeute: 18.03 g (132.0, 65 %, Lit.: 73 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.06 (d, 3H, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz, CH-CH₃), 1.81 (s, 6H, α -CH₃), 1.86 (s, 6H, β -CH₃), 2.53 (q, 1H, $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz, CH-CH₃).

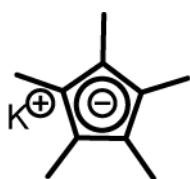
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 14.1 (CH₃), 51.5 (CH) 134.1 (α -C), 137.7 (β -C).

Kalium-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienid (24)

Die Synthese des Kalium-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienid (**24**) erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.¹⁵⁶ Es wird dazu in einem Kolben Kaliumhydrid (5.21 g, 130.0 mmol, 1.0 Äq.) in THF (90 mL) suspendiert und auf -30 °C abgekühlt. Dann wird das Cyclopentadien **23** (17.67 g, 130.0 mmol, 1.0 Äq.) langsam zugetropft. Das Kühlbad wird entfernt und die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt.

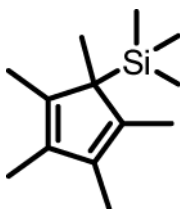
Das Ölbad wird entfernt. Bei Raumtemperatur wird *n*-Hexan (50 mL) zugegeben und über Nacht gerührt. Es bildet sich ein dunkelbrauner Überstand über einem gelben Feststoff. Der Feststoff wird über eine Umkehrfritte abfiltriert und mit *n*-Hexan (4 x 50 mL) gründlich gewaschen. Trocknen des Feststoffes im Hochvakuum liefert das Produkt als feines, leicht gelbes Pulver.



Formel: $C_{10}H_{15}K$.
 Molmasse: 174.32 g/mol.
 Ausbeute: 20.30 g (116.5 mmol, 90 %, Lit.: 89 %).

1-Trimethylsilyl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopenta-2,4-dien (25)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift¹⁵⁷ wird in einen Kolben Kaliumpentamethylcyclopentadienid (**24**) (17.43 g, 100.0 mmol, 1.0 Äq.) in THF (160 mL) suspendiert. Zu der braunen Suspension wird unter Eisbadkühlung tropfenweise Trimethylsilylchlorid (14.1 mL, 110 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben. Die Farbe ändert sich zu hellgelb. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird vom Lösemittel befreit und das Silan **25** als klare, leicht gelbe Flüssigkeit erhalten.



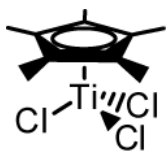
Formel: $C_{13}H_{24}Si$.
 Molmasse: 208.42 g/mol.
 Ausbeute: 14.29 g (68.6 mmol, 69 %, Lit.: 97%).

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K): δ [ppm] = -0.13 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.83 (s, 15H, C_5-CH_3).

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-titantrichlorid (26)

Die Synthese des 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-titantrichlorids (**26**) erfolgt nach einer Vorschrift aus der Literatur.¹⁵⁷ In einem Kolben wird Titantrichlorid (4.8 mL, 43.0 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (100 mL) gelöst. Unter Wasserbadkühlung wird eine Lösung des Trimethylsilylcyclopentadiens **25** (9.85 g, 47.3 mmol, 1.1 Äq.) in Toluol (20 mL) zugetropft. Die

Farbe ändert sich dabei von Hellrot nach Dunkelrot. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösemittel entfernt. Es wird ein roter Feststoff erhalten. Dieser wird mit *n*-Pentan gewaschen (2 x 20 mL) und anschließend im Hochvakuum getrocknet.



Formel: $C_{10}H_{15}TiCl_3$.

Molmasse: 289.45 g/mol.

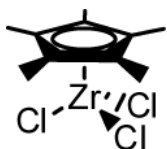
Ausbeute: 11.70 g (40.4 mmol, 94 %, Lit.: 99 %).

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): δ [ppm] = 1.92 (s, 15H, CH_3).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 298 K): δ [ppm] = 13.8 (CH_3), 137.3 (C_5-CH_3).

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-zirkoniumtrichlorid (27)

Die Synthese des 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-zirkoniumtrichlorids (**27**) erfolgt in Anlehnung an die Literatur.¹⁵⁷ Zirkoniumtetrachlorid (14.51 g, 62.3 mmol, 1.0 Äq.) wird in Hexan (100 mL) suspendiert. Es wird Trimethylsilylcyclopentadien **25** (14.29 g, 68.6 mmol, 1.1 Äq.) zuge tropft und anschließend das Reaktionsgemisch für 5 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird über Nacht gerührt und anschließend über eine Umkehrfritte filtriert. Der Feststoff wird mit Hexan (4 x 30 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wird das Produkt als senffarbener Feststoff erhalten.



Formel: $C_{10}H_{15}ZrCl_3$.

Molmasse: 332.81 g/mol.

Ausbeute: 15.72 g (47.2 mmol, 76 %, Lit.: 98%).

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): δ [ppm] = 1.93 (s, 15H, CH_3).

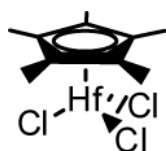
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K): δ [ppm] = 2.19 (s, 15H, CH_3).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 298 K): δ [ppm] = 13.1 (CH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K): δ [ppm] = 13.4 (CH_3), 131.0 ($\text{C}_5\text{-CH}_3$).

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-hafniumtrichlorid (28)

Die Synthese des 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-hafniumtrichlorids (**28**) erfolgt in Anlehnung an die Literatur und analog der Zirkoniumverbindung **27**.¹⁵⁷ Es wird Hafniumtetrachlorid (2.35 g, 7.3 mmol, 1.0 Äq.) in Hexan (250 mL) suspendiert und mit Trimethylsilylcyclopentadien **25** (1.53 g, 7.3 mmol, 1.0 Äq.) umgesetzt. Das Produkt wird lilafarbenes Pulver erhalten.



Formel: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{HfCl}_3$.

Molmasse: 420.08 g/mol.

Ausbeute: 2.42 g (5.8 mmol, 79 %, Lit.: 99 %).

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): δ [ppm] = 1.88 (s, 15H, CH_3).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 298 K): δ [ppm] = 11.8 (CH_3), 126.6 ($\text{C}_5\text{-CH}_3$).

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-tantal-tetrachlorid (29)

Die Synthese des 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-tantal-tetrachlorids (**29**) erfolgt in Anlehnung an die Literatur.¹⁵⁶ Es wird Tantalpentachlorid (5.76 g, 15.8 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (40 mL) gelöst und die Lösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Trimethylsilylcyclopentadien **25** (3.30 g, 15.8 mmol, 1.0 Äq.) wird in Toluol (10 mL) gelöst und langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur gebracht. Der ausgefallene Feststoff wird anschließend über eine Umkehrfritte filtriert, mit Hexan (2 x 10 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wird das Produkt als feines, gelbes Pulver erhalten.



Formel: $C_{10}H_{15}TaCl_4$.

Molmasse: 457.99 g/mol.

Ausbeute: 5.58 g (12.2 mmol, 77 %, Lit.: 80 %).

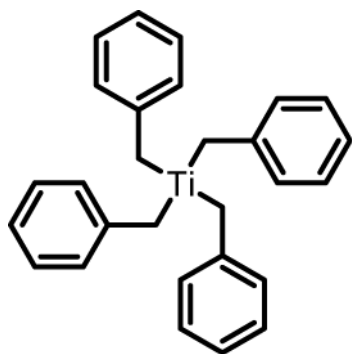
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K): δ [ppm] = 2.73 (s, 15H, CH_3).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K): δ [ppm] = 14.4 (CH_3), 130.1 (C_5-CH_3).

Tetrabenzyltitan (30)

Tetrabenzyltitan wird in Anlehnung an eine Vorschrift aus der Literatur erhalten.¹⁵⁸ Es werden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter Magnesium-Späne (5.10 g, 210.0 mol, 1.1 Äq.) vorgelegt, mit Diethylether (50 mL) versetzt und durch Zugabe von Iod angeätzt. Benzylbromid (23.8 mL, 200 mmol, 1.0 Äq) wird in Diethylether (100 mL) gelöst und so langsam zugetropft, dass die Lösung gelinde siedet. Nach Beenden der Zugabe wird für 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt.

Es wird mit Hilfe eines Natriumchlorid/Eisbades auf -20 °C abgekühlt und über 1 h Titantetrachlorid (4.9 g, 45.0 mmol, 0.2 Äq.) gelöst in Hexan (80 mL) unter Lichtausschluss zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird unter Lichtausschluss für weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Gemisch wird anschließend auf 0 °C erwärmt und über eine Umkehrfritte filtriert. Der Filtrückstand wird mit Diethylether (2 x 50 mL) gewaschen. Das rote Filtrat wird eingengt (ca. 120 mL) und über Nacht bei -35 °C gelagert. Der erhaltene feinkristalline Feststoff wird kalt abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und im Glove Box Kühlschranks in einem Braunglasfläschchen gelagert. Durch Einengen der Mutterlauge kann weiteres Produkt isoliert werden. Man erhält das Tetrabenzyltitan als roten Feststoff.

Formel: $C_{28}H_{28}Ti$.

Molmasse: 412.39 g/mol.

Ausbeute: 6.34 g (15.4 mmol, 34 %, Lit.: 40 %).

 1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 2.85 (s, 8H, $-CH_2-Ph$), 6.69 (d, 8H, $^3J_{H-H} = 7.2$ Hz, $Ph_{ortho}C-H$), 7.06 – 7.24 (m, 12H, $Ph_{para}C-H + Ph_{meta}C-H$).

 ^{13}C NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 298 K):

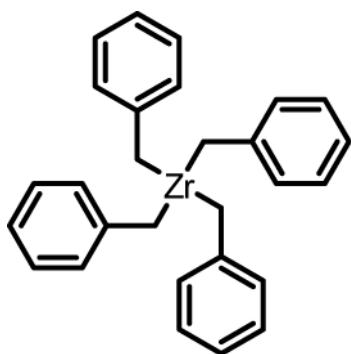
δ [ppm] = 38.2 ($-CH_2-Ph$), 126.2 ($Ph_{para}C-H$), 128.7 ($Ph_{meta}C-H$), 129.6 ($Ph_{ortho}C-H$), 142.0 ($Ph_{ipso}C-CH_2$).

Tetrabenzylzirkonium (31)

Tetrabenzylzirkonium wird in Anlehnung an eine Vorschrift aus der Literatur erhalten.¹⁵⁹ In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden dazu Magnesium-Späne (5.17 g, 212.8 mol, 1.1 Äq.) vorgelegt, mit Diethylether (30 mL) versetzt und durch Zugabe von Iod angeätzt. Benzylbromid (23.8 mL, 200 mmol, 1.0 Äq.) wird in Diethylether (120 mL) gelöst und so langsam zugetropft, dass die Lösung gelinde siedet. Nach Beenden der Zugabe wird für 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt.

Es wird auf -90 °C abgekühlt und portionsweise und langsam (über 1.5 h) Zirkoniumtetrachlorid (10.50 g, 45.0 mmol, 0.2 Äq.) unter Lichtausschluss zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird für weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt, dann auf -20 °C erwärmt und für weitere 3 h unter Lichtausschluss gerührt. Das Gemisch wird anschließend auf 0 °C erwärmt und das Lösungsmittel vorsichtig in eine vorgeschaltete Kühlfalle kondensiert.

Der Rückstand wird mit Hexan (4 x 100 mL) extrahiert. Die erhaltene gelbe Lösung wird eingeeengt und über Nacht bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und im Glove Box Kühlschrank in einem Braunglasfläschchen gelagert. Durch Einengen der Mutterlauge kann weiteres Produkt isoliert werden. Man erhält das Tetrabenzylzirkonium als voluminösen, gelben Feststoff.



Formel: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Zr}$.

Molmasse: 455.75 g/mol.

Ausbeute: 3.31 g (7.0 mmol, 16 %, Lit.: 30 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 2.74 (s, 8H, $-\text{CH}_2\text{-Ph}$), 7.00 (d, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1\text{ Hz}$, $\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}$), 7.07 (t, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1\text{ Hz}$, $\text{Ph}_{\text{para}}\text{C-H}$), 7.14 (t, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1\text{ Hz}$, $\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 38.2 ($-\text{CH}_2\text{-Ph}$), 126.2 ($\text{Ph}_{\text{para}}\text{C-H}$), 128.4 ($\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H}$), 128.6 ($\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}$), 142.9 ($\text{Ph}_{\text{ipso}}\text{C-CH}_2$).

5. Koordinationsverbindungen des Titans

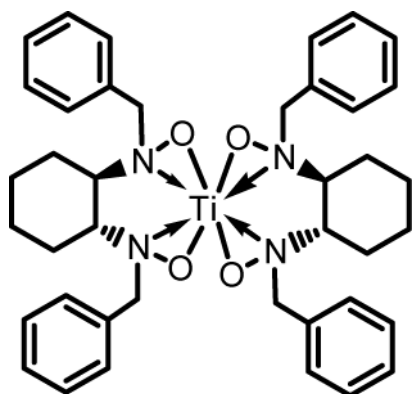
Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) zur Umsetzung von 1,2-Cyclohexan-Bishydroxylaminen mit Tetrakis(dimethylamido)titan:

Das Bishydroxylamin (1.0 mmol, 1.0 Äq.) wird in der Glove Box in ein Schlenkrohr eingewogen und in Toluol (20 mL) aufgenommen. Es wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und Tetrakis(dimethylamido)titan (0.24 mL, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) gelöst in wenig Hexan (2 – 3 mL) mit einer Spritze tropfenweise zugegeben.

Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur gebracht. Die Lösung wird dann im Ölbad für 4 h bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel in eine vorgeschaltete Kühlfalle kondensiert. Der erhaltene, zumeist eher zähe Feststoff wird mit Hexan (10 mL) versetzt, unter Verwendung eines Ultraschallbades suspendiert und für 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und die Prozedur gegebenenfalls wiederholt. Das Produkt wird als hellgelb bis orangefarbenes Pulver erhalten.

Umsetzung mit racemischem Bishydroxylamin **4a**: $\text{Ti}[\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}]_2$ (**32a**)

Das Racemat des Bishydroxylamin **4a** (326 mg, 1.0 mmol) wird nach der AAV mit dem Titanamid zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird als beigefarbenes Pulver erhalten und durch langsames Kondensieren von Hexan auf eine angereicherte Toluol-Lösung kristallisiert.



Formel: $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ti}$.

Molmasse: 696.70 g/mol.

Ausbeute: 311 mg (0.5 mmol, 89 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 0.67 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.28 (m, 8H, $\alpha\text{-CH}_2 + \beta\text{-CH}_2$), 2.03 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.12 (m, 4H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 4.46 (d, 4H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.9$ Hz, $\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.92 (d, 4H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.9$ Hz, $\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 7.11 (t, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $\text{PhC}_{\text{para}}\text{-H}$), 7.20 (t, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $\text{PhC}_{\text{meta}}\text{-H}$), 7.85 (d, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $\text{PhC}_{\text{ortho}}\text{-H}$).

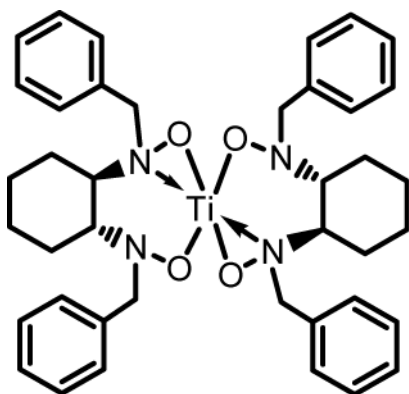
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 25.3 ($\beta\text{-CH}_2$), 26.5 ($\alpha\text{-CH}_2$), 61.1 (TiO-N-CH_2), 62.7 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 127.8 ($\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}$), 128.6 ($\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H}$), 130.5 ($\text{Ph}_{\text{para}}\text{C-H}$), 136.1 ($\text{Ph}_{\text{ipso}}\text{C}$).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 697 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

Umsetzung mit Bishydroxylamin 4a: $\text{Ti}[\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}]_2$ (**32b**)

Das Bishydroxylamin **4a** (326 mg, 1.0 mmol) wird nach der AAV mit dem Titanamid zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird als beigefarbenes Pulver erhalten.



Formel: $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ti}$.

Molmasse: 696.70 g/mol.

Ausbeute: 324 mg (0.5 mmol, 93 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 0.82 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.31 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.45 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.98 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.12 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.02 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 3.54 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 4.28 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.5$ Hz, $\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.58 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.5$ Hz, $\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.64 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 15.3$ Hz, $\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.79 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 15.3$ Hz, $\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 7.21 – 7.25 (m, 4H, PhC-H), 7.26 - 7.32 (m, 8H, PhC-H), 7.62 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, $\text{PhC}_{\text{ortho}}\text{-H}$), 7.73 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $\text{PhC}_{\text{ortho}}\text{-H}$).

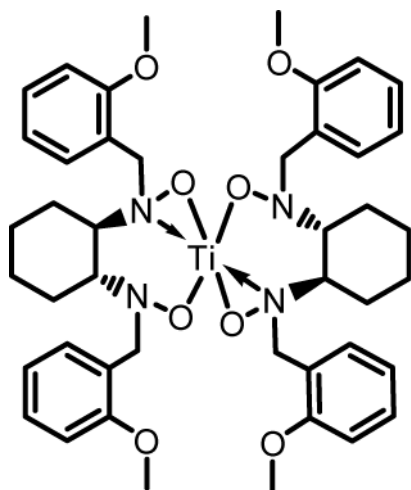
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 25.0 ($\beta\text{-CH}_2$), 25.3 ($\beta\text{-CH}_2$), 26.1 ($\alpha\text{-CH}_2$), 29.3 ($\alpha\text{-CH}_2$), 60.3 ($\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 61.9 ($\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 62.0 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 77.4 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 127.0 (PhC-H), 127.7 (PhC-H), 128.5 (PhC-H), 128.6 (PhC-H), 129.8 (PhC-H), 134.8 (PhC_{ipso}), 137.8 (PhC_{ipso}).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 697 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

Umsetzung mit Bishydroxylamin 4b: $\text{Ti}[\text{O}_4\text{N}_2\text{C}_{24}\text{H}_{28}]_2$ (33)

Das Bishydroxylamin **4b** (386 mg, 1.0 mmol) wird nach der AAV mit dem Titanamid zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird als hellgelbes Pulver erhalten und durch langsames Abkühlen einer gesättigten Toluol-Lösung kristallisiert.



Formel: $C_{44}H_{56}N_4O_8Ti$.

Molmasse: 816.80 g/mol.

Ausbeute: 392 mg (0.5 mmol, 96 %).

1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 0.57 (m, 4H, β - CH_2), 1.02 (m, 4H, α - CH_2), 1.23 (m, 4H, β - CH_2), 2.15 (m, 4H, α - CH_2), 3.20 (s, 6H, PhC2-O- CH_3), 3.27 (s, 6H, PhC2-O- CH_3), 3.40 (m, 2H, CH-N- CH_2 -Ph), 3.79 (m, 2H, CH-N- CH_2 -Ph), 4.80 (d, 2H, $^2J_{H-H}$ = 14.1 Hz, O-N- CH_2 -Ph), 4.91 (d, 2H, $^2J_{H-H}$ = 16.4 Hz, O-N- CH_2 -Ph), 5.24 (d, 2H, $^2J_{H-H}$ = 14.1 Hz, O-N- CH_2 -Ph), 5.48 (d, 2H, $^2J_{H-H}$ = 16.4 Hz, O-N- CH_2 -Ph), 6.51 (t, 4H, $^3J_{H-H}$ = 8.4 Hz, PhC-H), 6.91 (t, 4H, $^3J_{H-H}$ = 7.4 Hz, PhC5-H), 7.04 (m, 4H, PhC-H), 8.80 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 7.4 Hz, PhC6-H), 8.95 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 7.4 Hz, PhC6-H).

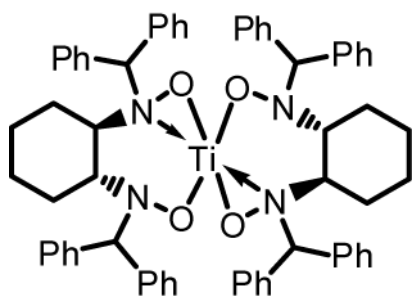
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 25.5 (β - CH_2), 25.7 (α - CH_2), 52.5 (N- CH_2 -Ph), 54.8 (O- CH_3), 55.9 (N- CH_2 -Ph), 56.0 (O- CH_3), 63.3 (R_2CH -N), 77.1 (R_2CH -N), 110.1 (PhC3-H), 110.5 (PhC3-H), 113.2 (PhC1- $ipso$), 120.9 (PhC5-H), 121.4 (PhC5-H), 124.7 (PhC1- $ipso$), 127.5 (PhC4-H), 130.4 (PhC4-H), 133.1 (PhC6-H), 133.7 (PhC6-H), 156.2 (PhC2-O- CH_3), 156.9 (PhC2-O- CH_3).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 817 [$M+H$] $^+$.

Umsetzung mit racemischem Bishydroxylamin **4g**: $\text{Ti}[\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_{32}\text{H}_{32}]_2$ (**34**)

Das Racemat des Bishydroxylamins **4g** (478 mg, 1.0 mmol) wird nach der AAV mit dem Titanamid zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird als hellgelbes Pulver erhalten und durch langsames Kondensieren von Hexan auf eine angereicherte Toluol-Lösung kristallisiert.



Formel: $\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ti}$.

Molmasse: 1001.08 g/mol.

Ausbeute: 466 mg (0.5 mmol, 93 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 0.72 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.27 – 1.47 (m, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$ + $\beta\text{-CH}_2$), 2.54 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.04 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 3.40 (m, 2H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 5.07/5.63 (br, 2H, TiO-N-CH(-Ph)_2), 6.69 (br, 2H, TiO-N-CH(-Ph)_2), 6.94 – 7.58 (m, 40H, PhC-H).

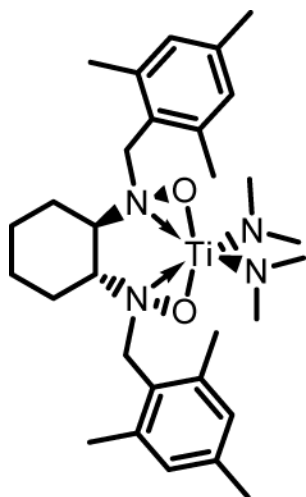
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 25.2 ($\beta\text{-CH}_2$), 25.5 ($\alpha\text{-CH}_2$), 44.6 ($\text{N-CH(-Ph)}_2/\text{R}_2\text{CH-N}$), 44.9 ($\text{R}_2\text{CH-N}/\text{N-CH(-Ph)}_2$), 73.5 ($\text{N-CH(-Ph)}_2/\text{R}_2\text{CH-N}$), 78.6 ($\text{R}_2\text{CH-N}/\text{N-CH(-Ph)}_2$), 126.2 (PhC-H), 126.7 (PhC-H), 126.8 (PhC-H), 127.3 (PhC-H), 127.4 (PhC-H), 127.9 (PhC-H), 128.4 (PhC-H), 128.5 (PhC-H), 128.6 (PhC-H), 128.9 (PhC-H), 129.3 (PhC-H), 129.5 (PhC-H), 131.7 (PhC-H), 132.8 (PhC-H), 132.9 (PhC-H), 135.8 (PhC_{ipso}), 136.1 (PhC_{ipso}), 136.2 (PhC_{ipso}), 137.9 (PhC_{ipso}).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 1001 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

Umsetzung mit Bishydroxylamin 4d: $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Ti}[\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_{26}\text{H}_{36}]$ (**35**)

Das Bishydroxylamin **4d** (410 mg, 1.0 mmol) wird nach der AAV mit dem Titanamid zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird als orangefarbener Feststoff erhalten und durch langsames Einengen einer angereicherten Hexan-Lösung kristallisiert.



Formel: $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ti}$.

Molmasse: 544.59 g/mol.

Ausbeute: 457 mg (0.8 mmol, 84 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.19 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.57 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.15 - 2.23 (m, 10H, $\text{PhC}_{\text{para}}\text{-CH}_3 + \alpha\text{-CH}_2$), 2.30 - 2.53 (m, 12H, $\text{PhC}_{\text{ortho}}\text{-CH}_3$), 2.69 (m, 1H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 2.76 (m, 1H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 3.10 (s, 6H, N-CH_3), 3.18 - 3.28 (m, 10H, $\text{N-CH}_2\text{-Ph} + \text{N-CH}_3$) 6.77 - 6.89 (s, 4H, $\text{PhC}_{\text{meta}}\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 20.3/20.7/20.9/21.3 (PhC-CH_3), 24.8 ($\beta\text{-CH}_2$), 25.3 ($\alpha\text{-CH}_2$), 38.7($\text{O-N-CH}_2\text{-Ph}$), 42.1/43.3/43.9/45.1 (N-CH_3), 77.4 ($\text{R}_2\text{CH-N-O}$), 128.8/128.9/129.0/129.1 (PhC-CH_3), 130.3 ($\text{PhC}_{\text{meta}}\text{-H}$), 138.2 ($\text{PhC}_{1\text{ipso}}$).

Elementaranalyse:

berechnet =	66.16 % C	8.88 % H	10.29 % N
gefunden =	54.28 % C	8.36 % H	9.72 % N

6. Monocyclopentadienyl-Komplexe

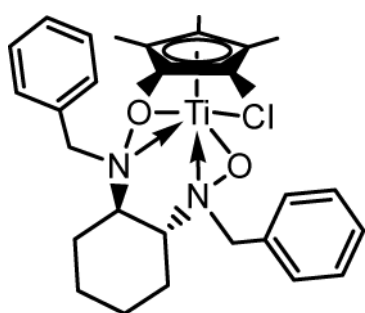
Umsetzung von Cp*TiCl₃ mit Bishydroxylamin 4a: Cp*Ti[N₂O₂C₂₀H₂₄]Cl (36)

Das Bishydroxylamin **4a** (326 mg, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) wird eingewogen und in THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit Methyllithium (1.3 mL, 1.6 M in Diethylether, 2.0 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Es wird für 1 h gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt.

Die rote Lösung wird dann vorsichtig zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von Cyclopentadienyl-Titanchlorid **23** (290 mg, 1 mmol, 1.0 Äq.) in THF (10 mL) getropft. Die dunkelrote Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt.

Das nun gelb-orangefarbene Reaktionsgemisch wird vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in einem Hexan/Toluol-Gemisch (20 mL/10 mL) aufgenommen und anschließend über Celite filtriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene, gelbe Schaum wird mit Pentan (10 mL) versetzt, unter Verwendung eines Ultraschallbades suspendiert und für 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und die Prozedur wiederholt.

Das Produkt wird als gelbes, voluminöses Pulver erhalten und durch langsames Einengen einer angereicherten Hexan-Lösung kristallisiert.



Formel: $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_2\text{TiCl}$.

Molmasse: 542.96 g/mol.

Ausbeute: 464 mg (0.9 mmol, 85 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.25 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.59 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.76 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.13 (s, 15H, $\text{Cp}(-\text{CH}_3)_5$), 2.26 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.32 (m, 1H, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 3.13 (td, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 11.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.4$ Hz, $\text{R}_2\text{CH-N}$), 4.04 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz, $\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.09 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 16.1$ Hz, $\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.13 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$ Hz, $\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.75 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 16.1$ Hz, $\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 7.05 (m, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $\text{Ph}_{\text{para}}\text{C-H}$), 7.12 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, $\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H}$), 7.25 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, $\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H}$), 7.49 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, $\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}$), 8.00 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, $\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 11.6 ($\text{Cp}(-\text{CH}_3)_5$), 24.0 ($\beta\text{-CH}_2$), 25.3 ($\beta\text{-CH}_2$), 26.1 ($\alpha\text{-CH}_2$), 30.4 ($\alpha\text{-CH}_2$), 58.5 ($\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 62.2 ($\text{TiO-N-CH}_2\text{-Ph}$), 70.3 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 72.7 ($\text{R}_2\text{CH-N}$), 123.2 ($\text{CpC}_5\text{-CH}_3$), 127.3 ($\text{Ph}_{\text{para}}\text{C-H}$), 128.4 ($\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H}/\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}$), 128.8 ($\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H}/\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}$), 129.5 ($\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}/\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H}$), 131.0 ($\text{Ph}_{\text{ortho}}\text{C-H}/\text{Ph}_{\text{meta}}\text{C-H}$), 134.8 ($\text{Ph}_{\text{ipso}}\text{C}$), 139.2 ($\text{Ph}_{\text{ipso}}\text{C}$).

ESI-MS: m/z [Fragment] = 543/545 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

Elementaranalyse:

berechnet =	66.36 % C	7.24 % H	5.16 % N
gefunden =	63.37 % C	7.48 % H	4.75 % N

Umsetzung von Cp^*ZrCl_3 mit Bishydroxylamin 4a: $\text{Cp}^*\text{Zr}[\text{N}_2\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}]\text{Cl}$ (**37**)

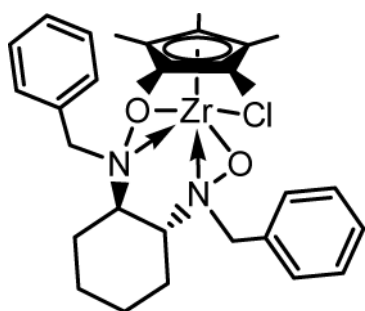
Das Bishydroxylamin **4a** (653 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) wird eingewogen und in THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wird auf -78°C abgekühlt und mit Methyllithium (2.5 mL, 1.6 M in Diethylether, 4.0 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Es wird für 1 h gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt.

Die Lösung wird dann vorsichtig zu einer auf -78°C gekühlte Lösung von Cyclopentadienyl-Zirkoniumchlorid **24** (666 mg, 2 mmol, 1.0 Äq.) in THF (15 mL) getropft. Die

6. Experimenteller Teil

Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in einem Hexan/Toluol-Gemisch (10 mL/15 mL) aufgenommen und anschließend über Celite filtriert.

Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene, beigefarbene Schaum wird mit Pentan (10 mL) versetzt, unter Verwendung eines Ultraschallbades suspendiert und für 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und die Prozedur wiederholt. Das Produkt wird als farbloses Pulver erhalten und durch langsames Einengen einer angereicherten Hexan-Lösung kristallisiert.



Formel: $C_{30}H_{39}N_2O_2ZrCl$.

Molmasse: 586.32 g/mol.

Ausbeute: 925 mg (1.6 mmol, 79 %).

1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 0.99 (m, 2H, β -CH₂), 1.16 (m, 2H, β -CH₂), 1.27 (m, 2H, α -CH₂), 1.74 (m, 2H, α -CH₂), 2.14 (s, 12H, Cp(-CH₃)₅), 2.31 (s, 3H, Cp(-CH₃)₅), 2.62 (td, 1H, $^3J_{H-H} = 11.1$ Hz, $^3J_{H-H} = 3.4$ Hz, R₂CH-N), 2.70 (td, 1H, $^3J_{H-H} = 11.1$ Hz, $^3J_{H-H} = 3.4$ Hz, R₂CH-N), 3.95 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 12.7$ Hz, ZrO-N-CH₂-Ph), 4.09 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 15.0$ Hz, ZrO-N-CH₂-Ph), 4.12 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 12.7$ Hz, ZrO-N-CH₂-Ph), 4.49 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 15.0$ Hz, ZrO-N-CH₂-Ph), 6.95 (m, 2H, Ph_{para}-C-H), 7.06 (m, 2H, Ph_{meta}-C-H), 7.24 (t, 2H, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, Ph_{meta}-C-H), 7.56 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 8.2$ Hz, Ph_{ortho}-C-H), 7.87 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 7.4$ Hz, Ph_{ortho}-C-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 11.0 (Cp(-CH₃)₅), 11.9 (Cp(-CH₃)₅), 23.9 (β -CH₂), 24.2 (β -CH₂), 25.5 (α -CH₂), 28.9 (α -CH₂), 59.1 (ZrO-N-CH₂-Ph), 61.9 (ZrO-N-CH₂-Ph), 68.8 (R₂CH-N), 73.0 (R₂CH-N), 120.3/123.2/125.7 (CpC₅-CH₃), 127.6 (PhC-H), 128.4 (PhC-H), 128.3 (PhC-H), 128.9 (PhC-H), 129.1 (PhC-H), 129.2 (PhC-H), 129.3 (PhC-H), 130.1 (PhC-H), 130.8 (PhC-H), 131.3 (PhC-H), 134.2 (PhC1_{ipso}), 137.3 (PhC1_{ipso}).

ESI-MS:

m/z [Fragment] = 585/587 [M+H]⁺, 586/588 [M+H]⁺, 587/589 [M+H]⁺ + weitere Isotope.

Elementaranalyse:

berechnet =	61.45 % C	6.70 % H	4.78 % N
gefunden =	54.02 % C	5.99 % H	4.58 % N

Umsetzung von Cp*TaCl₄ mit Bishydroxylamin S,S-4b:

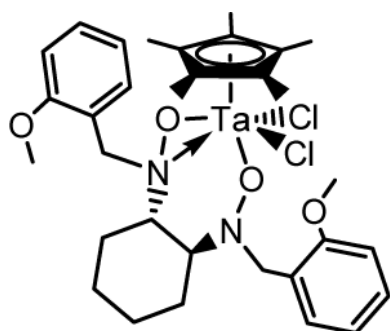
Cp*Ta[N₂O₄C₂₂H₂₈]Cl₂ (**38**)

Das 1*S*,2*S*-Enantiomer des Bishydroxylamin **4b** (344 mg, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) wird eingewogen und in Diethylether (25 mL) suspendiert. Es wird auf -78 °C abgekühlt und mit Methyllithium (1.1 mL, 1.6 M in Diethylether, 1.8 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Es wird über Nacht gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt.

Die Lösung wird dann vorsichtig zu einer auf -78 °C gekühlte Suspension von Cyclopentadienyl-Tantalchlorid **26** (408 mg, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) in THF (10 mL) getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt.

Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit Hexan (10 mL) und Toluol (15 mL) suspendiert. Man erhält eine gelbe Lösung über einem weißen, feinen Feststoff. Dieser wird über eine Umkehrfritte mit Celite abfiltriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch mehrmaliges Suspendieren in Pentan und Trocknen im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit.

Das Produkt wird als hellgelber, feiner Feststoff erhalten und kristallisiert durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in einem Gemisch aus Hexan und Toluol.



Formel: $C_{32}H_{43}N_2O_4TaCl_2$.

Molmasse: 771.55 g/mol.

Ausbeute: 511 mg (0.7 mmol, 78 %).

1H -NMR (C_6D_6 , 500 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 1.16 (m, 2H, β - CH_2), 1.35 (m, 2H, β - CH_2), 1.71 (m, 2H, α - CH_2), 1.83 (m, 2H, α - CH_2), 2.15 (s, 15H, Cp(- CH_3)₅), 2.39 (m, 1H, R_2CH -N- CH_2), 3.15 (m, 1H, R_2CH -N- CH_2), 3.20 (s, 3H, PhC2-O- CH_3), 3.31 (br, 3H, PhC2-O- CH_3), 4.45 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 14.4$ Hz, TaO-N- CH_2 -Ph), 4.62 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 14.4$ Hz, TaO-N- CH_2 -Ph), 5.52 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 14.1$ Hz, TaO-N- CH_2 -Ph), 5.75 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 14.1$ Hz, TaO-N- CH_2 -Ph), 6.46 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 8.1$ Hz, PhC3-H), 6.52 (m, 1H, PhC3-H), 7.08 - 7.12 (m, 3H, PhC4-H/PhC5-H), 7.30 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, PhC5-H/PhC4-H), 8.59 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 8.9$ Hz, PhC6-H), 9.27 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, PhC6-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz, 298 K):

δ [ppm] = 11.9 (CpC₅- CH_3), 25.5 (β - CH_2), 26.3 (β - CH_2), 27.3 (α - CH_2), 29.7 (α - CH_2), 53.0 (N- CH_2 -Ph), 53.9 (N- CH_2 -Ph), 55.0 (O- CH_3), 69.3 (R_2CH -N), 70.8 (O- CH_3 / R_2CH -N), 70.9 (R_2CH -N/O- CH_3), 110.1 (PhC3-H), 110.2 (PhC3-H), 121.4 (PhC5-H), 121.9 (PhC5-H), 124.3 (PhC1_{ipso}), 125.1 (CpC₅- CH_3), 127.0 (PhC1_{ipso}), 127.7 (PhC6-H), 128.6 (PhC6-H), 131.9 (PhC4-H), 132.8 (PhC4-H), 156.2 (PhC2-O- CH_3), 157.0 (PhC2-O- CH_3).

Elementaranalyse:

berechnet =	49.81 % C	5.62 % H	3.62 % N
gefunden =	49.44 % C	5.96 % H	3.45 % N

7. Dank

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. N. W. Mitzel, möchte ich herzlich danken für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit dieses interessante Thema unter Gewährung größtmöglicher wissenschaftlicher Freiheiten bearbeiten zu dürfen. Ich danke für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die Unterstützung und die geduldige Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Berthold Hoge danke ich für die Begutachtung meiner Arbeit als Zweitprüfer.

Ich danke allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Mitzels für die freundschaftliche Atmosphäre innerhalb der Gruppe. Danke für die wissenschaftliche Hilfe und für die vielen Erlebnisse und Ausflüge. Danke an Matze, Daniel, Eugen, Jan, Christian, Benni, Tata, Bojer, Anja, Ina, Jasmin, Ulf, Alex, Benedikt, Raphael, Ulle, Andreas, Beate, Georg, Roswitha, Verena, Britta, Anne, Daniel M. und Kinga. Einen besonderen Dank an Eugen und Jan für das Korrekturlesen der Arbeit.

Meinen Bachelorstudenten Nico, Martin und Bojan, meinen Forschungspraktikanten Barbara, Janek und Ann-Kathrin und den Auszubildenden Damaris, Lena und Christina danke ich für ihre engagierte Mitarbeit im Labor. Ihr habt euren Teil zu dieser Arbeit beigetragen.

Desweiteren danke ich:

Dr. Hans-Georg Stammer und Beate Neumann für alle Anstrengungen zur Durchführung von Röntgenstrukturanalysen und das Lösen der Kristallstrukturen.

Klaus-Peter Mester, Gerd Lipinski und Dr. Andreas Mix für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

Sandra Heitkamp für die Aufnahme der ESI-Massenspektren, Brigitte Michel für die CHN-Analysen und Verena für die GC/MS-Messungen.

Dem Chemikalienlager um Heike und Steffi, sowie der Mechanik- und der Elektronikwerkstatt für den kompetenten und freundlichen Service.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Svenja, die mich mit ihrer Lebensfreude und Aufmerksamkeit immer neu begeistert und motiviert. Vielen Dank, dass du immer für mich da bist. Danke für die gemeinsame Zeit, abwechslungsreiche Wochenenden, erlebnisreiche Urlaubstrips, entspannte Abende und die willkommene Ablenkung zwischendurch.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern für deren fortwährende Unterstützung und Geduld bedanken. Danke für alle Freiheiten und den zugleich nötigen Rückhalt. Das alles hat einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit.

8. Kristallographische Daten

Verbindung	1f	3a	14a	20a
Datensatz	ankl14	ankl11	ankl22	ankl03
Summenformel	C ₃₆ H ₃₀ N ₂	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂	C ₃₂ H ₃₆ N ₂ O ₄	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₂ Si
Molmasse [g mol ⁻¹]	490.62	322.40	512.63	382.57
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.30x0.28x0.10	0.30x0.12x0.08	0.30x0.26x0.10	0.28x0.09x0.06
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	tetragonal	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	9.9074(1)	5.4095(1)	9.4227(1)	8.9214(3)
b [Å]	11.3690(2)	17.1149(2)	9.4227(1)	9.5696(4)
c [Å]	22.7668(3)	18.6048(3)	31.2510(3)	13.9115(6)
α [°]	90	90	90	99.638(2)
β [°]	90	90	90	108.095(2)
γ [°]	90	90	90	102.341(2)
V [Å ³]	2564.39(6)	1722.49(5)	2774.69(5)	1067.33(7)
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.271	1.243	1.227	1.190
Z	4	4	4	2
μ [mm ⁻¹]	0.074	0.081	0.081	0.129
θ -Bereich [°]	3.23 - 30.00	3.23 - 27.50	3.32 - 27.46	3.07 - 27.45
Vollständigkeit	99.8	99.6	98.9	99.5
<i>hkl</i> -Bereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 32	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8 -40 ≤ <i>l</i> ≤ 40	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
gemessene Reflexe	42339	31876	30662	24406
unabhängige Reflexe	4171	2282	1919	4858
<i>R</i> _{int}	0.047	0.041	0.041	0.045
Daten/Restraints/Parameter	4171/0/343	2282/0/217	1919/0/176	4858/0/246
Goof on <i>F</i> ²	1.041	1.078	1.067	1.017
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]/ <i>wR</i> ²	0.0367/0.0937	0.0304/0.0739	0.0445/0.1279	0.0496/0.1196
<i>R</i> _{ind} (all data)/ <i>wR</i> ²	0.0429/0.0969	0.0337/0.0760	0.0484/0.1317	0.0662/0.1289
ρ_{fin} (max/min) [e Å ³]	0.257/-0.190	0.148/-0.247	0.279/-0.253	0.722/-0.322
Abs. Struktur Param.	-	-	-	-
Bemerkung	a)	a)	a)	-

a) Absolute Struktur nicht bestimmbar.

8. Kristallographische Daten

Verbindung	20d	21a	22	32a
Datensatz	ankl20	ankl06	ankl17	ankl01
Summenformel	C ₂₈ H ₄₂ N ₂ O ₂ Si	C ₂₀ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ Si	C ₂₄ H ₂₈ ClNOSi	C ₄₀ H ₄₈ N ₄ O ₄ Ti
Molmasse [g mol ⁻¹]	466.73	423.40	410.01	696.72
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Bruker KAPPA APEX II	Nonius KappaCCD
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.30x0.24x0.16	0.30x0.30x0.28	0.15x0.07x0.07	0.30x0.27x0.26
Kristallsystem	monoklin	trigonal	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 3 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ca2 ₁
<i>a</i> [Å]	13.6487(3)	12.1254(2)	12.453(1)	17.9452(4)
<i>b</i> [Å]	13.8225(4)	12.1254(2)	13.3981(12)	22.5946(4)
<i>c</i> [Å]	15.4754(4)	24.2608(4)	14.6548(13)	54.5982(11)
α [°]	90	90	104.256(4)	90
β [°]	110.4192(17)	90	106.526(4)	90
γ [°]	90	120	100.664(4)	90
<i>V</i> [Å ³]	2736.12(12)	3089.07(9)	2184.6(3)	22137.6(8)
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.133	1.366	1.247	1.254
<i>Z</i>	4	6	4	24
μ [mm ⁻¹]	0.111	0.391	0.244	0.277
θ -Bereich [°]	3.51 - 27.49	3.18 - 29.96	2.62 - 25.00	2.92 - 25.00
Vollständigkeit	99.6	99.7	99.8	97.6
<i>hkl</i> -Bereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -62 ≤ <i>l</i> ≤ 64
gemessene Reflexe	50462	49376	50614	105549
unabhängige Reflexe	12359	11956	7690	35740
<i>R</i> _{int}	0.060	0.059	0.0901	0.067
Daten/Restraints/Parameter	12359/1/611	11956/1/487	7690/0/511	35740/1/2532
Goof on <i>F</i> ²	1.019	1.042	0.860	1.006
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]/ <i>wR</i> ²	0.0398/0.0852	0.0326/0.0808	0.0360/0.0655	0.0633/0.1200
<i>R</i> _{ind} (all data)/ <i>wR</i> ²	0.0527/0.0910	0.0382/0.0839	0.0786/0.0731	0.1171/0.1402
ρ_{fin} (max/min) [e Å ³]	0.217/-0.248	0.361/-0.249	0.368/-0.278	0.319/-0.327
Abs. Struktur Param.	-0.02(7)	0.02(3)	-	0.52(2)
Bemerkung	-	-	-	a)

a) Pseudo-zentrosymmetrisch, Verfeinerung in *Pbca* führt zu schlechten R-Werten.

Verbindung	S,S-33	34	35	36
Datensatz	ankl08	ankl02	ankl18	ankl10
Summenformel	C ₄₄ H ₅₆ N ₄ O ₈ Ti	C ₆₄ H ₆₄ N ₄ O ₄ Ti	C ₃₀ H ₄₈ N ₄ O ₂ Ti	C ₃₀ H ₃₉ ClN ₂ O ₂ Ti
Molmasse [g mol ⁻¹]	816.83	1001.09	544.62	542.98
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.20x0.12x0.03	0.30x0.28x0.20	0.30x0.30x0.17	0.10x0.06x0.04
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.6795(3)	12.4384(1)	11.2896(4)	8.7389(4)
<i>b</i> [Å]	24.2880(8)	19.1485(2)	11.4190(3)	15.0127(8)
<i>c</i> [Å]	8.7052(3)	22.1373(2)	12.7869(3)	20.5641(6)
α [°]	90	90	94.429(2)	90
β [°]	90	99.8998(5)	112.1110(19)	90
γ [°]	90	90	101.9111(15)	90
<i>V</i> [Å ³]	2046.56(12)	5194.08(8)	1472.34(7)	2697.9(2)
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.326	1.280	1.228	1.337
<i>Z</i>	2	4	2	4
μ [mm ⁻¹]	0.268	0.219	0.323	0.447
θ -Bereich [°]	3.15 - 24.99	3.19 - 30.00	4.85 - 27.49	3.06 - 25.00
Vollständigkeit	98.8	99.8	98.7	98.3
<i>hkl</i> -Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
gemessene Reflexe	8574	79509	38713	14538
unabhängige Reflexe	3573	7565	6679	4659
<i>R</i> _{int}	0.041	0.038	0.049	0.071
Daten/Restraints/Parameter	3573/0/260	7565/0/330	6679/0/382	4659/0/330
Goof on <i>F</i> ²	1.076	1.049	1.217	1.017
<i>R</i> [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]/ <i>wR</i> ₂	0.0337/0.0757	0.0343/0.0871	0.0680/0.1545	0.0383/0.0756
<i>R</i> _{ind} (all data)/ <i>wR</i> ₂	0.0411/0.0799	0.0419/0.0914	0.0736/0.1572	0.0532/0.0810
ρ_{fin} (max/min) [e Å ³]	0.173/-0.250	0.416/-0.349	0.386/-0.432	0.215/-0.237
Abs. Struktur Param.	-0.01(3)	-	-	-0.03(3)
Bemerkung	-	-	a)	-

a) Fehlordnung des Cyclohexan-Systems (C(1) bis C(6)) auf zwei Positionen (49:51).

8. Kristallographische Daten

Verbindung	37	38	39
Datensatz	ankl07	ankl09	ankl21
Summenformel	C ₃₀ H ₃₉ ClN ₂ O ₂ Zr	C ₃₂ H ₄₃ Cl ₂ N ₂ O ₄ Ta	C ₆₂ H ₈₂ N ₄ O ₄ Pr ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	586.30	771.53	1407.44
Diffraktometer	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.20x0.12x0.08	0.30x0.16x0.08	0.20x0.18x0.10
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2
a [Å]	8.7462(2)	8.8001(7)	17.3875(1)
b [Å]	15.3644(5)	21.026(3)	17.3875(1)
c [Å]	20.5333(6)	17.253(2)	46.6668(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	92.736(10)	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2759.27(14)	3188.8(7)	14108.55(13)
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.411	1.607	1.323
Z	4	4	8
μ [mm ⁻¹]	0.525	3.653	1.414
θ -Bereich [°]	3.06 - 27.46	3.02 - 30.00	3.34 - 25.00
Vollständigkeit	99.7	99.8	99.1
hkl -Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -19 ≤ k ≤ 19 -26 ≤ l ≤ 26	-12 ≤ h ≤ 12 -29 ≤ k ≤ 29 -24 ≤ l ≤ 23	-20 ≤ h ≤ 20 -14 ≤ k ≤ 14 -55 ≤ l ≤ 55
gemessene Reflexe	38982	62667	137498
unabhängige Reflexe	6292	9291	12371
R_{int}	0.061	0.0495	0.062
Daten/Restraints/Parameter	6292/ 0/330	9291/12/432	12371/0/628
Goof on F^2	1.038	1.026	1.053
R [$I > 2\sigma(I)$]/ $wR2$	0.0313/0.0687	0.0262/0.0432	0.0282/0.0716
R_{ind} (all data)/ $wR2$	0.0372/0.0712	0.0469/0.0478	0.0311/0.0728
ρ_{fin} (max/min) [e Å ³]	0.410/-0.486	0.672/-0.679	0.727/-0.370
Abs. Struktur Param.	0.00(3)	-	0.025(9)
Bemerkung	-	a)	b)

a) Fehlordnung des Cyclohexan-Systems (C(1) bis C(6)) auf zwei Positionen (58:42).

b) Ein Toluol und ein Hexan entfernt, Fehlordnung einer Mesityl-Gruppe (C(17) bis C(26)) auf zwei Positionen (71:29).

9. Abkürzungsverzeichnis

Ant	9-Anthracenyl
Äq.	Stoffmengenäquivalent
Bn	Benzyl
<i>t</i> Bu	tertiär-Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid, Me ₂ N-CHO
DMSO	Dimethylsulfoxid, Me ₂ SO
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
exc.	<i>engl.</i> Überschuss
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
NMR	Kernresonanz (<i>engl.</i> Nuclear Magnetic Resonance)
Ph	Phenyl
R, R ¹ , R ² , R ³	Alkyl-Rest allgemein, soweit nicht vor Ort definiert
RT	Raumtemperatur
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidenyloxy
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl

10. Curriculum Vitae

PERSÖNLICHE DATEN

André Kleinheider

geb. am 05.07.1984 in
Georgsmarienhütte

AUSBILDUNG

- Jan. 2009 Beginn der Dissertation, Anorganische Chemie und
Strukturchemie, Universität Bielefeld
- Dez. 2008 Diplom, WWU Münster, Vertiefungsfach „Aufbau komplexer
Wirkstrukturen“, Gesamtnote: sehr gut
- Jun. 2008 - Dez. 2008 Diplomarbeit, Thema: „Metallkomplexe mit
donorfunktionalisierten Hydroxylamin-Liganden“
- Sept. 2005 Vordiplom, Gesamtnote: gut
- Okt. 2003 Aufnahme des Studiums der Chemie, WWU Münster
- 1994 – 2003 Hannah-Arendt-Gymnasium, Lengerich
Abitur, Gesamtnote: 1,9

BERUFLICHE PRAXIS

- Jan. 2009 - Jun. 2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Universität Bielefeld
- Mai 2008 – Nov. 2008 Studentische Hilfskraft, Universität Bielefeld

TAGUNGSBEITRÄGE

- Sept. 2011 5. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiterworkshop
Hauptgruppenelement-Chemie, Graz, Vortrag
- Sept./Okt. 2010 15. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Freiburg, Poster
- Sept. 2010 4. Deutsch-Österreichischer Mitarbeiterworkshop,
Hauptgruppenelement-Chemie, Blaubeuren, Vortrag
- März 2010 Interdisziplinäres Winterseminar, Engelberg, Vortrag

SPRACHKENNTNISSE

Englisch (fließend in Wort und Schrift)
Latinum

11. Literaturverzeichnis

¹ a) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108; b) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126; c) M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4850; d) Y. Gnas, F. Glorius, *Synthesis* **2006**, *12*, 1899; e) J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2004**, S. 1219ff und S. 1481ff.

² a) J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2004**, S. 1345ff und S. 1413ff; b) H.-J. Böhm, G. Klebe, H. Kubinyi, *Wirkstoffdesign*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2002**, S. 119ff.

³ Y. L. Bennani, S. Hanessian, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3161.

⁴ a) N. S. Venkataramanan, G. Kuppuraj, S. Rajagopal, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1249; b) J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Topics in Organomet. Chem.* **2004**, *6*, 123; c) L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85.

⁵ H. Wieland, O. Schlichtung, W. V. Langsdorf, *Z. Physiol. Chem.* **1926**, *161*, 74.

⁶ G. Swift, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 511.

⁷ J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Org. Syn. Coll. Vol. 10* **2004**, 96.

⁸ F. Galsbøl, P. Steenbøl, B. Søndergaard Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3605.

⁹ RÖMPP Online, Version 3.24, *Weinsäure*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**.

¹⁰ R. A. Smiley, *Phenylene- and Toluenediamines*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

¹¹ M. Brahm, *Polymerchemie Kompakt*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2009**, S. 116ff.

¹² E. L. Martin, *Org. Syn. Coll. Vol. 2* **1943**, 501.

- ¹³ T. A. Whitney, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4214.
- ¹⁴ R. A. Smiley, *Hexamethylenediamine*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- ¹⁵ P. Politzer, J. S. Murray, M. C. Concha, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 155.
- ¹⁶ A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, S. 702ff.
- ¹⁷ RÖMPP Online, Version 3.24, *ε-Caprolactam*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**.
- ¹⁸ RÖMPP Online, Version 3.24, *Hydroxylamin*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**.
- ¹⁹ C. L. Allen, B. N. Atkinson, J. M. J. Williams, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1412.
- ²⁰ C. A. Lobry van Troostenburg de Bruyn, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 967.
- ²¹ F. Seel, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1963**, *4*, 301.
- ²² Z. Rappoport, J. F. Liebman, *The chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2009**, S. 515ff.
- ²³ B. Kurzak, H. Kozłowski, E. Farkas, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *114*, 169.
- ²⁴ C. J. Marmion, D. Griffith, K. B. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3003.
- ²⁵ a) L. Jie, C. Bonaventura, J. Bonaventura, J. S. Stamler, *Nature* **1996**, *380*, 221; b) L. Jaenicke, *Chem. Unserer Zeit* **1996**, *30*, 154.
- ²⁶ a) J. Lehmann, *Pharm. Unserer Z.* **1998**, *27*, 52; b) H.-J. Duchstein, S. Riederer, C. Erbach, *Pharm. Unserer Z.* **1999**, *28*, 197.
- ²⁷ W. Lossen, *Ann. Chem.* **1872**, *161*, 347.
- ²⁸ S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815.
- ²⁹ B. Qu, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7117.
- ³⁰ K. Hisler, R. Tripoli, J. A. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6293.

-
- ³¹ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- ³² M. Ullrich, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2006**.
- ³³ a) Z. Rappoport, J. F. Liebman, *The chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2009**, S. 117ff; b) H.-J. Wroblowsky, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) Vol. 16A: Organische Stickstoff-Verbindungen I*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, S. 96ff.
- ³⁴ a) J. T. Lai, *Synthesis* **1984**, 124; b) A. J. Biloski, B. Ganem, *Synthesis* **1983**, 537; c) A. H. Beckett, R. T. Coutts, F. A. Ogunbana, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 4189; d) A. H. Beckett, K. Haya, G. R. Jones, P. H. Morgan, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1531.
- ³⁵ a) J. D. Fields, P. J. Kropp, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5937. b) M. Somei, T. Kawasaki, *Heterocycles* **1989**, *29*, 1251.
- ³⁶ a) J. S. Reddy, P. A. Jacobs, *Catalysis Letters* **1996**, *37*, 213; b) A. Heydari, S. Aslanzadeh, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1223.
- ³⁷ A. Kleinheider, *Diplomarbeit*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2008**.
- ³⁸ A. A. R. Sayigh, H. Ulrich, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3144.
- ³⁹ T. D. Lee, J. F. Keana, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3145.
- ⁴⁰ A. C. Cope, E. Ciganek, *Org. Syn. Coll. Vol. 4* **1963**, 612.
- ⁴¹ I. A. O'Neil, E. Cleator, D. J. Tapolczay, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 8247.
- ⁴² A. Albini, *Synthesis* **1993**, 263.
- ⁴³ a) A. R. Forrester, R. Ramasseual, *J. Chem. Soc., C* **1976**, 1638; b) J.F. Keana, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2418.
- ⁴⁴ F. Kopp, I. Sapountzis, P. Knochel, *Synlett* **2003**, *6*, 885.
- ⁴⁵ a) K. Majima, R. Takita, A. Okada, T. Ohshima, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15877; b) S. M. Rida, A. S. Issa, Y. A. Beltagy, *Pharmazie* **1978**, *33*, 711.

⁴⁶ a) L. Bauer, A. Shoeb, V. C. Agwada, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3153; b) A. A. R. Sayigh, H. Ulrich, M. Green, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2042.

⁴⁷ C. W. Belock, A. Cetin, N. V. Barone, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7114.

⁴⁸ Y. Kashman, S. Cherkez, *Synthesis* **1974**, 885.

⁴⁹ W. Kliegel, G. Zinner, R. Vollrath, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *736*, 173.

⁵⁰ a) H. Möhrle, M. Lappenberg, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1106; b) P. A. van Elburg, D. N. Reinhoud, S. Harkenna, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 63; c) K. Shishido, K. Hiroya, H. Komatsu, K. Fukumoto, T. Kametani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 904; d) P. H. Morgan, A. H. Beckett, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2595; e) E. Gössinger, *Monatsh. Chem.* **1982**, *113*, 339.

⁵¹ a) G. Zinner, B. Geister, *Arch. Pharm.* **1973**, *306*, 898; b) A. H. Beckett, R. T. Coutts, F. A. Ogunbona, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 4189.

⁵² a) P. Merino, S. Franco, F. L. Merchan, T. Tejero, *Synlett* **2000**, *4*, 442; b) R. M. Coates, S. J. Firsan, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5198; c) C. Schenk, M. L. Beekes, T. J. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1980**, *99*; c) E. Gossinger, B. Witkop, *Monatsh. Chem.* **1980**, *111*, 803.

⁵³ M. Lombardo, C. Trombini, *Synthesis* **2000**, *6*, 759.

⁵⁴ a) H. G. Aurich, O. Bubenheim, W. Kessler, K.-D. Mogendorf, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4997; b) F. Berree, Y. Malvaut, E. Marchand and G. More, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6072; c) M. C. Fournie-Zaluski, A. Coulaud, R. Bouboutou, P. Chaillet, J. Devin, G. Waksman, J. Costentin, B. P. Roques, *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 1158; d) H. G. Aurich, T. M. Schmidt and T. Schwerzel, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1086.

⁵⁵ a) D. S. C. Black, J. E. Doyle, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 2317; b) H. O. House, L. F. Lee, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 863.

⁵⁶ S.-I. Murahashi, Y. Imada, Y. Taniguchi, Y. Kodera, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2973.

⁵⁷ a) S. E. Denmark, J. I. Montgomery, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6211; b) P. H. H. Hermkens, J. H. Van Maarseveen, H. C. J. Ottenheijm, C. G. Kruse, H. W. Scheeren, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3998; c) W. R. Dolbier, G. E. Wicks, C. R. Burkholder, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2196; d) J. C. Anderson, H. A. Chapman, *Synthesis* **2006**, 3309.

- ⁵⁸ a) T. B. Patrick, J. A. Schield, D. G. Kirchner, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1758; b) R. J. Cummings, M. F. Grundon, A. C. Knipe, A. S. Wast, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1983**, *2*, 105.
- ⁵⁹ a) A. S. Kende, J. S. Mendoza, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1699; b) E. Dumez, R. Faure, J.-P. Dulcere, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2577; c) G. Durand, A. Polidori, J.-P. Salles, B. Pucci, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 859.
- ⁶⁰ a) P. C. Southwick, J. R. Stemniski, *Synthesis* **1982**, 599; b) D. J. Anderson, A. J. Taylor, *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, *23*, 1091.
- ⁶¹ K. Majima, R. Takita, A. Okada, T. Ohshima, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *125*, 15837.
- ⁶² a) R. W. Feenstra, E. H. M. Stokkingreef, R. J. F. Nivard, H. C. J. Ottenheijm, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5583; b) G. V. Shustov, M. K. Chandler, S. Wolfe, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 93; c) H. Schedel, W. Dmowski, K. Burger, *Synthesis* **2000**, 1681.
- ⁶³ a) R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2897; b) A. Ahmad, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 1819; c) B. T. Chao, S. Y. Seong, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, *9*, 322; d) G. W. Gribble, R. W. Leiby, M. M. Sheehan, *Synthesis* **1977**, 856; e) F. Hodosan, V. Ciurdaru, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 1997.
- ⁶⁴ F. Li, J. Cui, X. Qian, R. Zhang, Y. Xiao, *Chem. Commun.* **2005**, 1901.
- ⁶⁵ a) F. Benington, R. D. Morin, L. C. Clark, *J. Med. Chem.* **1965**, *8*, 1004; b) G. H. Rasmusson, G. F. Reynolds, N. G. Steinberg, E. Walton, G. F. Patel, T. Liang, M. A. Cascieri, A. H. Cheung, J. R. Brooks, C. Berman, *J. Med. Chem.* **1986**, *29*, 2298; c) M. Shimizu, K. Tsukamoto, T. Fujisawa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5193; d) K. Harada, S. Shiono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1040.
- ⁶⁶ a) M. Fujita, H. Oishi, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1986**, 837; b) M. Fujita, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5415.
- ⁶⁷ M. D. Wittmann, R. L. Halcomb, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 198.
- ⁶⁸ a) T. Polonski, A. Chimiak, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *28*, 2453; b) R. W. Feenstra, E. H. M. Stokkingreef, A. M. Reichwein, W. B. H. Lousberg, H. C. J. Ottenheijm, J. Kamphuis, W. H. J. Boesten, H. E. Schoemaker, E. M. Meijer, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1745; c) D. Thomas, D. H. Aue, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3855; d) G. Grundke, W. Keese, M. Rimpler, *Synthesis* **1987**, 1115.

- ⁶⁹ H. Tokuyama, T. Kuboyama, A. Akmano, T. Yamashita, T. Fukuyama, *Synthesis* **2000**, 9, 1299.
- ⁷⁰ I. Patel, N. A. Smith, S. N. G. Tyler, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, 13, 49.
- ⁷¹ a) G. Zinner, W. Kliegel, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2686; b) W. Kliegel, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1959.
- ⁷² E. Bamberger, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1900**, 33, 941.
- ⁷³ P. Bösing, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2008**.
- ⁷⁴ a) G. Ziner, O. Hantelmann, U. Dybowski, *Chemiker-Zeitung* **1973**, 97; b) H. Amt, W. Kliegel, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 117.
- ⁷⁵ a) J. L. Gagnon, T. R. Walters, W. W. Zajac Jr, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7612; b) V. I. Ovcharenko, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, I. V. Korobkov, P. Rey, *Rus. Chem. Bul.* **1999**, 48, 1519.
- ⁷⁶ a) S. Shimono, R. Tamura, N. Ikuma, T. Takimoto, N. Kawame, O. Tamada, N. Sakai, H. Matsuura, J. Yamauchi, *J. Org. Chem.* **2004**, 698, 475; b) A. Rajca, M. Pink, S. Mukherjee, S. Rajca, K. Das, *Tetrahedron* **2007**, 63, 10731.
- ⁷⁷ a) V. K. Khlestkin, D. G. Mazhukin, A. Y. Tikhonov, T. V. Rybalova, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, *Synthesis* **2000**, 5, 681; b) V. A. Reznikov, G. I. Roshchupkina, D. G. Mazhukin, P. A. Petrov, S. A. Popov, S. V. Fokin, G. V. Romanenko, T. V. Rybalova, Y. V. Gatilov, Y. G. Shvedenkov, I. G. Irtegova, L. A. Shundrin, V. I. Ovcharenko, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 749.
- ⁷⁸ W. Zhang, A. Basak, Y. Kosugi, Y. Hoshino, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4463.
- ⁷⁹ R. Wang, X.-H. Zhang, S. J. Chen, X. Yu, C.-S. Wang, D. B. Beach, Y.-D. Wu, Z.-L. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5204.
- ⁸⁰ K. Wieghardt, I. Tolksdorf, J. Weiss, W. Swiridoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 490, 182.
- ⁸¹ N. W. Mitzel, S. Parsons, A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc.* **1996**, 2089.
- ⁸² a) M. K. Mahanthappa, K. Huang, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Chem. Commun.* **2002**, 502; b) M. K. Mahanthappa, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2004**, 23, 836; c) M. K. Mahanthappa, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2004**, 23, 1405.

- ⁸³ B. M. Kraft, K.-W. Huang, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1589.
- ⁸⁴ a) D. Peri, J. S. Alexander, E. Y. Tshuva, A. Melman, *Dalton Trans.* **2006**, 4159; b) T. Hermon, E. Y. Tshuva, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5953.
- ⁸⁵ a) D. L. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 377; b) D. L. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 385; c) D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, D. G. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2389.
- ⁸⁶ a) K.-W. Huang, R. M. Waymouth, *Dalton Trans.* **2004**, 354; b) K.-W. Huang, J. H. Han, A. P. Cole, C. B. Musgrave, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3807; c) K.-W. Huang, J. H. Han, C. B. Musgrave, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2006**, *25*, 3317.
- ⁸⁷ a) A. P. Dove, X. Xie, R. M. Waymouth, *Chem. Commun.* **2005**, 2152; b) A. P. Dove, E. T. Kiesewetter, X. Ottenwaelder, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2009**, *28*, 405.
- ⁸⁸ S. A. Cummings, R. Radford, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2006**, *25*, 839.
- ⁸⁹ G. Erker, M. G. Humphrey, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 163.
- ⁹⁰ K. M. Doxsee, J. J. J. Juliette, T. J. R. Weakley, K. Zientara, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 305.
- ⁹¹ M. Nakamoto, T. D. Tilley, *Organometallics* **2001**, *20*, 5515.
- ⁹² A. Willner, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2009**.
- ⁹³ A. Willner, J. Niemeyer, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2009**, 4473.
- ⁹⁴ a) E. Bayer, E. Koch, G. Anderegg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 545; b) T. Hubregtse, E. Neelemann, T. Maschmeyer, R. A. Sheldon, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1264; c) T. Hubregtse, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2413.
- ⁹⁵ V. A. Nikolakis, V. Exarchou, T. Jakusch, J. D. Woolins, A. M. Z. Slawin, T. Kiss, T. A. Kabanos, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9032.
- ⁹⁶ J. J. Smee, J. A. Apps, G. Teissedre, M. Maes, N. Harding, L. Yang, B. Baruah, S. M. Miller, O. P. Anderson, G. R. Willsky, D. C. Crans, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9827.

- ⁹⁷ a) S.-J. Chen, X. Yu, H. Qiu, G.P.A. Yap, I.A. Guzei, Z. Lin, Y.-D. Wu, Z.-L. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14408; b) S.-J. Chen, J. Zhang, X. Yu, X. Bu, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4017.
- ⁹⁸ Z. Wu, H. Cai, X. Yu, J. R. Blanton, J. B. Diminnie, H. J. Pan, Z. Xue, *Organometallics* **2002**, *21*, 3973.
- ⁹⁹ W. J. Evans, J. M. Perotti, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Chem. Commun.* **2001**, 2326.
- ¹⁰⁰ A. Venugopal, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2008**.
- ¹⁰¹ A. Venugopal, T. Pape, A. Willner, N.W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2009**, 5715.
- ¹⁰² a) A. Venugopal, A. Willner, A. Hepp, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2007**, 3124; b) A. Venugopal, R. J. F. Berger, A. Willner, T. Pape, N. W. Mitzel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5715.
- ¹⁰³ B.J. Hellmann, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2010**.
- ¹⁰⁴ a) E. N. Jacobsen, E. Zhang, M. L. Güler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6703; b) B. D. Brandes, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4378.
- ¹⁰⁵ Y. Belokon, N. Ikonnikov, M. Moscalenco, M. North, S. Orlova, V. Tararov, L. Yashkina, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 851.
- ¹⁰⁶ J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *61*, 389.
- ¹⁰⁷ a) Y. Tezuka, K. Ishimori, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1983**, *184*, 895; b) T. Takeichi, Y. Hieda, Y. Takyama, *Polym. J.* **1988**, *20*, 159.
- ¹⁰⁸ V. Vincens, A. Le Borgne, N. Spassky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1989**, *10*, 623.
- ¹⁰⁹ a) B. M. Trost, M. J. Krische, R. Radinov, G. Zanono, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6297; b) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, C. J. Bingel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9327.
- ¹¹⁰ B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1992**, *96*, 395.
- ¹¹¹ E. Y. Tshuva, I. Goldberg, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10706.
- ¹¹² A. Yeori, I. Goldberg, M. Schuster, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13062.

-
- ¹¹³ A. Yeori, S. Groysman, I. Goldberg, M. Kol, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4466.
- ¹¹⁴ a) H. Takahashi, T. Kawakita, M. Ohno, M. Yoshioka, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5691;
b) H. Takahashi, T. Kawakita, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7095; c) M. Yoshioka, T. Kawakita, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1657.
- ¹¹⁵ H. Takahashi, M. Yoshioka, M. Ohno, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2575.
- ¹¹⁶ T. Shono, N. Kise, E. Shirakawa, H. Matsumoto, E. Okazaki, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3063.
- ¹¹⁷ M. Shi, W.-S. Sui, *Tetrahedron Asymmetry* **1999**, *29*, 3319.
- ¹¹⁸ S. Hanessian, D. Delorme, S. Beaudoin, Y. J. Leblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5754.
- ¹¹⁹ V. J. Blazis, K. J. Koeller, C. D. Spilling, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 931.
- ¹²⁰ S. Hanessian, L.-D. Cantin, S. Roy, D. Andreotti, A. Gomtsyan, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1103.
- ¹²¹ S. Hanessian, Y. L. Bennani, Y. Hervé, *Synlett* **1993**, 35.
- ¹²² C. Strohmann, V. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11719.
- ¹²³ C. Strohmann, V. Gessner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8429.
- ¹²⁴ M. Tokles, J. K. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3951.
- ¹²⁵ S. Hanessian, P. Meffre, M. Girard, S. Beaudoin, J.-Y. Sancéau, Y. L. Bennani, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1991.
- ¹²⁶ W. Zhang, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 286.
- ¹²⁷ Z. Li, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7878.
- ¹²⁸ Y. S. Oh, S. Kotani, M. Sugiura, M. Nakajima, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, 1833.
- ¹²⁹ A. R. Hajipour, S. G. Pyne, *J. Chem. Research (S)*, **1992**, 388.
- ¹³⁰ D. Christensen, K. A. Jørgensen, R. G. Hazell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 2391.
- ¹³¹ A. G. Hortmann, J.-Y. Koo, C.-C. Yu, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2289.

- ¹³² W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**, S. 175ff.
- ¹³³ M. Shailaja, A. Manjula, B. Vittal Rao, *Synlett* **2005**, *7*, 1176.
- ¹³⁴ a) B. Feringa, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2547; b) F. Toda, K. Tanaka, S. Iwata, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3007; c) B. Feringa, H. Wynberg, *Tetrahedron* **1977**, 4447; d) M. Smrcina, M. Lorenc, V. Hanus, P. Kocovský, *Synlett* **1991**, 231; d) M. Noji, M. Nakajima K. Koga, *Tetrahedron* **1994**, *35*, 7983.
- ¹³⁵ D. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Org. Syn. Coll. Vol. 10* **2004**, 93.
- ¹³⁶ M. Periasamy, M. Nagaraju, N. Kishorebabu, *Synthesis* **2007**, *24*, 3821.
- ¹³⁷ H. T. Stock, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3093.
- ¹³⁸ H.-J. Wroblowsky, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) Vol. 16 a: Organische Stickstoff-Verbindungen I*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**, S. 102ff.
- ¹³⁹ a) J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, *14*, 789; b) H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323; c) B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, C17.
- ¹⁴⁰ A. Maercker, M. Passlack, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 710.
- ¹⁴¹ C. Ebker, F. Diedrich, U. Klingbiel, M. Noltemeyer, S. Schmatz, *Organometallics* **2003**, *22*, 2594.
- ¹⁴² U. Losehand, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2000**, 1049.
- ¹⁴³ N. W. Mitzel, U. Losehand, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7320.
- ¹⁴⁴ M. Woski, R. J. F. Berger, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2008**, 5652.
- ¹⁴⁵ N. W. Mitzel, K. Vojinovic, R. Fröhlich, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13705.
- ¹⁴⁶ N. W. Mitzel, U. Losehand, B. Bauer, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1998.
- ¹⁴⁷ a) K.-H. Thiele, E. Köhler, B. Adler, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 153; b) W. Brüser, K.-H. Thiele, P. Zdunneck, F. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *32*, 335.

-
- ¹⁴⁸ a) A. Tillack, I. G. Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2646; b) K. Gräbe, F. Pohlki, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4815; c) E. Barnea, S. Majumder, R. J. Staples, A. L. Odom, *Organometallics* **2009**, *28*, 3876.
- ¹⁴⁹ a) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796; b) R. R. Schrock, *Science* **1983**, *219*, 13.
- ¹⁵⁰ B. J. Hellmann, A. Venugopal, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, A. Willner, T. Pape, A. Hepp, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11701.
- ¹⁵¹ W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
- ¹⁵² G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. A* **2007**, 112.
- ¹⁵³ A. R. Miller, D. Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1862.
- ¹⁵⁴ A. Calder, A. R. Forrester, S. P. Hepburn, *Organic Synthesis* **1988**, *6*, 803.
- ¹⁵⁵ R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, P. F. Seidler, J. M. Stryker, R. G. Bergmann, *Org. Syn. Coll. Vol. 8* **1993**, 505.
- ¹⁵⁶ Z. J. Tonzetich, R. Eisenberg, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 340.
- ¹⁵⁷ G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 37.
- ¹⁵⁸ U. Zucchini, E. Abizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 357.
- ¹⁵⁹ J. J. Felten, W. P. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 87.