

Neuartige Chirale Bor- und Silizium-Komplexe auf der Basis regioisomerer Triphenylaminoethanole: Synthese, Charakterisierung und Anwendung als Dotierstoffe für Flüssigkristalle

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Sebastian Schlecht

aus Berlin

Düsseldorf, Mai 2010

Aus dem Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Abteilung für Stereoselektive Synthesen der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Koreferent: Prof. Dr. Manfred Braun Prof. Dr. Thomas J. J. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juli 2010

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2007 bis Mai 2010 am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Prof. Dr. Manfred Braun angefertigt.

Die hier vorliegende Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder ähnlichen Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 17. Mai 2010

Sebastian Schlecht

(Sebastian Schlecht)

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. M. Braun für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die fortwährende Unterstützung. Seine stete Diskussionsbereitschaft sowie zahlreiche Anregungen waren eine wertvolle Hilfe bei der Anfertigung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes (Br 604/15-1) im Zeitraum von März 2008 bis März 2010.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

M. Braun, S. Schlecht, M. Engelmann, W. Frank und S. Grimme, "Boron-Based Diastereomerism and Enantiomerism in Imine Complexes -Determination of the Absolute Configuration at Boron by CD Spectroscopy" *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5221-5225.

Sebastian Schlecht, Walter Frank und Manfred Braun, "Chelated Boronate-Imine and Boronate-Amine Complexes as Chiral Dopants for Nematic Liquid Crystals" *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 19, 3721-3731.

Für Hélène & Leonie

"Die schönste Freude erlebt man immer da,

wo man sie am wenigsten erwartet."

(Antoine de Saint-Exupéry)

Inhaltsverzeichnis

1. E	SINLEITUNG	1
1.1	Einleitung	2
1.2	Aufgabenstellung	6
2. A	LLGEMEINER TEIL	7
2.1	Allgemeines zu Flüssigkristallen	8
2.2	Die nematische flüssigkristalline Phase	9
2.3	Die cholesterische flüssigkristalline Phase	11
2.4	Die Grandiaan Cano Mathada	17
2.4	Die Granujean-Cano Methode	17
3. H	IAUPTTEIL	21
3.1	Diastereomerenreine Bor-Imin-Komplexe	22
3.	1.1 Synthese der Bor-Imin-Komplexe	22
3.	1.2 Charakterisierung der Bor-Imin-Komplexe	27
3.	1.3 HTP Messungen Bor-Imin-Komplexe	29
3.2	Enantiomerie am Boratom	31
3.	2.1 Synthese racemischer Bor-Imin-Komplexe	32
3.	2.2 Charakterisierung der racemischen-Bor-Imin-Komplexe	34
3.	2.3 Synthese und Charakterisierung racemischer Bor-Amin-Komplexe	37
3.	2.4 Aufklärung der Absoluten Konfiguration	40
3.	2.5 Bestimmung der Racemisierungsbarriere	42
3.3	Diastereomerenreine Bor-Amin-Komplexe	47
3.	3.1 Synthese diastereomerenreiner Bor-Amin-Komplexe	48
3.	3.2 Charakterisierung der Bor-Amin-Komplexe	51
3.	3.3 HTP Messungen Bor-Amin-Komplexe	55
3.	3.4 Wechselwirkung der Bor-Amin-Komplexe mit nematischen Flüssigkristallen	58
3.4	Diastereomerenreine Silizium-Komplexe	65
3.	4.1 Synthese diastereomerenreiner Silizium-Komplexe	66
3.	4.2 Charakterisierung und HTP Werte der Silizium Komplexe	70
3.5	Diastereomerenreiner Titan-Amin-Komplex	73
3.6	Chirale Dioxolanone und Oxazolidinone	75
3.7	Katalytische, Asymmetrische Reduktion	77

4.	ZUS	SAMMENFASSUNG	81
	4.1	Diastereomerenreine, chirale Bor-Komplexe	83
	4.2	Enantiomerie am Bor	86
	4.3	Diastereomerenreine Silizium- und Titan-Komplexe	88
	4.4	Ausblick	90
_			
5.	SUA	1MARY	93
5.1 Diastereomeric pure chiral Boron-Complexes			95
5.2 Enantiomerism at Boron		Enantiomerism at Boron	98
	5.3	Diastereomeric pure Silicon- and Titanium-Complexes	100
	5.4	Future Prospective	102
6.	EXI	PERIMENTALTEIL	103
	6.1	Allgemeines	104
	6.1.1	Geräte	105
	6.1.2	Trocknen und Aufbewahren von Lösemitteln	106
	6.1.3	Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre	108
	6.2	2-Aminoalkohole	109
	6.2.1	(<i>R</i>)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanol (1)	109
	6.2.2	(2 <i>R</i>)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (2a)	112
	6.	2.2.1 A.A.V. Herstellung von Phenylmagnesiumbromid	112
	6.2.3	2-Amino-2,2-diphenylethanol (17)	114
	6.2.4	2-Amino-1,1-diphenylethanol (18)	115
	6.3	Dihydroxyimin-Liganden	116
	6.3.1	(2 <i>R</i>)-((2-Hydroxy-1,1,2-triphenylethylimino)methyl)-2-naphthol (3a)	116
	6.3.2	(R)-((2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethylimino)methyl)-2-naphthol (4a)	117
	6.	3.2.1 A.A.V. Kondensation von 2-Aminoalkoholen mit 2-Hydroxy-formylaromaten	117
	6.3.3	(R)-2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-((2-hydroxy-1,2,2-triphenylethylimino)methyl)phenol (4b)	119
	6.3.4	(R)-2,4-Difluor-6-((2-hydroxy-1,2,2-triphenylethylimino)methyl)phenol (4d)	120
	6.3.5	(R) - 2 - ((2, 2 - Bis(3, 5 - diffuor ophenyl) - 2 - hydroxy - 1 - phenylethylimino) methyl) - 4, 6 - di - tert - 1, 6 - di - tert - 1, 6 - di - tert - 1, 7 - 1,	
butylphenol (4e)			
	6.3.6	(R)-1-((2-Hydroxy-1-phenylethylimino)methyl)-2-naphthol (4f)	122
	6.3.7	((2-Hydroxy-1,1-diphenylethylimino)methyl)-2-naphthol (19)	123
	6.3.8	((2-Hydroxy-2,2-diphenylethylimino)methyl)-2-naphthol (20)	124
	6.4	Bor-Imin-Komplexe	125

Bor-Imin-Komplexe 6.4

6.4.1 Diastereomer	renreine Bor-Imin-Komplexe (9a-c)	125
6.4.1.1 A.A.V.	Darstellung von Bor-Imin-Komplexen	125
6.4.1.5 Bor-Im	in-Komplex (9d)	129
6.4.2 Racemische	Bor-Imin-Komplexe (21a-c, 22)	130
6.5 Dihydroxyam	in-Ligand	135
6.5.1 (<i>R</i>)-((2-Hydr	oxy-1,2,2-triphenylethylamino)methyl)-2-naphthol-Hydrochlorid (27a)	135
6.5.1.1 A.A.V.	Reduktion von Dihydroxyimin-Liganden zu Dihydroxyamin-Liganden	135
6.6 Bor-Amin-Ko	mplexe	137
6.6.1 Diastereomer	renreine Bor-Amin-Komplexe (28)	137
6.6.1.1 A.A.V.	Darstellung von Bor-Amin-Komplexen	137
6.6.1.16 N-Meth	hylierter Bor-Amin-Komplex (29)	154
6.6.2 Racemischer	Bor-Amin-Komplex (24)	156
6.7 Silizium-Kom	plexe	157
6.7.1 Hexakoordin	ierte Silizium-Komplexe (33, 34)	157
6.7.1.1 A.A.V.	Darstellung von Silizium-Komplexen	157
6.7.2 Pentakoordin	ierte Silizium-Komplexe (35, 36)	160
6.8 Titan-Amin-k	Komplex	162
6.8.1 Diastereomer	renreiner Bis-Titan-Amin-Komplex (37)	162
7. ANHANG		165
7.1 Kristallstrukt	urdaten	166
8. LITERATURVER	ZEICHNIS	179

Abkürzungsverzeichnis

A.A.V.	allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
aromat.	aromatisch
br.	breit
charge transfer	Ladungstransfer
CD	Circulardichroismus
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ESI	Elektronenspray Ionisation
eq	Äquivalente
et al.	et alii = und andere
ges.	gesättigt
HTP	helical twisting power
in situ	lat. für "an Ort und Stelle"
IR	Infrarot (Infrarot-Spektroskopie)
J	Kopplungskonstante

LC	Flüssigkristall (<i>liquid crystal</i>)
LCD	Flüssigkristalldisplay
Lit.	Literatur
m	Multiplett
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ррт	parts per million
RT	Raumtemperatur
S	Singulett
t	Triplett
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TMSCI	Trimethylsilylchlorid
UV	Ultraviolett-Spektroskopie
UV-VIS	Spektroskopie im UV und sichtbaren Bereich
z.B.	zum Beispiel

1. EINLEITUNG

1.1 Einleitung

Der Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Braun befasst sich unter anderem mit der stereoselektiven Synthese. Hierbei ist es das Ziel, aus einer Vielzahl von möglichen Stereoisomeren nur eines im Überschuß zu bilden. Die hierzu notwendigen chiralen Induktoren können dabei Reaktand, Katalysator oder Lösemittel sein.

Stereoisomere lassen sich weiter in Enantiomere und Diastereomere unterscheiden. Eine Übersicht der möglichen Isomerieformen von Molekülen der gleichen Summenformel gibt Abb. 1.^[1]



Abb. 1: Mögliche Isomerien von Molekülen der gleichen Summenformel.

Enantiomere sind immer chiral, wohingegen Diastereomere auch achiral sein können. Der Begriff Chiralität lässt sich aus dem Griechischen (vom Wortstamm xɛıp~, ch[e]ir~ = hand~, oder Händigkeit) ableiten und erklärt die Eigenschaft bestimmter Objekte, sich nicht mit ihrem Spiegelbild in Deckung bringen zu lassen. Beispiele hierfür sind die rechte und linke Hand oder rechts- und linksgewundene Schneckenhäuser.

Chiralität lässt sich aber auch mittels Symmetrie definieren. Ein Molekül ist dann chiral, wenn es keine Drehspiegelachse aufweist. Eine Drehspiegelung ist eine Kombination aus Drehung von 360°/n um eine Achse und anschließende Spiegelung an einer Ebene, die senkrecht zu der Drehachse liegt. Dieser Sachverhalt wird an den drei folgenden Molekülen dargestellt.



In den meisten Fällen der Punktchiralität (stereogenes Zentrum) handelt es sich um asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatome. Beispiele für Verbindungen mit stereogenen Zentren außer Kohlenstoff sind in Abb. 2 dargestellt.



Abb. 2: Chirale Moleküle mit stereogenen Zentren außer Kohlenstoff.

Neben der Zentralen Chiralität an einem stereogenem Atom gibt es axial-, planarund helical-chirale Verbindungen.

In unserem Arbeitskreis wurden von R. Fleischer^[2] diastereomerenreine Bis-Alkoxy-Imin-Titan Komplexe 5a und 6a-c (Abb. 3) entwickelt. Hierbei ist das Zentralatom Titan oktaedrisch von zwei chiralen dreizähnigen Dihydroxyimin-Liganden (3a bzw. umgeben. Die Synthese geht von den beiden 4a-c) regioisomeren Triphenylaminoethanolen $1^{[3]}$ und $2^{[4]}$ aus, die sich aus der Mandelsäure bzw. dem Phenylglycin darstellen lassen. Mittels Kristallstrukturanalyse von **6b**^[5] konnte die absolute Konfiguration aufgeklärt werden. Beide Stickstoffe stehen trans zueinander und bilden eine koordinative Bindung zum Titan aus. Beide tridentale Liganden sind meridional gebunden. Daraus resultiert eine oktaedrische Chiralität am Titan, die entsprechend der Literatur^[6, 7] als (A)- (anticlockwise-) Konfiguration einzustufen ist. Für Verbindung 5a ergibt sich aus den vergleichenden CD-Spektren eine (C)- (clockwise)- Konfiguration.



Abb. 3: Synthese der diastereomerenreinen Bis-Titan-Imin Komplexe (C,S,S)-**5a** und (A,R,R)-**6a-c** aus den chiralen Triphenylaminoethanolen **1** und **2**.

Verbindungen **5a** und **6a-c** bzw. Derivate wurden zum einen erfolgreich in der Katalyse angewendet, z.B. in der Dynamisch-Kinetischen Asymmetrischen Umwandlung (DYKAT)^[8] oder als chirale Lewissäure.^[9] Zum anderen wurden sie von A. Hahn^[10] und M. Engelmann^[11, 12] als Dotierstoffe zur Herstellung von cholesterisch flüssigkristallinen Phasen^[13, 14] (siehe Kapitel 2.3) eingesetzt, was in Kooperation mit der BASF zur Einreichung eines Patentes^[15] führte. Chirale Metallkomplexe erscheinen geradezu prädestiniert, als Dotierstoffe eingesetzt zu werden. Zum einen bieten sie die Möglichkeit, das Metallatom als stereogenes Zentrum zu nutzen. Zum anderen ermöglicht die Komplexierung mit verschiedenen Liganden den leichten Aufbau langer "Flügelgruppen", wodurch eine hohe Anisotropie entsteht, die sich positiv auf den Chiralitätstransfer auswirkt. So wurde beispielsweise mit 6c zum damaligen Zeitpunkt die höchste Verdrillung in dem Flüssigkristall MBBA (Struktur siehe Kapitel 2.3) erreicht.^[13] Übertroffen wurde dieser Wert später von einem Zink-Tetrapyrrol Komplex^[16], der ebenfalls einen chiralen Metallkomplex darstellt. Begrenzt wird die Anwendbarkeit nur durch die Eigenfarbe (Der Iminchromophor ist intensiv gelb gefärbt) und schlechte Löslichkeit. Daher untersuchte M. Engelmann während seiner Promotion^[12], welche anderen Atome das Titan in den Imin Komplexen ersetzen können. Er konnte zeigen, dass Bor mit einem Äquivalent des chiralen Liganden (S)-3b ebenfalls einen diastereomerenreinen Bor-Imin Komplex 7 (Abb. 4) bildet. In diesem nimmt das Boratom eine tetraedrische Struktur ein und stellt ebenfalls ein stereogenes

Zentrum dar. Die Bor-Stickstoff Bindung ist dabei eine koordinative Bindung. Elektronendichte vom freien Elektronenpaar am Stickstoff wird zum Bor verschoben, wodurch dieses sp³-hybridisiert wird. Durch Kristallstrukturanalyse von 7 konnte die absolute Konfiguration aufgeklärt werden. Der Phenylring am



Abb. 4: diastereomerenreiner Bor-Imin Komplex 7.

stereogenen Kohlenstoff steht *cis* zum Arylrest am Bor. Die Verwendung als Dotierstoff analog den Titan-Imin-Komplexen wurde im Rahmen der Dissertation von M. Engelmann nicht mehr untersucht. Die Löslichkeit ist im Vergleich zu den Bis-Titan-Imin Komplexen in den Flüssigkristallen sicher höher. Das Problem der Eigenfarbe besteht weiterhin, da auch hier die Iminstruktur als intensiv gelber Chromophor enthalten ist.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Dissertation sollten chirale Bor-Imin-Komplexe, basierend auf der Verbindung 7 mit Bor als stereogenem Zentrum synthetisiert werden und deren Einsatzfähigkeit als Dotierstoff (Dopand) zur Umwandlung nematischer flüssigkristalliner Verbindungen in cholesterische Phasen untersucht werden. Hierbei war zunächst die konfigurative Stabilität des Stereozentrums bei thermischer (und photochemischer) Belastung zu analysieren. Die Optimierung der Liganden erfolgte im Hinblick auf die Helical Twisting Power (HTP). Mit möglichst geringen Zusätzen des Dotierstoffes sollte eine maximale Verdrillung, also eine möglichst kleine Ganghöhe der Helix erzielt werden. Bei der Konzeption der Komplexe sollte weiterhin berücksichtigt werden, dass sie eine hohe Löslichkeit aufweisen, sowie keine Absorption im Bereich des sichtbaren Lichtes zeigen. Daher sollte im Verlauf der Arbeit die Imin- gegen eine Aminstruktur ersetzt werden. neuartigen Bor-Amin Komplexe sollten ebenfalls hinsichtlich ihrer Diese Eigenschaften, der absoluten Konfiguration sowie ihrer Eignung als Dopanden untersucht werden. Falls möglich sollte das Konzept auch auf die Synthese chiraler Titan-Amin und Silizium-Amin Komplexe ausgedehnt werden. Für alle chiralen Metall- und Halbmetallkomplexe stellte sich die Frage nach der Separierung der Einflüsse von Ligand und Zentralatom auf die HTP sowie nach Informationen zur Dopand-Nemat Wechselwirkung.

2. ALLGEMEINER TEIL

2.1 Allgemeines zu Flüssigkristallen

Da sich ein großer Teil dieser Arbeit mit Flüssigkristallen befasst, soll zunächst dieser spezielle Aggregatszustand vorgestellt werden. Der Name klingt zunächst verwirrend. Ein Kristall ist hoch geordnet und fest. Eine Flüssigkeit dagegen flüssig, isotrop und hat keine Ordnung. Als Flüssigkristall (abgekürzt LC für *liquid crystal*) bezeichnet man daher eine Substanz, die einerseits flüssig ist, andererseits aber auch richtungsabhängige (anisotrope), physikalische Eigenschaften aufweist wie ein Kristall.^[17, 18] Diese besondere Kombination aus Fluidität und Anisotropie macht Flüssigkristalle technologisch interessant.

Historisch betrachtet wurden Flüssigkristalle das erste Mal von dem Botaniker Friedrich Reinitzer 1888^[19] am Beispiel des Cholesterylbenzoats (Abb. 5) beschrieben. Dabei bemerkte er, dass diese Verbindung bereits bei 145 °C flüssig wurde, die polarisationsmikroskopische Doppelbrechung bzw. milchig-trübes Aussehen jedoch bis 179 °C fortbestand. Erst bei Temperaturen oberhalb von 179 °C entstand eine klare, farblose Flüssigkeit.



Abb. 5: Molekülformel des Cholesterylbenzoats.

Daraufhin untersuchte Otto Lehmann diese wie auch weitere Substanzen und sprach erstmals von "fließenden Kristallen"^[20]. In den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts erfolgten erste, grundlegende Untersuchungen an Flüssigkristallen durch Georges Friedel^[21] und Daniel Vorländer^[22]. Technisches Interesse wurde den Flüssigkristallen erst durch die Entdeckung elektrooptischer Schaltbarkeit durch George H. Heilmeier^[23] zuteil. Die wohl bekannteste Anwendung dieser Eigenschaft ist das Flüssigkristalldisplay^[24] (LCD). Diese Erfindung löste einen wahren Boom aus.

Neue LC-Materialien wurden hergestellt, neue Eigenschaften entdeckt und weitere Anwendungsgebiete^[25-27] erschlossen. Fotokopierer, ferroelektrische LCD, Polarisationsfilter und cholesterische Farbpigmente sind nur eine kleine Auswahl der Möglichkeiten.

Heute sind über 80.000 flüssigkristalline Verbindungen^[28, 29] aus den verschiedensten Bereichen der Chemie bekannt. Voraussetzung für die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase ist die Anisometrie der sie bildenden Baueinheiten. Die meisten erforschten Flüssigkristalle haben eine stäbchenförmige (kalamitische) Molekülgestalt. Es sind aber auch andere Formen möglich, wie z.B. Scheiben-(diskotisch) oder Bananengestalt.

Bei den thermotropen Flüssigkristallen tritt die flüssigkristalline Phase beim Erwärmen bzw. Schmelzen als Mesophase zwischen der festen und flüssigen Phase auf. Eine Substanz kann mit zunehmender Temperatur nacheinander mehrere unterschiedliche flüssigkristalline Phasen ausbilden. Daneben existieren noch die barotropen und lyotropen Flüssigkristalle, bei denen der flüssigkristalline Zustand durch Druck bzw. ein zugefügtes Lösemittel erreicht wird. Thermotrope Flüssigkristalle lassen sich aufgrund ihrer mikroskopischen Struktur und ihres makroskopischen Erscheinens in nematische, smektische und kolumnare Phase einteilen. In diesem Forschungsvorhaben wurden nur kommerziell erhältliche, nematische Flüssigkristalle (Nematen) verwendet, die im nächsten Kapitel näher beschrieben werden.

2.2 Die nematische flüssigkristalline Phase

Die nematische Phase achiraler Mesogene ist der einfachste Typ flüssigkristalliner Phasen.^[17, 30] Ihr Name leitet sich vom griechischen Wort nema = Garn, Faden ab. In ihr weisen die Moleküle eine Orientierungsordnung bezüglich eines Direktors, dem Einheitsvektor der Richtung, auf. Schematisch ist dies in Abb. 6a dargestellt. Die daraus folgende Vorzugsorientierung ist in der Regel nur für kleine Volumina konstant. Die Molekülschwerpunkte sind analog zu Flüssigkeiten statistisch verteilt. Es tritt keinerlei Positionsfernordnung auf. Man kann dies mit der Anordnung von Streichhölzern in ihrer Schachtel vergleichen - sie werden sich immer nahezu parallel anordnen. Die Moleküle einer nematischen Phase lassen sich durch ein elektrisches Feld reorientieren. Dies wird in LCD-Bildschirmen (Abkürzung für Liquid Crystal Display) ausgenutzt. Der schematische Aufbau eines solchen Bildschirmes ist in Abb. 6b^[31] dargestellt. Wird keine Spannung angelegt, trifft das linear polarisierte Licht auf die Flüssigkristalle und seine Schwingungsebene wird aufgrund der elektrooptischen Eigenschaften der LC-Moleküle um 90° mitgedreht. Es kann nun auf der anderen Seite des Displays durch die andere Polarisationsfolie wieder austreten. Bei einem angelegten, elektrischen Feld richten sich die Flüssigkristalle parallel zu den Feldlinien aus und können somit das Licht nicht mehr "drehen". Folglich wird es durch die zweite Polarisationsfolie neutralisiert, und das Display bleibt (an dieser Stelle) dunkel. In der heutigen Zeit sind LCD aus vielen Bereichen unseres täglichen Lebens nicht mehr Bildschirme wegzudenken.^[32] Aber auch in der Werkstoffprüfung^[33], als Tenside oder Membranbildner finden Flüssigkristalle Verwendung.



Abb. 6: a) Schematische Darstellung einer nematischen Phase (Pfeil entspricht Direktor)b) Schematischer Aufbau eines LCD-Bildschirmes.

2.3 Die cholesterische flüssigkristalline Phase



Abb. 7: Schema einer cholesterischen Phase.

Die cholesterische Phase ist ein Spezialfall der nematischen Phase. Die Anwesenheit einer chiralen, nicht racemischen Verbindung in einer nematischen Phase bewirkt eine kontinuierliche Änderung des Direktors in der Probe.^[30] Vereinfacht kann man sich die cholesterische Schichten Phase aus nematischer Flüssigkristalle aufgebaut vorstellen, die um einen bestimmten Winkel gegeneinander verdreht sind. Daher spricht man auch von einer verdrillten, nematischen Phase. (siehe Abb. 7) Man erhält eine langreichende, helikale Überstruktur. Die Länge der Helix, die einer

Drehung des Direktors der Moleküle um 360 ° entspricht, nennt man Ganghöhe oder pitch (p). Der Name cholesterische Phase entwickelte sich daher, daß die ersten Verbindungen, welche dieses Phänomen zeigten, Cholesterylverbindungen waren.

Der Ursprung der Chiralität kann in einer chiralen, flüssigkristallinen Verbindung (siehe Abb. 8) oder in einem chiralen Dotierstoff (Dopand) liegen. Die meisten literaturbekannten, chiralen Flüssigkristalle^[34] bestehen aus einem steifen Kern, an dem eine flexible, chirale Seitenkette befestigt ist. Die chiralen Eigenschaften werden stark von der Position und der Art des Substituenten bestimmt.



Abb. 8: Chemische Strukturen zweier ausgewählter, chiraler Flüssigkristalle.

Im Jahre 1922 beschrieb G. Friedel die enge Beziehung zwischen der nematischen und cholesterischen Phase. Er konnte zeigen, dass geringe Zusätze einer chiralen Verbindung - in diesem Fall Cholesterylbenzoat - zu einer nematischen Phase dort eine cholesterische Phase induziert.^[21] Buckingham bewies 50 Jahre später, dass die zugesetzten chiralen Dotierstoffe selbst nicht mesogen (flüssigkristallin) sein müssen.^[35] Durch Erhöhung der zugesetzten Dopandmenge kommt es zu einer stärkeren Verdrillung und die Ganghöhe sinkt. Das Ziel ist - analog der Katalyse - so wenig Dopand wie möglich einzusetzen. Die Dotierung von nematischen Flüssigkristallen stellt somit eine besonders elegante Methode zur Erzeugung cholesterischer Mesophasen dar. (siehe Abb. 9)



Abb. 9: Darstellung einer cholesterischen Phase durch Dotieren einer nematischen, flüssigkristallinen Phase.

Nachdem man in der Anfangsphase der Umsetzung dieses Konzepts vor allem Naturstoffe, meist Terpene und Steroide, oder einfache Derivate davon als Dopanden verwendet hat,^[36, 37] finden in neuerer Zeit Syntheseprodukte wie BINOL-Ester,^[38, 39] Biphenyle^[40] und TADDOLe^[41] Verwendung (Abb. 10).



Abb. 10: Beispiele für als Dopanden verwendete Naturstoffe und Derivate.

Chirale Metallkomplexe wurden nur vereinzelt zu diesem Zweck verwendet. Einige Beispiele von Tris(dinoato)metall(III)-Komplexen von Chrom, Cobalt, Rhodium und Ruthenium sind in der Literatur zu finden.^[42-45] Die Verwendung von BINOL-Titan Komplexen^[46] wird ebenfalls erwähnt (Abb. 11).



Abb. 11: Beispiele für als Dopanden verwendete chirale Metallkomplexe.

Wie der Chiralitätstransfer des Dopanden auf die Helix erfolgt, ist noch nicht zufriedenstellend aufgeklärt. Die meisten Modelle sind nur begrenzt bzw. nur auf eng miteinander verwandte Verbindungen anwendbar.^[34, 47] Auch die Vorhersage mittels *Molecular Modelling*^[45, 48] ist nur begrenzt möglich, da die Rechenmodelle aufgrund der vielen Moleküle und vor allem der großen Anzahl an Konformationen schnell an ihre Grenzen stoßen. Empirisch hat sich gezeigt, dass eine strukturelle Ähnlichkeit zwichen LC-Material und chiralen Dotierstoff von Vorteil ist.

Die von mir verwendeten Nematen und ihre Übergangstemperaturen sind in Abb. 12 dargestellt. Die Buchstaben und Zahlen geben die gebildete Phase bzw. die Temperatur des Phasenüberganges an. K 22 N 48 I bedeutet z. B., dass der kristalline Zustand (K) bei 22 °C in die nematische Phase (N) übergeht und bei 48 °C isotrop (I) wird. Die Verbindungen LC242 (BASF), 5-CB (TCI) und MBBA (Aldrich) sind Reinsubstanzen. Dagegen handelt es sich bei dem Nematen ZLI-1840 (Merck) um ein Substanzgemisch aus acht Cyclohexylphenyl- bzw. Cyclohexylbiphenylderivaten. Der Nemat MBBA (Abkürzung für N-(4-Methoxybenzyliden)-4butylanilin) war die erste im Labor synthetisierte Verbindung, welche bei Raumtemperatur flüssigkristalline Eigenschaften besitzt. Heutzutage dient sie nur noch Forschungszwecken ohne kommerzielle Anwendung. Dagegen wird der Nemat LC242 von der BASF im großen Maßstab hergestellt (Produktname Paliocolor) und für Anwendungen wie Effektfarbstoffe oder Polarisationsfilter in LCDs verwendet. Die flüssigkristalline Phase bildet sich erst ab Temperaturen größer 63 °C. Zum Lösen des Dotierstoffes muss man daher zunächst den Nematen aufschmelzen. Kühlt die cholesterische Phase ab, so bleibt die Helix erhalten. Da die Ganghöhe aber temperaturabhängig ist, wurden an beiden Enden des Moleküls Acrylat-Gruppen eingefügt. Diese lassen sich bei der gewünschten Temperatur radikalisch polymerisieren. So wird die Helix noch besser fixiert und die Ganghöhe konstant gehalten.



Abb. 12: Verwendete, nematische Flüssigkristalle (LC242, 5-CB, ZLI-1840, MBBA) und deren Übergangstemperaturen.

Die wichtigste Eigenschaft der gebildeten Helix ist ihre extrem hohe optische Aktivität, welche sich mittels opt. Rotation oder Circulardichroismus messen lässt. Durch die kontinuierliche Änderung des Brechungsindex innerhalb der Helix entstehen Interferenzeffekte. Trifft linear polarisiertes Licht auf eine orientierte, cholesterische Phase so wird dieses selektiv reflektiert. Linear polarisiertes Licht setzt sich aus gleichen Anteilen links- und rechtshändig circular polarisierten Lichtes zusammen. Ist die Helix z.B. linkshändig gewunden, so wird nur das linkshändig polarisierte Licht reflektiert, wohingegen das rechtshändig polarisierte Licht die Helix unbehelligt passiert (siehe Abb. 13). Dies bedeutet, dass man mit einer Helix nur 50 % des eingestrahlten Lichtes reflektieren kann. Kombiniert man zwei Schichten mit entgegen gesetzten Helix-Windungen, so erhält man vollständige Reflexion.



Abb. 13: Reflexionseigenschaften einer linkshändigen, cholesterischen Phase.

Zur Beschreibung der resultierenden Wellenlänge λ dient das Wulf-Braggsche Gesetz (Gl. 1), mit n (quer) = durchschnittlicher Brechungsindex, d = Abstand aufeinander folgender Ebenen (entspricht den halben Ganghöhe der Helix) und θ = Einfallswinkel des Lichtes.

Die Folgerung aus dieser Gleichung ist die Ganghöhen- und Blickwinkelabhängigkeit der beobachteten Wellenlänge λ . Da der Wellenlängenbereich sehr schmal ist, erscheint die reflektierte Farbe sehr viel reiner und brillianter gegenüber Farben, die durch Anwesenheit eines Chromophors entstehen. Anwendung findet dieses Konzept in Effektfarbstoffen, die als cholesterische Phase auf viele unterschiedliche Materialien aufgebracht werden können.^[49] Sie geben Produkten ein einzigartiges Aussehen (siehe Abb. 14a) oder schützen vor Fälschungen, denn eine einfache Farbkopie kann den schillernden Farbeindruck nicht wiedergeben. Um gezielt einen Farbton auszuwählen, gibt man eine bestimmte Menge Dotierstoff zu dem Flüssigkristall. Je mehr Dopand, desto stärker wird die Helix verdreht und die Ganghöhe sinkt - das reflektierte Licht wird kürzerwellig (siehe Abb. 14b). In der Natur findet man das Phänomen der selektiven Reflexion ebenfalls bei vielen Käfern und Insekten. Der Grund liegt in der supramolekularen Struktur ihrer Schalen. Hierbei wechseln sich Schichten aus Chitin und Luft ab, was ebenfalls zur Ausbildung einer helikalen Überstruktur^[50] mit gleichen Interferenzeffekten wie bei den cholesterischen Flüssigkristallen führt.



Zugesetzer Dotierstoff



b) Abhängigkeit der Reflexionswellenlänge vom zugesetzten Dotierstoff.

In modernen TFT-LCD Bildschirmen dienen dünne Folien aus cholesterischen Phasen als Farbfilter bzw. Helligkeitsverstärker. Die BASF benutzt hierfür eine Mischung aus dem Nematen LC242 (Produktname Paliocolor) und einem Isosorbit als chiralen Dotierstoff.^[51, 52] Diese Folien werden vor und hinter die LC-Zelle eingearbeitet (siehe Abb. 15) und verbessern damit den Kontrast und den Blickwinkel dieser Bildschirme.



Abb. 15: schematischer Aufbau eines TFT-LCD Bildschirmes.¹

Als letzte Anwendung der cholesterischen Phase sei auf die Möglichkeit der Chiralitätsuntersuchung^[34] hingewiesen. Die extreme Empfindlichkeit von nematischen Flüssigkristallen gegenüber optisch aktiven Verbindungen ermöglicht den Nachweis dieser in sehr geringer Konzentration. Oder in Fällen, in denen die optische Aktivität nicht nachweisbar ist, weil das optische Drehvermögen zu klein ist.^[53]

2.4 Die Grandjean-Cano Methode

Um die Verdrillungsstärken chiraler, nicht racemischer Verbindungen miteinander vergleichen zu können, muss man die Ganghöhe (p) bestimmen. Diese verhält sich umgekehrt proportional zur eingesetzten Konzentration (in mol%) des Dopanden in der nematischen Mischung. Mit dem Korrelationskoeffizienten β stellt man einen

¹ Graphik aus BASF Prospekt (Wissenschaft populär, 20. Oktober 2004)

linearen Zusammenhang zwischen der Ganghöhe (p) und der Konzentration dar (Gl. 2). Dieser gilt nur für kleine Konzentrationen (max. 10 mol%), um zu gewährleisten, dass es keine Wechselwirkung zwischen den Dopandmolekülen, sondern nur zwischen Dopand und Flüssigkristall gibt. Die berechnete Größe β nennt man daher auch Verdrillungsvermögen oder HTP (*helical twisting power*) (Gl. 3).

$$c \cdot \beta = \frac{1}{p}$$

$$HTP = \beta = \frac{1}{c \cdot p}$$
Gl. 2
Gl. 3

In dieser Arbeit wurde die Ganghöhe nach der Grandjean-Cano^[54, 55] Methode bestimmt. Hierzu benötigt man ein Polarisationsmikroskop und eine planare Linse mit bekanntem Krümmungsradius (R). Der Ablauf der Messung erfolgt so, dass man den chiralen Dotierstoff in dem nematischen Flüssigkristall löst. Diese Mischung bringt man zwischen einen Objektträger und die Linse. Deren Oberflächen wurden mit einer dünnen Schicht Polyvinylalkohol beschichtet und angerieben, so dass man eine Vorzugsrichtung für die cholesterische Phase erhält. Bei der Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop erscheinen konzentrische Ringe, die Grandjean-Cano Linien (siehe Abb. 16a). Schematisch ist dies in Abb. 16b dargestellt.



Abb. 16: a) Grandjean-Cano Ringe einer cholesterische Mischung unter dem Polarisationsmikroskopb) Schematische Darstellung zur Bildung der Grandjean-Cano Ringe.

Die zum Lichtstrahl des Mikroskops parallel ausgerichteten Helices haben aufgrund der Linsenkrümmung unterschiedliche Anzahl an Ganghöhen. Ungestörte Helices bilden sich nur an den Stellen aus, wo die Schichtdicke einem ganzzahligen Vielfachen der halben Ganghöhe entspricht. Dazwischen sind die Helices gestreckt oder gestaucht. An Stellen, an denen eine halbe Ganghöhe hinzukommt (z.B. x₁, x₂), entsteht ein Defekt, der als schwarzer Cano-Ring sichtbar wird. Mittels einer Kamera am Mikroskop und einer geeigneten Software bestimmt man den Flächeninhalt dieser Ringe und berechnet daraus die Cano-Radien (r₁, r₂, ...). Bei bekanntem Krümmungsradius (R) der Linse und den Radiusquadraten (Δr^2) zweier benachbarter Cano-Ringe lässt sich nach Gl. 4 die Ganghöhe p berechnen.

$$p = \frac{\Delta r^2}{R} \qquad \qquad \text{Gl. 4}$$

Eingesetzt in Gl. 3 lässt sich dann das Verdrillungsvermögen β bzw. der HTP Wert eines Dotierstoffes berechnen. Die Konzentration wird gewöhnlich in mol% und die Ganghöhe in μ m angegeben. Somit erhält man für β die Einheit μ m⁻¹. Zur des Drehsinns der Helix beobachtet man die Bestimmung (farbigen) Interferenzringe beim Verdrehen des Analysators zu größeren Werten. Wandern die Ringe nach außen, so liegt eine linkshändige Helix vor, bzw. eine Rechtshändige, wenn die Ringe nach innen wandern. Zur Verifizierung dieser Mehode wurde die literaturbekannte Verbindung (-)-2,3-O-Isopropyliden-1,1,4,4-tetra-(2-naphthyl)-Lthreitol^[41] vermessen, wobei HTP Wert und Drehsinn der cholesterischen Phase reproduziert werden konnten.

Als weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Ganghöhe kann die selektive Reflexion eingesetzt werden. Licht der Wellenlänge λ_0 , das parallel zur Helixachse verläuft, wird selektiv reflektiert. Der Korellationskoeffizient n (quer) ist der durchschnittliche Brechungsindex der Probe (Gl. 5).

$$\lambda_0 = \overline{n} \cdot p$$
 Gl. 5

Misst man die reflektierte Wellenlänge, so kann man direkt die Ganghöhe bestimmen. Der Drehsinn der Helix kann aus dem Vorzeichen des circular polarisierten Lichtes identifiziert werden, da nur Licht der gleichen Händigkeit reflektiert wird. Licht mit der entgegengesetzen Händigkeit wird unverändert durchgelassen.

3. HAUPTTEIL

3.1 Diastereomerenreine Bor-Imin-Komplexe

Wie in der Einleitung beschrieben, wurden bereits von M. Engelmann^[12] diastereomerenreine Bor-Imin-Komplexe **7** synthetisiert. In diesen ist das Boratom asymmetrisch substituiert und stellt - analog einem chiralen Kohlenstoffatom - ein stereogenes Zentrum dar. Zunächst wurden ähnliche Komplexe mit unterschiedlichen Resten (aromatisch, aliphatisch) am Bor hergestellt, um den Einfluß dieser Substituenten auf den HTP Wert zu untersuchen.

3.1.1 Synthese der Bor-Imin-Komplexe

Die Synthese der Bor-Imin Komplexe ging von dem chiralen Aminoalkohol (R)-1 aus, der sich nach einer Vorschrift von R. Fleischer^[3] aus (R)-Triphenylethandiol herstellen ließ (Schema 1). Hierbei wurde zunächst das Diol mit Thionylchlorid zum cyclischen Sulfit umgesetzt, welches als Diastereomerengemisch anfiel.



Schema 1: Synthese des chiralen Aminoalkohols (R)-1.

Eine Trennung der Diastereomere war nicht notwendig, da das Stereozentrum am Schwefel im nächsten Reaktionsschritt wieder entfernt wurde. Die schonende Ringöffnung mit Acetonitril und Trifluormethansulfonsäure ist ein Spezialfall der Ritter-Reaktion, wobei man selektiv das in Schema 1 abgebildete Oxazol erhielt. Für die Ringöffnung gibt es zwei Möglichkeiten, die in Schema 2 dargestellt sind und zu regioisomeren Produkten führen. Der obere Reaktionspfad führt zu einem sekundären Carbeniumintermediat, der untere zu einem tertiären Carbeniumion. Da tertiäre Carbokationen besser stabilisiert sind, läuft die untere Ringöffnung schneller als die obere ab. Daher bildet sich nur ein Produkt.



Schema 2: unterschiedliche Ringöffnungen des cyclischen Sulfits führen zu regioisomeren Oxazolen.

Anschließende Methanolyse des Oxazols lieferte den gewünschten Aminoalkohol (R)-1 in einer Gesamtausbeute von 42 %, ausgehend vom Triphenylethandiol.

In einer anschließenden Kondensationsreaktion von (R)-1 mit 2-Hydroxynaphthaldehyd entstand der dreizähnige Dihydroxyiminligand (R)-3a in guter Ausbeute (Schema 3).



Schema 3: Kondensation von (R)-1 mit 2-Hydroxynaphthaldehyd zum Imin (R)-3a.

Umsetzung des Iminliganden (*R*)-**3a** mit Boronsäuren (**8a**) bzw. Boronsäureestern (**8b**, **8c**) in trockenem Toluol und Molekularsieb 3Å als wasserentziehendem Agens lieferte in guten Ausbeuten die diastereomerenreinen Bor-Imin Komplexe **9a-c** als gelbe, amorphe Feststoffe (Schema 4).



Schema 4: Synthese der diastereomerenreinen Bor-Imin Komplexe (*R*_C, *R*_B)-**9a-c** Ausbeuten: **9a**: 55 %, **9b**: 92 %, **9c**: 86 %.

Damit konnte gezeigt werden, dass nicht nur aromatische, sondern auch aliphatische Reste am Bor stabile Komplexe bilden. Von Verbindung **9c** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (siehe Abb. 17). In dieser ist eindeutig zu sehen, dass der Phenylring am stereogenen Kohlenstoff und der Rest am Bor *cis* zueinander



Abb. 17: Kristallstruktur von (R_C, R_B) -9c.

stehen. Damit ergibt sich die $(R_{\rm C}, R_{\rm B})$ -Konfiguration. Der BN-Abstand liegt mit 1,589 Å ganz klar im Bereich einer koordinativen Bindung. Der tetraedrische Charakter (THC-Wert) für das Boratom wurde nach Höpfl^[56] auf 65 % berechnet. Bemerkenswert ist, dass sich bei allen Reaktionen nur eines der beiden möglichen Stereoisomere selektiv bildet. Das andere Diakonnte niemals stereomer nachgewiesen werden.

Zur Syntheseoptimierung wurde versucht, die Iminbildung und die Komplexierung in einem Reaktionsschritt durchzuführen. Dazu wurden in einer Multikomponentenreaktion Aminoalkohol (R)-1, 2-Hydroxynaphthaldehyd, p-Trifluormethylphenylboronsäure und Molekularsieb 3Å 20 Stunden in wasserfreiem Toluol unter Rückfluss erwärmt (siehe Schema 5). Der gewünschte Bor-Imin Komplex konnte in einer Ausbeute von 44 % erhalten werden. Dies ist vergleichbar mit der Synthese aus Schema 3 und 4, wenn man berücksichtigt, dass zwei Reaktionsschritte durch-
geführt wurden. Von Vorteil sind die Zeitersparnis und das Weglassen eines Aufreinigungsschrittes.



Schema 5: Multikomponentenreaktion zur Darstellung des Bor-Imin Komplexes (R_c , R_B)-9d.

Die Petasis Reaktion^[57] ist ebenfalls eine Eintopf-Dreikomponentenreaktion eines Amins mit einer Carbonylverbindung und einer Boronsäure (Schema 6). Sie liefert eine einfache Darstellung von Aminen und Derivaten (z.B. unnatürliche Aminosäuren), sowie vieler Naturstoffe und stickstoffhaltiger Heterozyklen.^[58]



Schema 6: a) Allgemeine Darstellung der Dreikomponenten-Petasis Reaktion b) die breite Anwendungsvielfalt in der organischen Synthese.

In der selbst durchgeführten Reaktion konnten keine Hinweise auf ein "Petasis"-Produkt gefunden werden. Grund ist vermutlich, dass der intermediär gebildete dreizähnige Iminligand die Boronsäure so gut komplexiert und abschirmt, dass es nicht zum nukleophilen Angriff des Boronsäurerestes auf den Imin-Kohlenstoff kommen kann.

Da sich die Synthese des Aminoalkohols (R)-1 sehr aufwendig gestaltete, wurde ebenfalls versucht, den regioisomeren Aminoalkohol (R)-2^[4] einzusetzen, der sich durch Grignardaddition an (R)-Phenylglycinmethylester-Hydrochlorid darstellen ließ (Abb. 7). Die anschließende Iminkondensation wurde bei - 10 °C durchgeführt, da sich das Stereozentrum direkt neben dem Imin-Stickstoff befindet und die Gefahr der Racemisierung bestand.



Schema 7: Darstellung des Aminoalkohols (R)-2 und des Imin Liganden (R)-4a.

Der in guter Ausbeute erhaltene Iminligand (R)-4a wurde danach analog zu Schema 4 mit den Boronsäuren 8a und 8d umgesetzt. Das Produkt war in diesem Fall ein Diastereomerengemisch der Epimere (R_c , R_B)-10a, 10b und (R_c , S_B)-10a, 10b im



Schema 8: Darstellung der Bor-Imin Komplexe 10a, 10b aus dem Iminliganden (R)-4a.

Verhältnis 60:40 (Schema 8). Dieses Ergebnis verblüfft, da sich das für die chirale Induktion verantwortliche chirale Kohlenstoffatom in den Bor-Imin Komplexen 9 bzw. 10 im gleichen Abstand vom Boratom befindet. Aufgrund der schlechten Selektivität wurden keine weiteren Bor-Imin Komplexe 10 synthetisiert.

3.1.2 Charakterisierung der Bor-Imin-Komplexe

In Tabelle 1 sind einige spektroskopische Daten der Bor-Imin Komplexe $(R_{\rm C}, R_{\rm B})$ -**9a-d** im Vergleich mit dem Imin Liganden (R)-**3a** zusammengefasst. Die Komplexierung der Boronsäure durch den Iminliganden lässt sich sehr gut durch die Verschiebung der NMR-Signale für die Imingruppe verfolgen, da von dieser Stelle aus die neue, koordinative Bindung geknüpft wird. Sowohl das ¹H-NMR Signal des Iminprotons als auch das ¹³C-Signal der Iminogruppe werden im Vergleich zum Edukt hochfeldverschoben, das heißt die Elektronendichte nimmt zu. Die ¹¹B-NMR Signale liegen mit Werten zwischen 2 und 9 ppm exakt im Bereich für tetrakoordinierte Bor-Verbindungen.^[59] Substanzen, in denen das Boratom dreifach gebunden ist, weisen ¹¹B-NMR Verschiebungen größer 20 ppm auf.

Verbindung	Ausbeute:		D•	Schmolz	¹¹ R	lmin	
	Komplexierung	Komplexierung + Iminbildung	к _f : (CHCl ₃ /EE 10:1)	punkt / °C	NMR / ppm	¹ H-NMR / ppm	¹³ C-NMR / ppm
(R)-3a	-	-	0,45	110 - 113 Zersetzg	-	8,6	159,3
$(R_{\rm C}, R_{\rm B})$ -9a	55 %	30 %	0,61	214	6,8	8,0	156,2
(<i>R</i> _C , <i>R</i> _B)-9b	92 %	51 %	0,53	211	2,0	7,82	155,1
(<i>R</i> _C , <i>R</i> _B)-9c	86 %	47 %	0,69	197	8,8	7,86	155,0
$(R_{\rm C}, R_{\rm B})$ -9d	-	44 %	0,83	216	6,1	8,1	156,4

Tabelle 1: Zusammenfassung spektroskopischer Daten des Imin Liganden (R)-3a, sowie der Bor-Imin Komplexe (R_c , R_B)-9a-d.

In den Abb. 18 und 19 sind die CD bzw. UV-VIS Spektren wiedergegeben. Die Ähnlichkeit der Graphen und die Kristallstrukturanalyse von **9c** belegen eindeutig, dass es sich bei allen dargestellten Bor-Imin Komplexen um die (R_c , R_B)-Konfiguration handelt.



Abb. 18: CD-Spektren des Imin-Liganden (R)-**3a** und der Bor-Imin-Komplexe (R_C , R_B)-**9a-d** in Acetonitril.



Abb. 19: UV-VIS-Spektren von (R)-3a und der Bor-Imin-Komplexe (R_c, R_B)-9a-d in Acetonitril.

Aufgrund der vielen aromatischen Ringe zeigen sowohl der Iminligand als auch die Bor-Imin Komplexe hohe Extinktionskoeffizienten im UV-Bereich. Im sichtbaren Bereich sind bei 330 und 400 nm zwei Maxima zu erkennen, die dem Iminchromophor zuzuordnen sind. Dies war zu erwarten, da die Verbindungen sowohl als Feststoff als auch in Lösung intensiv gelb gefärbt sind. Das Spektrum des Liganden weist bei 420 nm noch eine Feinstruktur auf, die durch die verschiedenen Konformere in Lösung erklärt werden kann.

3.1.3 HTP Messungen Bor-Imin-Komplexe

Eine Übersicht der gemessenen HTP-Werte nach der Grandjean-Cano Methode^[54, 55] von **9a-d** gibt Tabelle 2. Die Messung in der ersten Zeile wurden zum Kennen lernen der Methode und der Versuchsanordnung bei der BASF in Ludwigshafen durchgeführt. Alle weiteren Messungen wurden an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Prof. H. Ritter durchgeführt.

Verbindung	5-CB (30 °C)	ZLI-1840 (30 °C)	LC242 (110 °C)
$(R_{\rm C}, R_{\rm B})$ -9a	-	13 μm ^{-1 (2)}	7 μm ^{-1 (2)}
$(R_{\rm C}, R_{\rm B})$ -9a	-19 μm ⁻¹	-12 μm ⁻¹	-6 μm ⁻¹
(<i>R</i> _C , <i>R</i> _B)- 9 b	-6 μm ⁻¹	-2 μm ⁻¹	-2,5 μm ⁻¹
(<i>R</i> _C , <i>R</i> _B)- 9c	-5 μm ⁻¹	-	-3 μm ⁻¹
(<i>R</i> _c , <i>R</i> _B)-9d	-17 μm ⁻¹	-10 μm ⁻¹	-9 μm ⁻¹

Tabelle 2: Übersicht gemessener HTP-Werte der Bor-Imin-Komplexe (R_c , R_B)-**9a-d** in den nematischen Flüssigkristallen **5-CB**, **ZLI-1840** und **LC242**.

² Messung bei der BASF in Ludwigshafen durchgeführt, kein Vorzeichen bestimmt

Die höchsten Verdrillungen erhielt man in dem Flüssigkristall 5-CB. Nach Pieraccini und Spada^[47] spricht man ab 20 µm⁻¹ von einem starken Verdriller. Dieses Kriterium konnte noch nicht erfüllt werden. Die niedrigsten Werte erhielt man in dem Nematen LC242. Dieser sehr lange und starre Flüssigkristall (siehe Abb. 12) ist sehr schwer zu verdrillen und stellt somit eine große Herausforderung dar. Aromatische Reste am Bor lieferten höhere HTP Werte als aliphatische. Daher wurden im weiteren Verlauf der Arbeit nur noch aromatische Boronsäuren verwendet.

3.2 Enantiomerie am Boratom

Enantiomerie an tetraedrischen Hauptgruppenelementen außer Kohlenstoff, wie z.B. Schwefel, Phosphor, Stickstoff oder Silizium wurden in der Vergangenheit bereits ausführlich untersucht und beschrieben.^[60] Chirale Boratome wurden hierbei wenig beachtet, da sie größtenteils eine trigonal-planare Struktur einnehmen bzw. meist keine stabilen Stereozentren bilden. In den häufigsten Fällen ist das stereogene Boratom in eine chirale Umgebung eines enantiomerenreinen Liganden^[61-64] oder Gegenions^[65] eingebettet. Eine Inversion am chiralen Boratom führt dann natürlich zur Bildung von Epimeren. Die Labilität des Stereozentrums kann aber auch genutzt werden, um eine durch Kristallisation induzierte, asymmetrische Umwandlung herbeizuführen (Schema 9)^[61]. Setzt man den chiralen,



Schema 9: Beispiel einer durch Kristallisation induzierten asymmetrischen Umwandlung.

dreizähnigen Iminliganden (S)-11 mit Phenylkaliumtrifluoroborat um, so bildet sich ein Epimerengemisch aus 12 und 13 im Verhältnis 6:1. Evakuiert man langsam das Lösemittel, so erhält man einen Feststoff mit der Zusammensetzung 26:1 zu Gunsten von 12.

Enantiomerie am Boratom wurde jüngst am Acylboran 14^[66-68] (Abb. 20) untersucht, sowie dessen Racemisierungsbarriere bestimmt. Die elektronenziehenden Substituenten X am Bor sind notwendig, um eine Racemisierung bei Raumtemperatur zu verhindern. Durch den negativen, induktiven Effekt wird die Elektronendichte am Bor verringert. Hierdurch wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffs stärker vom Boratom angezogen, was zu einer kürzeren und damit stabileren koordinativen Bindung führt. Die acyclischen Verbindungen **15**^[69] und **16**^[70] konnten ebenfalls enantiomerenrein isoliert und die absolute Konfiguration aufgeklärt werden (Abb. 20).



Abb. 20: Strukturen enantiomerenreiner Bor-Amin und Bor-Phosphan Komplexe.

3.2.1 Synthese racemischer Bor-Imin-Komplexe

Dass sich im Fall von Verbindung 9 nur diastereomerenreine Bor-Imin-Komplexe bilden und diese auch beim Sieden in Toluol nicht epimerisieren, spricht für die hohe thermodynamische Stabilität dieser Verbindungen. Um die Frage der kinetischen Stabilität zu klären, wurden racemische Bor-Imin-Komplexe 21 und 22 synthetisiert, in denen nur das Boratom ein stereogenes Zentrum darstellt. Damit die Stabilität und der Ringschluß vergleichbar mit 9 und 10 sind, wurde die Anwesenheit einer geminalen Diphenylaminomethyl-Einheit berücksichtigt.



Schema 10: Darstellung der regioisomeren achiralen Aminoalkohole 17 und 18.

Als β -Aminoalkoholkomponente fanden die regioisomeren, achiralen Verbindungen **17** und **18** Verwendung, die sich durch Reduktion von Diphenylglycin^[71] bzw. Grignardaddition von Phenylmagnesiumbromid an Glycinmethylester-Hydrochlorid darstellen ließen (Schema 10). In der anschließenden Iminkondensation mit 2-Hydroxynaphthaldehyd entstanden in guten Ausbeuten die achiralen Iminliganden **19** und **20** (Schema 11).



Schema 11: Synthese der racemischen Bor-Imin-Komplexe 21a-c und 22 Ausbeuten: 19: 75 %, 20: 87 %, 21a: 55 %, 21b: 42 %, 21c: 63 %, 22: 17 %.

Komplexierung der Iminliganden 19 und 20 mit den Boronsäuren 8a, 8e und 8f lieferte die racemischen Bor-Imin-Komplexe 21a-c und 22. Hierbei fällt auf, dass der Ringschluß mit dem Liganden 20 deutlich schlechtere Ausbeuten ergab, als bei Verwendung von 19 (vgl. Ausbeuten 21a und 22). Für Verbindung 21a wurde ebenfalls die Möglichkeit einer 3-Komponentenreaktion analog zu Schema 5 versucht. Auch der Einsatz einer Mikrowelle wurde getestet, mit dem Ziel die Reaktionszeit zu verringern. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3:	: Syntheseopi	imierung vor	i Bor-Imin	Komplex Z1a.	

	Ansatz	Einsatz	Bedingungen	Ausbeute
I	(Kom- plexierung)	Iminligand 19 (1,0 eq) Boronsäure 8a (1,5 eq) Molsieb 3Å	20 Stunden unter Rückfluß kochen	55 %
11	(Multi- komponenten -reaktion)	Aminoalkohol 17 (1,0 eq) 2-Hydroxynaphthaldehyd (1,1 eq) Boronsäure 8a (1,5 eq) Molsieb 3Å	20 Stunden unter Rückfluß kochen	33 %
111	(Mikrowelle)	Iminligand 19 (1,0 eq) Boronsäure 8a (1,5 eq) Molsieb 3Å	2 Stunden in der Mikrowelle (300 W) unter Rückfluß erwärmen	20 %

Die Multikomponentenreaktion stellte wieder eine vernünftige Alternative da. Die Ausbeute war mit der aus zwei Reaktionsschritten (zusammen 41 %) vergleichbar. In den letzten Jahren wurden in der Literatur viele Beispiele beschrieben, in denen Reaktionen, die mehrere Stunden dauerten, durch den Einsatz von Mikrowellen auf Minuten verkürzt werden konnten.^[72] Auch Ringschlussreaktionen^[73] waren dabei vertreten. Für die Synthese von **21a** ergab die Verwendung einer Mikrowelle nur eine geringe Zeitersparnis, so dass man auch weiterhin die klassische Synthese im Ölbad verwenden kann.

3.2.2 Charakterisierung der racemischen-Bor-Imin-Komplexe

In Tabelle 4 sind die spektroskopischen Daten der racemischen Bor-Imin-Komplexe (rac)-21 und (rac)-22 dargestellt. Analog den Bor-Imin-Komplexen 9a-d handelt es sich um intensiv gelb gefärbte, amorphe Feststoffe. Die ¹¹B-NMR Verschiebungen belegen erneut die tetravalente Substitution am Bor.^[59] Von allen vier racemischen Verbindungen erhielt man Kristallstrukturen. Im Fall von 21a und 21c lagen diese als Racemat vor bzw. für 21b und 22 kristallisierten die Verbindungen enantiomerenrein. Als Beispiel ist in Abb. 21 die Struktur von (*R*)-21b dargestellt.

Verbindung	Ausbeute / %	R _f (CHCl ₃ /EE 10:1)	Schmelz- punkt / °C	¹¹ B-NMR / ppm	BN-Abstand / pm	THC- Charakter / %
(<i>rac</i>)- 21a	55	0,58	179	7,3	159,7	68
(<i>rac</i>)- 21b	42	0,53	240	6,9	157,8	69
(rac)- 21c	63	0,48	192	4,6	161,5	69
(rac)- 22	17	0,76	126	6,6	156,3	75

Tabelle 4: Übersicht der spektroskopischen Daten von (rac)-21a-c und (rac)-22.



Abb. 21: Kristallstruktur von (R)-21b.

Aus den gemessenen Winkeln der Kristallstrukturanalyse läßt sich mittels Gl. 6 der tetraedrische Charakter (THC Wert) berechnen.^[56] θ_n sind hierbei die sechs Winkel zwischen den am Boratom gebundenen Substituenten. Die Werte liegen eng beieinander. Um zu zeigen, wo die Unterschiede der Strukturen 22 liegen, wurden in Abb. die Kristallstrukturen von (S)-**21a-c** bzw. (S)-21a und (S)-22 übereinander gelegt.

Im Fall a) sieht man, dass die Moleküle fast deckungsgleich sind. Im Fall b) hingegen wird deutlich, dass die beiden regioisomeren Verbindungen (vor allem um den aromatischen Rest am Bor) struktuelle Unterschiede aufweisen.



Abb. 22: a) Überlagerung der Kristallstukturen (S)-21a (rot), 21b (gruen), 21c (gelb)
b) Überlagerung der Kristallstrukturen (S)-21a (rot) und (S)-22 (gruen).

Die UV-VIS Spektren der racemischen Bor-Imin-Komplexe **21a-c** und **22** (Abb. 23) sind denen aus Abb. 19 (erwartungsgemäß) sehr ähnlich. Auch die regioisomere Verbindung **22** hat den gleichen Verlauf.



Abb. 23: UV-VIS Spektren der racemischen Bor-Imin Komplexe 21a-c und 22 in Acetonitril.

3.2.3 Synthese und Charakterisierung racemischer Bor-Amin-Komplexe

Da ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Synthese von Bor-Amin Komplexen war, stellte sich ebenfalls die Frage nach der kinetischen Stabilität dieser Komplexe im Vergleich mit den Bor-Imin-Komplexen. Dementsprechend wurden analog den Verbindungen **21** und **22** racemische Bor-Amin-Komplexe hergestellt. Deren Synthese ging von den gleichen Edukten aus, beinhaltete aber einen zusätzlichen Reaktionsschritt, die Reduktion des Iminliganden zu dem entsprechenden Amin-liganden (Schema 12).



Schema 12: Synthese der racemischen Bor-Amin-Komplexe 23 und 24.

Die Reduktion erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift der Arbeitsgruppe De Kimpe^[74] mit Natriumcyanoborhydrid. Im Vergleich zum Natriumborhydrid ist ein Hydrid gegen eine Cyanogruppe ausgetauscht. Dadurch wird neben der Elektronendichte am Bor auch die Reaktivität so stark verringert, dass man es sogar in wässrigen Lösungen als Reduktionsmittel einsetzen kann. Es zeigte sich, dass der entstandene Aminligand instabil ist und sich mit der Zeit zersetzt. Abhilfe schaffte die Protonierung mit verdünnter Salzsäure. Das so erhaltene Amin-Hydrochlorid ist stabiler und konnte zumindest einige Stunden gelagert werden. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit wurden die Reduktionsprodukte nicht weiter aufgereinigt oder charakterisiert, sondern direkt mit der Boronsäure weiter umgesetzt. Zur Freisetzung des Aminliganden in situ wurden der Reaktion 1,5 Äguivalente Natriumhydrogencarbonat zugefügt. Die Verbindung 23 entstand leider nur in Spuren, die mittels ESI-Massenspektroskopie nachgewiesen werden konnten. Dagegen erfolgte die Komplexierung des regioisomeren Aminliganden mit Boronsäure 8a in guter Ausbeute und lieferte den farblosen, racemischen Bor-Amin-Komplex 24 (Schema 12). Eine Übersicht der spektroskopischen Daten gibt Tabelle 5.

Verbindung	Ausbeute / %	R _f (CHCl ₃ /EE 10:1)	Schmelz- punkt / °C	¹¹ B-NMR / ppm	BN- Abstand / pm	THC- Charakter B / %	THC- Charakter N / %
(rac)- 24	63	0,75	157	5,5	159,5	75	71

Tabelle 5: Übersicht der spektroskopischen Daten von (rac)-24.

Von Verbindung (*rac*)-**24** konnte ebenfalls eine Kristallstruktur erhalten werden, die in Abb. 24a dargestellt ist. Um die strukturellen Unterschiede zwischen dem Bor-Imin-Komplex **22** und Bor-Amin-Komplex **24** besser zu erkennen, wurden diese Strukturen in Abb. 24b übereinander gelegt. Man kann sehr gut sehen, dass die Brücke mit den beiden Phenylringen in **24** durch den sp³-hybridisierten Stickstoff viel stärker eingeknickt ist, als bei **22**, wo der Stickstoff sp²-hybridisiert ist.



Abb. 24: a) Kristallstruktur von (S)-24 b) Überlagerung der Kristallstukturen (S)-22 (rot) und (S)-24 (gruen).

Vergleicht man das UV-VIS Spektrum des Bor-Imin-Komplexes **22** mit dem des Bor-Amin-Komplexes **24** (Abb. 25), so erkennt man direkt, dass die Bande bei 400 nm verschwunden ist. Grund ist natürlich das Fehlen des Imin-Chromophors in **24**, womit die Verbindung farblos ist.



Abb. 25: UV-VIS Spektren von (rac)-22 und (rac)-24 in Acetonitril.

3.2.4 Aufklärung der Absoluten Konfiguration

Für die Bestimmung der Racemisierungsenergie wurden die racemischen Verbindungen **21a-c** und **22** mittels chiraler HPLC (Säule OD-H) in ihre Enantiomeren getrennt. Von den Enantiomeren, die zuerst von der Säule eluierten,



Abb. 26: CD-Spektren von (*R*)-21a-c und (*R*)-22 in n-Hexan.

wurden CD Spektren aufgenommen (Abb. 26). Um die absolute Konfiguration dieser Enantiomere aufzuklären, gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine Übersicht gibt die Literatur ^[75]. Da für die Trennung des Racemates nur eine analytische HPLC-Säule zur Verfügung stand, war die Enantiomerenmenge zu gering für eine "klassische" Bestimmung der absoluten Konfiguration mittels Röntgenbeugung. Von Prof. S. Grimme (Universität Münster) wurde daher das CD-Spektrum von Verbindung (*R*)-**21a** durch eine Dichtefunktionalmethode mit dem TURBOMOLE-Programm^[76] simuliert (siehe Abb. 27). In diesem wurde die Molekülstruktur durch ein DFT-Niveau (Dichtefunktionaltheorie) vollständig optimiert, in welchem eine nicht-empirische PBE-Funktion^[77] mit Dispersionskorrektur (DFT-D^[78]), sowie ein Gaussian Atomorbital-Basissatz (TZVP^[79]) eingesetzt sind. Diese Daten wurden anschließend in einer zeitabhängigen DFT-Rechnung (TDDFT^[80, 81]) verwendet. Um künstlich angeregte Zustände mit Charge-Transfer Charakter zu vermeiden, wurden die TDDFT-Rechnungen mit einer BH-LYP Hybrid Funktion^[82] kombiniert. Zum Schluß wurden alle berechneten Anregungsenergien um 0,6 eV bathochrom verschoben, um einen typischer Fehler von TDDFT/BHLYP-Behandlungen zu umgehen. Die theoretischen Intensitäten wurden um einen Faktor 0,02 verkleinert. In Abb. 27 ist das berechnete CD-Spektrum zusammen mit dem gemessenen (aus Abb. 26) dargestellt. Die weitgehende Übereinstimmung beweist eindeutig, dass jenes Enantiomer mit dem positiven Cotton-Effekt bei höheren Wellenlängen (R)konfiguriert ist.



Abb. 27: Vergleich von gemessenem (in *n*-Hexan) und berechnetem CD-Spektrum von (*R*)-21a.

Für die Verbindungen **21b**, **21c** und **22** konnten analoge Spektren erhalten und damit ebenfalls die (*R*)-Konfiguration bestätigt werden. Die Simulation von CD-Spektren und deren Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen liefert eine schnelle und sichere Bestimmung der absoluten Konfiguration. Die Berechnung von CD-Spektren wird auch erfolgreich für die Konfigurationsaufklärung von Naturstoffen verwendet.^[83, 84]

3.2.5 Bestimmung der Racemisierungsbarriere

Um die Racemisierungsenergie und damit die kinetische Stabilität des Bors zu wurden die getrennten Bor-Imin-Enantiomere **21a-c** und ein bestimmen, Enantiomer von Verbindung 24 bei konstanter Temperatur erwärmt und die Abnahme des Drehwertes gegen die Zeit aufgenommen. Als Lösemitttel wurde n-Decan verwendet, da es aprotisch, inert und hochsiedend ist. Für die Inversion des Stereozentrums muss eine Bindung gebrochen werden. Da die BN-Bindung die Labilste ist, wird diese beim Erwärmen zuerst gespalten. Dadurch bildet sich ein achiraler Bor Komplex, in dem das Bor eine trigonal planare Geometrie einnimmt. Wird die Bor-Stickstoff Bindung wieder geknüpft, so gibt es analog zur monomolekularen nukleophilen Substitution (S_N1) zwei Produkte. Entweder bildet sich die Ausgangsverbindung oder das Enantiomer. Mechanistisch ist dies in Abb. 28 am Beispiel des Bor-Imin-Komplexes (R)-21a wiedergegeben. Als Ergebnis hat man keine enantiomerenreine Verbindung mehr, sondern nur noch ein enantiomerenangereichertes Gemisch. In Verbindung 24 ist neben dem Stereozentrum am Bor auch der Stickstoff Chiralitätszentrum. Spaltet man die BN-Bindung, so entsteht ebenfall ein achiraler Komplex. Bildet sich bei Bindungsknüpfung das Enantiomer, so ändern beide Stereozentren ihre Konfiguration.



Abb. 28: Mechanismus der Racemisierung am Beispiel von (R)-21a.

Alternativ ließ sich die Racemisierung auch mittels chiraler HPLC verfolgen. Man benötigt lediglich eine Methode, die zwischen beiden Enantiomeren unterscheiden kann. Beide Messmethoden lieferten gleiche Ergebnisse. Das Polarimeter bietet den Vorteil, dass man keine Proben aus der Lösung ziehen muss und den Messwert (Drehwert) direkt ablesen kann. An dieser Stelle ist aber zu beachten, dass die Abnahme des Drehwertes nicht der Abnahme des reinen Enantiomers gleich gesetzt werden darf. Der Drehwert fällt doppelt so schnell wie der Anteil des Enantiomers. Grund ist, dass der Drehwert des anderen Enantiomers ein entgegen gesetztes Vorzeichen besitzt. Hat man eine Lösung aus zwei Enantiomeren, so setzt sich der Drehwert der Lösung aus den Einzeldrehwerten der beiden Enantiomeren zusammen. Um den Anteil eines Enantiomers zu bestimmen, muss man berücksichtigen, dass beim maximalen Drehwert der Anteil 100 % entspricht, und bei einem Drehwert von Null ein Anteil von 50 % zu Grunde liegt.

Aus der zeitlichen Abnahme eines Enantiomers bei konstanter Temperatur ließ sich die Geschwindigkeitskonstante (k_{rac}) emitteln. Sie entspricht dem Exponenten im exponentiellen Zerfallsgesetz. Mit dieser ließ sich mittels Gl. 7 die Gleichgewichtskonstante (K^*), und anschließend mit Gl. 8 die Racemisierungsenergie (ΔG^{\neq}) berechnen.^[85] Die kinetischen Daten dieser Berechnung sind zusammengefasst in Tabelle 6 dargestellt.

$$K^{\neq} = \frac{k_{rac} \cdot h}{k \cdot T} \qquad \qquad \text{Gl. 7}$$

$$\Delta G^{\neq} = -R \cdot T \cdot \ln K^{\neq} \qquad \qquad \text{Gl. 8}$$

K^{*}: Gleichgewichtskonstante des aktivierten Komplexes

krac: Geschwindigkeitskonstante der Racemisierung (= Exponent)

- h: Planck Konstante (6,626 10⁻³⁴ J s)
- k: Boltzmann Konstante $(1,38 \ 10^{-23} \ J \ K^{-1})$
- T: Messtemperatur in K (siehe Tabelle 6)
- R: Molare Gaskonstante (8,31 J mol⁻¹ K⁻¹)

Verbindung	Methode	Messtemp. / K	k _{rac}	K [≠] / s ⁻¹	∆G [≠] / kJ mol ⁻¹
21a	Polarimeter	348,2	- 2,6 10 ⁻⁴	4,14 10 ⁻¹⁷	109,2
21a	Chirale HPLC	360,0	- 8,9 10 ⁻⁴	1,20 10 ⁻¹⁶	109,7
21b	Chirale HPLC	365,5	- 1,3 10 ⁻⁴	3,15 10 ⁻¹⁷	115,1
21c	Polarimeter	325,3	- 1,0 10 ⁻⁴	1,48 10 ⁻¹⁷	104,8
24	Chirale HPLC	325,4	-4,1 10 ⁻⁴	6,11 10- ¹⁷	101,0

Tabelle 6: Zusammenfassung der kinetischen Daten für die Racemisierung von 21a-c und 24.

Die höchsten Racemisierungsenergien erhielt man für Substanzen, die einen negativen induktiven Effekt am Arylring des Bors aufweisen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeitsgruppe Toyota (Abb. 29), welche die Racemisierungsbarrieren der Acylborane **14**^[67] bestimmten. Auch hier zeigte sich, dass die Barriere mit steigendem negativem induktivem Effekt zunimmt.



Abb. 29: Acylborane 14 und deren Racemisierungsenergien.

Die Inversionsbarriere des Bor-Amin-Komplexes 24 ist bei fast gleichem Bor-Stickstoff Abstand deutlich geringer als im Bor-Imin-Komplex 21a (Tabelle 7). Obwohl der sp³-hybridisierte Stickstoff in Verbindung 24 zweifellos den besseren Donor-Liganden darstellt, ist die Bindung zwischen dem sp²-hybridisierten Iminstickstoff und dem Boratom in 21a stabiler. Gründe können eventuell in einer ungünstigeren Geometrie, Ringspannung oder schlechterem Überlappen der Orbitale liegen. Der elektronische Einfluß eines Substituenten auf den Reaktionsablauf kann durch die Lineare Freie-Energie Beziehung beschrieben werden. Hierbei sollte der zu untersuchende Substituent so weit vom Reaktionszentrum entfernt sein, dass keine sterischen Effekte die Reaktion beeinflussen. In den Bor-Komplexen **21** und **24** befinden sich die Substituenten (-Cl, -NO₂, -CH₃) in *para*-Stellung des Aromaten, weit genug vom Reaktionszentrum entfernt. Somit sind alle Einflüsse des Substituenten auf elektronische (induktive) Effekte zurückzuführen. Hammett untersuchte den Einfluss von Substituenten in der *meta* und *para* Position verschiedener Benzoesäuren bezüglich ihrer Dissoziationsgeschwindigkeiten und führte die σ -Parameter ein.^[86] Elektronenziehende Substituenten in *para* Position erhöhten die Säurestärke (positiver σ -Wert), wohingegen elektronenschiebende Substituenten diese erniedrigten (negativer σ -Wert). In Tabelle 7 sind die Parameter für die Substituenten in den Verbindungen **21** und **24** wiedergegeben.

Verbindung	Substituent	σ_{para}	∆G [≠] / kJ mol ⁻¹	BN-Abstand / pm
21a	-Cl	0,23	109,5	159,7
21b	-NO ₂	0,78	115,1	157,8
21c	-CH ₃	-0,17	104,8	161,5
24	-Cl	0,23	101,0	159,5

Tabelle 7: Parameter der Linearen Freien-Energie Beziehung für Verbindungen 21 und 24.

Es stellte sich die Frage, ob die berechnete Racemisierungsenergie neben den Hammett Parametern auch mit anderen Eigenschaften, wie z.B. dem Bor-Stickstoff Abstand korreliert. Hierzu wurde in Abb. 30 die Racemisierungsenergie gegen den BN-Abstand aufgetragen. Für die racemischen Bor-Imin Komplexe **21a-c** ergibt sich eine Gerade. Damit ist es möglich, analoge Verbindungen **21** herzustellen, die entweder eine gewünschte Racemisierungsenergie bzw. einen vorher gewünschten Bor-Stickstoff Abstand aufweisen. Dazu muss man nur die Boronsäure mit dem passenden σ -Wert in der *para*-Position auswählen.



Abb. 30: Auftragung der Racemisierungsenergien gegen den BN-Abstand der racemischen Bor-Komplexe 21 und 24.

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass die synthetisierten Bor-Imin und Bor-Amin-Komplexe alle bei Raumtemperatur stabil sind und im Vergleich zu den Acylboranen 14^[66] auch elektronenschiebende Reste am Bor tragen können. Um die Grenzen dieser Stabilität auszutesten, wurde Verbindung (*rac*)-21d hergestellt.



Hier befindet sich am Bor kein aromatischer Rest, sondern eine Methylgruppe (Abb. 31). Dass im ¹H-NMR zwei Signale für die diastereotopen Protonen der CH₂ Gruppe zu erkennen sind, zeigt den stereogenen Charakter des Boratoms. Allerdings lassen sich die Enantiomere mittels chiraler HPLC nicht mehr trennen und ergeben einen breiten Peak.

Abb. 31: Struktur von Bor-Imin-Komplex (*rac*)-**21d**.

3.3 Diastereomerenreine Bor-Amin-Komplexe

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, begrenzt die intensive Gelbfärbung aller Metall-Imin-Komplexe die Anwendung als Dopanden für nematische Flüssigkristalle. Die logische Konsequenz daraus war die Darstellung von Metall-Amin-Komplexen. Bereits von M. Engelmann^[12] wurde versucht, diastereomerenreine Bor-Imin-Komplexe des Typs **7** mittels Hydrierung zu reduzieren. Hierbei zeigte sich keine Reaktion, was für die Stabiltät der Bor-Imin-Komplexe spricht. Erfolgreicher war die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid. Dabei wurde der Komplex aber hydrolysiert und es bildete sich der Amin-Ligand **25**. Dieser konnte anschließend wieder mit der Boronsäure **8a** zum Bor-Amin-Komplex **26** umgesetzt werden (Schema 13).^[12] Die Konfiguration der Chiralitätszentren am Stickstoff und Bor wurde nicht aufgeklärt.



Schema 13: Darstellung des Bor-Amin-Komplexes 26.

Somit gelang die Synthese von Bor-Amin-Komplexen auf indirektem Weg. Erstrebenswert wäre natürlich die direkte Reduktion des Iminliganden zum Aminliganden **25**.

3.3.1 Synthese diastereomerenreiner Bor-Amin-Komplexe

Aufgrund der bereits beschriebenen, aufwendigen Synthese von (R)-1^[3] ging man nicht vom Iminliganden (R)-3 aus, sondern zur Verwendung des regioisomeren Iminliganden (R)-4a (siehe Schema 7) über. Zunächst wurde die Reduktion nach einer Vorschrift der Arbeitsgruppe Beltrán^[64] mittels Natriumborhydrid versucht. Die gelbe Reaktionslösung wurde entfärbt, was für eine Reduktion sprach, allerdings führte anschließende Zersetzung zu einem Produktgemisch. Dies zeigte, dass der Aminligand instabil ist und sich schnell zersetzt. Die Lösung des Problems war die Verwendung von Natriumcyanoborhydrid nach einem modifizierten Protokoll der Arbeitsgruppe De Kimpe^[74]. Die Synthese wurde so durchgeführt, dass der Iminligand zusammen mit Natriumcyanoborhydrid in Methanol gelöst wurde. Erst durch Zugabe von verdünnter Salzsäure entfärbte sich die Reaktionslösung vollständig innerhalb weniger Minuten und lieferte quantitativ das gewünschte Produkt (R)-**27a** als Aminligand-Hydrochlorid (Schema 14).



Schema 14: Darstellung des Aminliganden (R)-27a als Hydrochlorid.

Dies zeigte, dass die Reduktion nur ablief, wenn das Imin durch Protonierung aktiviert wurde. Weiterhin wurde durch die Säurezugabe das entstandene Amin protoniert, wodurch seine Stabiltät deutlich gesteigert werden konnte. Für eine längere Lagerung ist aber auch das Hydrochlorid nicht stabil. Da die Umsetzung nahezu quantitativ verlief, wurde Verbindung **27** nicht weiter aufgereinigt und sofort mit Boronsäuren zu Bor-Amin-Komplexen **28** umgesetzt. Da für die Komplexierung der (freie) Aminligand benötigt wurde, setzte man der Reaktionslösung 1,5 Äquivalente Natriumhydrogencarbonat als Base hinzu, um das Amin in situ freizusetzen. Nach vierstündigem Erhitzen in Toluol entstanden in guten Ausbeuten die Bor-Amin-Komplexe 28 (Schema 15). Zunächst wurde Ligand (R)-27a mit verschiedenen aromatischen Boronsäuren zu den Verbindungen 28aa, 28ad, 28ae-28aj umgesetzt, um den Einfluß dieser Substituenten auf den HTP Wert zu untersuchen. Hierbei konzentrierte man sich auf Derivate, die entweder in para-Position elektronenziehende (8a, 8d, 8f, 8j) oder elektronenschiebende (8g, 8i) Substituenten tragen, bzw. auf Heteroaromaten (8h). Aliphatische Boronsäuren wurden nicht in Betracht gezogen, da diese bereits in den Bor-Imin Komplexen 9 sehr niedrige Verdrillungen ergaben. Da sich die Bor-Amin-Komplexe sehr einfach in modularer Weise aus Aminoalkohol, aromatischen ortho-Hydroxyaldehyd und Boronsäure aufbauen ließen, wurden in anschließenden Synthesen die einzelnen Bausteine variiert (Schema 15). So gelangte man durch Verwendung des 3,5-Di-tertbutyl-2-hydroxybenzaldehyds zu den Bor-Amin Komplexen 28ba, 28bi und 28bj, um den Einfluss des aromatischen Aldehyds zu studieren. Durch den Einsatz von Aminoalkohol 2b und dem 3,5-Difluor-2-hydroxybenzaldehyd erfolgte in 28cj und 28dj die Einführung von Fluoratomen in verschiedene Positionen der Komplexe. Ziel war es hierbei zum einen den Einfluß elektronenziehender Substituenten an verschiedenen Stellen von 28 auf den HTP Wert zu untersuchen und zum anderen die Wechselwirkung zwischen Dopand und Nemat mittels ¹⁹F-NMR Spektroskopie zu studieren (siehe Kapitel 3.3.4). Verbindung 2b wurde von M. Sigloch zur Verfügung gestellt, der diese in seiner Promotion beschrieben hat. Schließlich wurde Verbindung 28ea - basierend auf Aminoalkohol 2c - synthetisiert, um die Notwendigkeit der geminalen Diarylhydroxymethyleinheit zu überprüfen, die sich bereits in vielen katalytischen Reaktionen als sehr wirkungsvoll erwiesen hat.^[87] Alle 28 vierzehn hergestellten Bor-Amin Komplexe wurden über Säulenchromatographie (Laufmittel Chloroform/Ethylacetat 10:1) gereinigt und als weiße, amorphe, sowie luft- und feuchtigkeitsstabile Feststoffe erhalten (Schema 15).



Schema 15: Darstellung einer Bibliothek diastereomerenreiner Bor-Amin-Komplexe 28 Ausbeuten: 4a: 83 %, 4b: 56 %, 4d: 30 %, 4e: 69 %, 4f: 61 %.

3.3.2 Charakterisierung der Bor-Amin-Komplexe

Die relative Konfiguration der Bor-Amin-Komplexe konnte durch Kristallstrukturanalyse der Verbindungen **28aa** und **28cj** aufgeklärt werden (Abb. 32). In beiden Verbindungen sind der fünf- und sechsgliedrige Ring *cis* miteinander verknüpft, wodurch die Ringspannung minimiert wird. Sowohl das Stickstoff-, als auch das Boratom sind Chiralitätszentren und nehmen eine pyramidale Geometrie ein. Im Fall von **28aa** ergibt sich die (R_B , R_C , S_N)-Konfiguration. Obwohl Verbindungen **28aa** und **28cj** homochiral sind, ergibt sich hierfür die (S_B , R_C , S_N)-Konfiguration. Diese Umkehr ist eine Folge der veränderten Prioritäten in den Cahn-Ingold-Prelog Regeln.^[88]



Abb. 32: Kristallstrukuren der Bor-Amin-Komplexe (R_B, R_C, S_N)-28aa und (S_B, R_C, S_N)-28cj.

Wie bereits bei den Bor-Imin-Komplexen **9a-d** beobachtet, stehen auch bei den Komplexen **28** der Arylrest am Bor und der Phenylring am stereogenen Kohlenstoff *cis* zueinander. In der Kristallstruktur von **28aa** erkennt man weiterhin ein Molekül Methanol, welches beim Kristallisieren über eine Wasserstoffbrückenbindung zum Proton am Stickstoff gebunden wurde. Hierbei tritt das Wasserstoffatom am Stickstoff als Donor und der Sauerstoff im Methanol als Akzeptor auf. Durch Vergleich der CD Spektren (Abb. 33 und 34) der restlichen Bor-Amin-Komplexe mit dem von (R_B , R_C , S_N)-**28aa** lässt sich für diese ebenfalls die (R_B , R_C , S_N)-Konfiguration eindeutig festlegen.

Verbindung	BN-Abstand / pm	THC-Charakter Bor / %	THC-Charakter Stickstoff / %
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28aa	161,9	73,8	83,8
$(S_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ - 28cj	165,4	67,7	68,7

Tabelle 8: Vergleich der Kristallstrukturdaten von (R_B , R_C , S_N)-28aa und (S_B , R_C , S_N)-28cj.

Die Bor-Stickstoff Abstände liegen im Bereich einer koordinativen Bindung und der tetraedrische Charakter des Boratoms ist etwas größer als im Bor-Imin Komplex **9c**. Für den Stickstoff lässt sich nun ebenfalls der THC-Wert nach Höpfl^[56] berechnen (Tabelle 8). Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Ausbeuten sind bis auf wenige Ausnahmen akzeptabel und die ¹¹B-NMR Verschiebungen beweisen erneut eindeutig das Vorliegen eines vierfach substituierten Boratoms.

Verbindung	Ausbeute	R _f : (CHCl ₃ /EE 10:1)	Schmelz- punkt / °C	¹¹ B-NMR / ppm
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28aa	46 %	0,82	142	5,1
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ad	65 %	0,81	143	5,0
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ae	33 %	0,73	140	5,3
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28af	41 %	0,65	176	4,5
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ag	90 %	0,75	228 (Zersetzg)	5,0
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ah	13 %	0,64	(nicht bestimmt)	4,4
(R _B , R _C , S _N)- 28ai	38 %	0,71	144	6,0
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28aj	55 %	0,79	114	4,3

Tabelle 9: Übersicht der spektroskopischen Daten der Bor-Amin Komplexe 28.

Verbindung	Ausbeute	R _f : (CHCl₃/EE 10:1)	Schmelz- punkt / °C	¹¹ B-NMR / ppm
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ba	63 %	0,76	187	4,9
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28bi	45 %	0,67	140	5,4
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28bj	54 %	0,75	196	5,1
$(S_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ - 28cj	50 %	0,75	167	4,8
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28dj	64 %	0,78	153	5,1
(<i>R</i> _B , <i>R</i> _C , <i>S</i> _N)- 28ea	37 %	0,40	224	5,9

Die CD Spektren von **28** sind in den Abb. 33 und 34 dargestellt. Zur besseren Übersicht sind diese nach dem vorhandenen Naphthol- bzw. Phenolgerüst unterteilt.



Abb. 33: CD Spektren des Liganden **27a** sowie der Bor-Amin Komplexe **28** mit Naphtholgrundgerüst in Acetonitril.



Wellenlänge / nm

Abb. 34: CD Spektren der Bor-Amin-Komplexe 28ba, 28bi, 28bj, 28cj und 28dj in Acetonitril

Die UV-VIS Spektren des Liganden **27a**, sowie der Komplexe **28** sind in Abb. 35 dargestellt. Verbindungen, die das Naphthylgerüst (durchgezogene Linie) tragen, zeigen im Vergleich zu den Derivaten, die auf dem Benzaldehyd (gestrichelte Linie)



Abb. 35: UV-VIS Spektren der Bor-Amin-Komplexe 28 in Acetonitril.

basieren, eine zusätzliche Bande bei 240 nm. **28ai** und **28bi** tragen ein Ethoxybiphenyl als aromatischen Rest am Bor, was sich durch Absorption bei 270nm wiederspiegelt. Alle Bor-Amin-Komplexe **28** zeigen im Bereich größer 350 nm keine Absorption mehr. Somit besteht das Problem der Farbigkeit nicht mehr, womit sich die Anwendungsmöglichkeit als Dopanden erhöht.

3.3.3 HTP Messungen Bor-Amin-Komplexe

Die neuartigen Bor-Amin-Komplexe 28 wurden analog den Bor-Imin-Komplexen 9 hinsichtlich ihrer Verdrillungseigenschaften in den nematischen Flüssigkristallen 5-CB, ZLI-1840 und LC242 untersucht. Die gemessenen HTP Werte sind in Tabelle 10 dargestellt. In ZLI-1840 wurden alle Verbindungen vermessen. Da die Messwerte in 5-CB ähnlich wie in ZLI-1840 verlaufen, wurden im Fall von 28ah und 28ae keine Messungen durchgeführt, da sich hier ebenfalls nur geringe Werte ergeben hätten. Wie bereits bei den Komplexen 9 beobachtet, ist die Verdrillung des BASF-Nematen LC242 extrem schwierig. Aus diesem Grund wurden lediglich 28ai und 28bi als Dopanden eingesetzt, da sie sich in den anderen Nematen als sehr erfolgreich erwiesen. Leider konnte keine Verbesserung gegenüber den Bor-Imin-Komplexen 9 (Tabelle 2) erreicht werden. Die übrigen HTP Werte variieren in einem Bereich kleiner 10 bis über 100 µm⁻¹. Dies ist nicht verwunderlich, da die chirale Induktion auf nicht kovalenten Wechselwirkungen basiert. Damit ist sie abhängig von Eigenschaften, wie funktionellen Gruppen, Anzahl der aromatischen/ aliphatischen Ringe, Molekülgröße bzw. der Molekülausdehnung. Dies wird besonders deutlich, wenn man das Substitutionsmuster des aromatischen Ringes am Bor betrachtet. Die Verbindungen 28aa bis 28aj (Einträge 1 - 8) besitzen alle ein Naphthylgerüst. Weder der reine Phenyl (Eintrag 3), noch der 3-Thiophenylsubstituent (Eintrag 6) lieferten gute Verdrillungsstärken. Ein para-substituierter Phenylring (Einträge 1, 2, 4, 5, 7, 8) stellte sich als Favorit dar, wobei der Biphenyl-substituierte Bor-Komplex 28ai mit 95 µm⁻¹ den höchsten Wert ergab. Tauscht man das Naphthylgerüst gegen ein Di-tert-butyl-substituiertes aromatisches Grundgerüst aus (Einträge 9 - 11), so ergibt erneut das Biphenyl-substituierte Derivat einen hohen HTP Wert und führt in 5-CB mit 115 µm⁻¹ zu dem höchsten gemessenen Wert. Überraschend ergab der pentafluorierte Phenylring am Bor nur eine geringe Verdrillung (Eintrag 11).

	Verbindung	5-CB (30 °C)	ZLI-1840 (30 °C)	LC242 (110 °C)
1	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28aa	-50	-32	[a]
2	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ad	-46	-58	[a]
3	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ae	-30	-12	[a]
4	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28af	-43	-42	[a]
5	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ag	-60	-72	[a]
6	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ah	[a]	-22	[a]
7	(R _B , R _C , S _N)- 28 ai	-40	-95	-8
8	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28aj	-25	-61	[a]
9	(<i>R</i> _B , <i>R</i> _C , <i>S</i> _N)- 28 ba	-67	-45	[a]
10	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28bi	-115	-96	-5
11	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ - 28bj	-11	-12	[a]
12	$(S_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ - 28cj	-32	-30	[a]
13	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28dj	-44	-35	[a]
14	(<i>R</i> _B , <i>R</i> _C , <i>S</i> _N)- 28ea	[a]	-5	[a]

Tabelle 10:	Übersicht der HTP V	Verte für 28 in de	en Flüssigkristallen 5-CI	3. ZLI-1840 und LC242.
Tubelle To.			ch i tassigiti istatteri s ei	, בבו וסוס מוום בכב וב.

[a] Wert nicht bestimmt

Weitere Variation in dem phenolischen Grundgerüst mit dem Difluorderivat **28cj** (Eintrag 12) bzw. Ersatz der geminalen Diphenyle durch die korrespondierenden 3,5-Difluorphenyl Derivate (Eintrag 13) führen zu höheren HTP Werten als die analoge, nichtfluorierte Verbindung **28bj** (Eintrag 11). Die Triarylaminoethanol-Einheit mit der geminalen Diarylhydroxymethylgruppe ist oft ein essentieller Molekülbestandteil chiraler Liganden oder Katalysatoren.^[87] Alle Bor-Amin Komplexe, außer **28ea**, weisen dieses Merkmal auf. Damit soll die Frage beantwortet werden, ob diese Gruppe ebenfalls einen Einfluß auf die Verdrillung von Flüssigkristallen hat. Vergleicht man den sehr geringen HTP Wert von Verbindung **28ea** (Eintrag 14) mit dem von **28aa** (Eintrag 1), so wird klar, dass die "magische" Diarylhydroxymethylgruppe einen erheblichen Einfluß auf die Bildung einer cholesterischen Phase hat und unterstreicht erneut die Analogie zwischen Verdrillung einer nematischen flüssigkristallinen Phase und der asymmetrischen Katalyse. Alle Messungen ergaben ein negatives Vorzeichen, das eine linkshändige Helix implizierte.

Neben der Grandjean-Cano Mikroskop Methode eignet sich auch die CD Spektroskopie als Nachweis der cholesterischen Phase bzw. zur Bestimmung des HTP Wertes.^[89] Der Drehsinn der Helix lässt sich nach dieser Methode einfach und eindeutig bestimmen. Ein negativer Cotton Effekt in dem induzierten CD Spektrum beweist eine links-händige Helix, ein positiver Cotton Effekt eine Rechtshändige.^[45]



Abb. 36: a) CD Spektrum von (R_B , R_C , S_N)-**28bi** in CH₃CN b) Induziertes CD Spektrum von (R_B , R_C , S_N)-**28bi** im Nematen 5-CB.

Beispiel Dies ist am der Verbindung 28bi in Abb. 36 dargestellt. Das obere Spektrum die charakteristischen zeigt Cotton-Effekte 28bi von in Acetonitril bei 215 und 255 nm. Das induzierte CD Spektrum erhielt man durch Lösen des Dopanden 28bi im Nematen 5-CB (Verhältnis 1:320) und anschließende Messung des Spektrums. Ein Lösemittel darf an dieser Stelle nicht verwendet werden, da es den Flüssigkristall bzw. den Dopanden solvatisiert und damit die Helixbildung stört. Aufgrund des milchig-trüben Flüssigkristalls Erscheinens des kann man keine Standardküvette mit 1 cm Dicke verwenden, sondern benötigt eine spezielle, zusammenklappbare Küvette mit einer Schichtdicke von 10 µm. Vergleicht man die beiden Spektren 36a und 36b miteinander, so erkennt man zum einen die bathochrome Verschiebung in den Cotton Effekten und zum Zweiten die enorme Intensitätssteigerung von 0,8 auf über 5000. Diese Effekte beweisen klar und eindeutig die Bildung einer helikalen Struktur. Aufgrund der geringen Konzentration des Dopanden, ist der Cotton Effekt nicht sichtbar. Der negative Cotton Effekt kennzeichnet eine linksgewundene Helix und liefert damit das gleiche Vorzeichen, wie die Mikroskopmessungen.

3.3.4 Wechselwirkung der Bor-Amin-Komplexe mit nematischen Flüssigkristallen

Viele Versuche wurden unternommen, die Wechselwirkung zwischen chiralen Dotierstoff und nematischen Flüssigkristall auf einer supramolekularen Ebene zu verstehen. Die meisten Modelle basieren auf theoretischen Berechnungen oder spektroskopischen Informationen.^[43, 45, 47, 89-95] Um in unserem Fall die Wechselwirkung der neuartigen Bor-Amin-Komplexe 28 mit den Nematen 5-CB und ZLI-1840 zu studieren, wurde die NMR-Spektroskopie verwendet. Der modulare Aufbau der Komplexe 28 ermöglicht die Einführung von Fluoratomen an verschiedenen Positionen der Moleküle. Von den so hergestellten Verbindungen 28aj, 28bj, 28cj und 28dj wurden die ¹⁹F-NMR Verschiebungen in An- und Abwesenheit der Flüssigkristalle 5-CB bzw. ZLI-1840 gemessen. In Tabelle 11 sind die Messwerte zusammengefasst. Hierbei bedeutet eine positive Differenz ($\Delta\delta$) eine Tieffeldverschiebung, sowie eine negative Differenz eine Hochfeldverschiebung. Die ¹⁹F-NMR Spektroskopie eignet sich sehr gut zum Nachweis von nicht kovalenten Wechselwirkungen, da sie wenige, scharfe Signale über einen großen Meßbereich liefert, so dass auch kleine Veränderungen detektierbar sind. Da man für NMR Messungen (abgesehen von Festkörper NMR) eine klare Lösung benötigt, war noch ein inertes Lösemittel erforderlich. Zunächst wurde deuteriertes Chloroform verwendet (Einträge 1-3). Die Verschiebungen hierbei sind gering, da das polare Lösemittel Chloroform die Moleküle solvatisiert und damit die Wechselwirkung

	Bor-Amin Komplex	Lösemittel /Nemat	¹⁹ F- NMR	$F_p \xrightarrow{F_m} F_o$ $F_m \xrightarrow{F_o} B$				
			/ppm	ortho	meta	para	weiter	e Fluor
1	28aj	CHCl ₃	δ	-135,7	-162,1	-155,5	-	-
2	28aj	CHCl ₃ /ZLI-1840	Δδ	+0,1	-0,4	-0,5	-	-
3	28aj	CHCl ₃ /5-CB	Δδ	+0,1	-0,3	-0,4	-	-
4	28aj	Toluol	δ	-135,2	-161,5	-154,7	-	-
5	28aj	Toluol/ZLI-1840	Δδ	+0,2	-1,6	-1,9	-	-
6	28aj	Toluol/5-CB	Δδ	+0,4	-1,7	-2,0	-	-
7	28aj	C ₆ D ₁₂	δ	-136,7	-163,8	-157,6	-	-
8	28aj	C ₆ D ₁₂ /5-CB	Δδ	+1,9	-0,1	-0,2	-	-
9	28bj	Toluol	δ	-140,7	-167,7	-162,4	-	-
10	28bj	Toluol/ZLI-1840	Δδ	+0,7	-0,2	-0,3	-	-
11	28bj	Toluol/5-CB	Δδ	+0,6	-0,2	-0,2	-	-
12	28bj	C ₆ D ₁₂	δ	-136,7	-164,1	-159,1	-	-
13	28bj	C ₆ D ₁₂ /5-CB	Δδ	+1,4	0,0	0,0	-	-
14	28cj	Toluol	δ	-138,0	-164,9	-158,2	-124,5	-130,7
15	28cj	Toluol/ZLI-1840	Δδ	+1,5	-0,5	-0,7	-0,4	-0,6
16	28cj	Toluol/5-CB	Δδ	+1,3	-0,4	-0,5	-0,2	-0,5
17	28cj	C ₆ D ₁₂	δ	-136,2	-163,7	-157,4	-122,6	-128,2
18	28cj	C ₆ D ₁₂ /5-CB	Δδ	+2,6	-0,4	-0,5	-0,6	-1,2
19	28dj	Toluol	δ	-136,5	-162,9	-156,8	-109,4	-109,5
20	28dj	Toluol/ZLI-1840	Δδ	+1,9	-0,6	-0,6	-0,2	-0,4
21	28dj	Toluol/5-CB	Δδ	+1,9	-0,5	-0,6	-0,2	-0,4
22	28dj	C ₆ D ₁₂	δ	-136,7	-163,2	-157,5	-109,4	-109,5
23	28dj	C ₆ D ₁₂ /5-CB	Δδ	+3,0	-0,6	-0,6	-0,4	-0,5

Tabelle 11: Einfluss der Nematen ZLI-1840 und 5-CB auf die ¹⁹F-NMR Verschiebungen in den Bor-Amin-Komplexen **28aj**, **28bj**, **28cj** und **28dj** in verschiedenen Lösemitteln.

zwischen Dopand und Nemat stört. In unpolaren Lösemitteln wie Toluol oder deuteriertem Cyclohexan (C6D12) hingegen erfolgt keine Solvatisierung und die Differenzen in den Verschiebungen sind deutlich größer. So werden die meta und para Signale von **28aj** in Toluol bis zu 2,0 ppm hochfeldverschoben bzw. im Fall von Cyclohexan werden die ortho Signale um 1,9 ppm tieffeldverschoben (Einträge 4-8). In allen drei Lösemitteln erkennt man klar voneinander getrennte Signale für die verschiedenen Fluoratome in den ortho, meta und para Positionen. Desweiteren sind die Verschiebungen für die Nematen 5-CB und ZLI-1840 ähnlich (vgl. Eintrag 20/21). Dies spricht für gleiche Wechselwirkungen mit den chiralen Dopanden. Die Messungen der verbleibenden Verbindungen 28bj, 28cj und 28dj wurden nur in Toluol und Cyclohexan durchgeführt. Auch hier traten deutliche Hoch- und Tieffeldverschiebungen auf (Einträge 9-23). Im Fall von 28cj und 28dj treten zwei weitere Resonanzen für Fluoratome auf. Zum einen die beiden Fluoratome im Phenolteil bzw. die Paare diastereotoper Fluoratome in der 3,5-Difluorphenyleinheit. In beiden Fällen geminalen treten geringe Hochfeldverschiebungen auf (Einträge 14-23). Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass die Effekte der Nematen auf die geminale Diaryleinheit bzw. den Phenolteil nicht spezifisch sind. Im Gegensatz dazu wird der Pentafluorphenylring am Bor in einer besonderen Weise beeinflusst, was durch die Diskriminierung des ortho-Signals (Tieffeldverschiebung) im Vergleich zum meta bzw. para-Signal (Hochfeldverschiebung) deutlich wird. Daraus lässt sich eine π - π Wechselwirkung des aromatischen Rings im Flüssigkristall mit dem Arylring am Bor schließen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der HTP Messungen (Tabelle 10), bei denen der stärkste Einfluss auf die Verdrillung durch den Arylrest am Bor auftrat.

Neben der π -Stapelung ist eine weitere nichtkovalente Wechselwirkung zwischen der nematischen Phase und dem Bor-Amin-Komplex zu berücksichtigen. Beide Nematen 5-CB und ZLI-1840 zeigen ähnliche HTP Werte und beeinflussen auch die Fluor-NMR-Verschiebungen analog. Ein Grund dafür könnte in der Nitrilgruppe liegen, die in beiden Flüssigkristallen als funktionelle Gruppe vorhanden ist. Wie bereits in der Kristallstruktur von **28aa** (Abb. 32) gesehen, ist das Proton der Aminogruppe azide genug, um als Wasserstoffbrückendonor zu fungieren. Wenn ein Benzonitril bzw. Flüssigkristall als Akzeptor angeboten wird, sollte sich eine
Wasserstoffbrücke ausbilden. Schematisch ist dies in Abb. 38a dargestellt. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden IR-Spektren von Verbindung **28bi** in 5-CB bzw. ¹H-NMR Spektren von **28aj** in 5-CB aufgenommen. Diese beiden Bor-Amin-Komplexe wurden willkürlich als Vertreter verwendet. Prinzipiell sind alle Komplexe geeignet, Wasserstoffbrücken auszubilden. In Tabelle 12 sind die IR Signale der CN-Dreifachbindung bei verschiedenen Zusätzen dargestellt. Bei Zugabe einer Verbindung, die als Wasserstoffbrückendonor agiert, verschiebt sich das Signal zu höheren Wellenzahlen, dass heißt die Bindung wird stärker. Als Vergleich wurde eine Messung mit Diisopropylamin durchgeführt, das ebenfalls eine NH Proton enthält. Die Verschiebung beträgt nur wenige Wellenzahlen, ist aber in Übereinstimmung mit ähnlichen Messungen an Benzonitril.^[96]

Verbindung	IR (CN-Bande) / cm ⁻¹	
5-CB	2224,7	
5-CB mit 28bi (1:1)	2227,2	
5-CB mit Diisopropylamin (1:1)	2225,6	

Tabelle 12: Veränderung des IR Signals (CN-Bande) von 5-CB bei verschiedenen Zusätzen.

Daneben wurde das ¹H-NMR Spektrum von **28aj** in deuteriertem Cyclohexan bei verschiedenen Konzentrationen des Nematen 5-CB gemessen. Abb. 37 zeigt die relevanten Teile des Spektrums. Von links nach rechts sind das die NH-Gruppe, das tertiäre benzylische Proton, sowie die diastereotope CH₂-Gruppe. Je größer der Anteil an 5-CB, desto stärker werden die Signale Tieffeld-verschoben. Besonders ausgeprägt ist diese Verschiebung für das NH Signal, was deutlich auf eine Wasserstoffbrückenbindung hinweist. Sowohl die π Stapelung als auch die Wasserstoffbrücke treten nicht nur in apolaren Lösemitteln auf, sondern auch, wenn der Dopand nur im Flüssigkristall gelöst wird und eine cholesterische Phase bildet. Aus den spektroskopischen Daten haben wir ein Modell entwickelt, dass nicht nur die Hoch- und Tieffeldverschiebung der Fluoratome erklärt, sondern auch den Drehsinn der cholesterischen Flüssigkristallphase durch die chirale Induktion des Dotierstoffes berücksichtigt (siehe Abb. 38b).



Abb. 37: ¹H-NMR Verschiebungen von **28aj** in verschieden konzentrierten Lösungen mit 5-CB. (Signale von links nach rechts: NH, benzylische CHPh, sowie diastereotope CH₂).

Aufgrund der Wasserstoffbrücke wird der Flüssigkristall über das Nitril an die NH Gruppe angelagert. Durch die parallele Anordnung des aromatischen Restes am Bor mit dem ersten Arylring des Flüssigkristalls, dringen die *meta* und *para* Fluoratome in den diamagnetischen Ringstrom des Arylringes ein und werden demzufolge hochfeld verschoben. Die Tieffeldverschiebung der *ortho*-Signale kann durch die Nähe zur Nitrilgruppe erklärt werden. Wie in Abb. 38b zu erkennen, verhindert der aromatische Rest am Bor die Ausbildung der Helix nach vorne. Damit verbleiben zwei Drehrichtungen auf der Rückseite. Eine Drehung zur rechten Seite ist durch sterische Hinderung durch den Phenylring am chiralen Kohlenstoff und den *cis*orientierten, geminalen Phenylring benachteiligt. Daraus resultiert die Fortpflanzung zur "offenen", linken Seite, was als Anfang einer linkshändigen Helix betrachtet werden kann. Diese Korrelation zwischen der Konfiguration der Bor-Amin-Komplexe mit einer (M)-Helix ist in Übereinstimmung mit den HTP Messungen (Tabelle 10), aus denen ebenfalls eine linkshändige Helix hervorging.



Abb. 38: a) Wasserstoffbrücke zwischen dem Bor-Amin-Komplex **28** (Donor) und der Nitrilgruppe eines Nematischen Flüssigkristalls (Akzeptor)

b) Modell einer durch Dopand 28 induzierten (M)-Helix einer Cholesterischen Phase.

Um dieses Modell zu verifizieren, wurde ein abschließendes Experiment durchgeführt. Im Bor-Amin-Komplex **28** sollte sich eine Substitution des Wasserstoffes am Stickstoff gegen eine Methylgruppe auf die Bildung der Cholesterischen Phase auswirken, da nun die Wasserstoffbrücke nicht mehr gebildet werden kann. In Anlehnung an eine Vorschrift der Arbeitsgruppe Prim^[97] wurde Verbindung **28bi** mit Natriumhydrid deprotoniert und anschließend mit Methyliodid in guter Ausbeute methyliert (Schema 16).



Schema 16: Darstellung des methylierten Bor-Amin-Komplexes 29.

Der Vergleich der CD Spektren beweist die Homochiralität. Aufgrund der veränderten Prioritäten in den Cahn-Ingold-Prelog Regeln^[88] ergibt sich für den methylierten Bor-Amin-Komplex **29** die (R_B , R_C , R_N)-Konfiguration. Die Veränderung im Molekül lässt sich ebenfalls durch die Tieffeldverschiebung im ¹¹B-NMR (Tabelle 13) zeigen. Eine Überraschung lieferte die HTP Messung (Tabelle 13). Neben der deutlichen Verschlechterung der Verdrillung ändert sich auch das Vorzeichen der cholesterischen Phase. Dies zeigt, wie wichtig die Wasserstoffbrücke für die chirale Induktion ist und unterstreicht die Relevanz in dem postulierten Modell.

Tabelle 13: Vergleich der HTP und ¹¹B-NMR Werte von Verbindung **28bi** und **29**.

Verbindung	HTP (5-CB) / μm ⁻¹	¹¹ B-NMR / ppm
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28bi	-67	4,9
$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, R_{\rm N})$ -29	+18	7,3

3.4 Diastereomerenreine Silizium-Komplexe

Neben den chiralen Bor- sollten auch Silizium-Komplexe mit der 2-Aminotriphenylethanol-Einheit als chirale dreizähnige Liganden hergestellt und ebenfalls deren Verwendung als Dopanden untersucht werden. Silizium eignet sich strukturell gut dafür, Bor zu ersetzen, da es aufgrund eines ähnlichen Verhältnisses von Ionenradius zu Ladung vergleichbare Eigenschaften aufweist. Diesen Zusammenhang gibt es auch für weitere Elemente im Periodensystem (z.B. Lithium/ Magnesium oder Kohlenstoff/Phosphor) und ist unter dem Begriff "Schrägbeziehung" in die Literatur eingegangen.^[98] Verbindungen mit einem stereogenen Silizium sind lange bekannt und standen im Zentrum der Untersuchungen von Sommer über die Stereochemie der Substitution am Silizium^[99, 100]. In neuerer Zeit erleben stereogene Silane eine gewisse Renaissance, allerdings im Sinne von Auxiliaren in der asymmetrischen Synthese^[101], nicht aber in der Funktion "intelligenter Materialien". Es sollten in dieser Dissertation auch nicht die tetravalenten Siliziumverbindungen im Vordergrund stehen, sondern vielmehr die chiralen hypervalenten Siliziumkomplexe. Chiral modifizierte Silatrane 30 (Abb. 39) sind seit längerem bekannt, unterscheiden sich jedoch schon allein aufgrund ihres Substitionsmusters (4 Heteroatome als Liganden) von den pentakoordinierten Siliziumkomplexen **32**. Der Arbeitsgruppe um Böhme^[102] ist es kürzlich gelungen, hexakoordinierte Siliziumkomplexe 31 mit dem Strukturmotiv der Triphenylethanolimin-Liganden zu synthetisieren, die Analoga zu den Bis-Alkoxy-Imin-Titan Komplexen 5 und 6 darstellen. Darüber hinaus konnten Böhme und Mitarbeiter auch pentakoordinierte Siliziumkomplexe 32 auf der Basis von Diphenylvalinol gewinnen (siehe Abb. 39). Diese Komplexe wurden allerdings nicht als chirale Dopanden eingesetzt. Vielmehr stand die Bindungsaktivierung in der Nachbarschaft des Siliziums^[103] bzw. der Chiralitätstransfer von Silizium auf Kohlenstoff^[104] im Fokus der Untersuchungen. Verbindung 31 entstand auch nicht diastereomerenrein, sondern lieferte beide Diastereomere, deren Verhältnisse nicht bestimmt wurden. Hier stellt sich die Frage, ob der regioisomere Ligand 3 bessere Selektivität liefern würde. Von Verbindungen 31 und 32a konnten Kristallstrukturen erhalten werden, die entweder eine oktaedrische bzw. quadratisch pyramidale Umgebung am Silizium zeigen.^[102] Vergleichbare Siliziumkomplexe mit Aminstruktur wurden in der Literatur nicht gefunden.



Abb. 39: Struktur von Silatran 30 und Synthese der hypervalenten Silizium Komplexe 31 und 32.

3.4.1 Synthese diastereomerenreiner Silizium-Komplexe

Zuerst erfolgten die Synthesen von analogen, hexakoordinierten Silizium-Imin Komplexen **33** und **34** nach der Vorschrift von Böhme (Schema 17). Dazu wurden die regioisomeren Iminliganden (*R*)-**4a** und (*R*)-**3a** mit einem halben Äquivalent Tetrachlorsilan und Triethylamin als Base umgesetzt. Im Fall von Verbindung **33** entstanden ebenfalls beide Diastereomere als gelbe, amorphe Feststoffe im Verhältnis 4 zu 3. Dies ist eindeutig an den beiden ²⁹Si-NMR Signalen zu erkennen, die im charakteristischen Bereich für hexakoordinierte Verbindungen liegen. Der Silizium-Imin-Komplex **34** hingegen entstand diastereomerenrein und liefert nur ein Signal in der ²⁹Si Verschiebung. Wie bereits bei den Bor-Imin Komplexen **9** und **10**, zeigte sich auch hier, dass der Iminligand **3a** deutlich bessere Selektivitäten als der regioisomere Ligand **4a** lieferte. Die vollständige diastereoselektive Bildung von **34**



Schema 17: Synthese der hexakoordinierten Silizium-Imin-Komplexe 33 und 34.

ist beachtenswert, angesichts der großen Möglichkeit an Diastereomeren. So kann die Komplexierung von zwei homochiralen, dreizähnigen Liganden neben neun



Abb. 40: Kristallstruktur von (A,R,R)-34.

facialen Diastereomeren auch zu meridionalen Anordnungen zwei führen. Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 40) belegt eine meridionale Anordnung und ergibt für das chirale Siliziumatom die (A)-(anticlockwise)-Konfiguration^[6, 7]. Sie liefert damit die gleiche Konfiguration wie im Fall des Bis-Alkoxy-Imin-Titan-Komplexes 5a. Die Silizium-Stickstoff Abstände von durchschnittlich 1,88 Å belegen eindeutig Vorliegen das einer koordinativen Bindung. Da Titan einen größeren kovalenten Radius als Silizium aufweist, sind sowohl die

Titan-Sauerstoff als auch die Titan-Stickstoff Bindungen größer. Versuche, den zu Verbindung **33** analogen, oktaedrischen Bis-Silizium-Amin-Komplex darzustellen, blieben leider erfolglos. Setzte man den Iminliganden **4a** in analoger Weise mit Diphenyldichlorsilan um, so entstand in guten Ausbeuten der diastereomerenreine, pentakoordinierte Silizium-Imin-Komplex **35** (siehe Schema 18). Die Verschiebung des ²⁹Si-NMR Signals ist vergleichbar mit der von Verbindung **32b**^[102], so dass auch hier von einer verzerrten, quadratisch pyramidalen Struktur ausgegangen werden kann. Umsetzung des reduzierten Aminliganden **27** mit Diphenyldichlorsilan lieferte den neuartigen, diastereomerenreinen Silizium-Amin-Komplex **36** als weißen amorphen Feststoff (Schema 18). Dies ist eindeutig an dem ²⁹Si-NMR-Spektrum zu erkennen, dass ebenfalls nur ein Signal liefert. In Verbindung **36** hat man neben den stereogenen Zentren am Kohlenstoff und Stickstoff auch ein chirales Siliziumatom.



Schema 18: Synthese der pentakoordinierten Silizium-Komplexe 35 und 36.

Von Verbindung **36** konnte ebenfalls eine Kristallstruktur erhalten werden (Abb. 41), in der sich sehr gut die verzerrte quadratisch pyramidale Struktur des Siliziums erkennen läßt. Der Wasserstoff am Stickstoff und der Phenylring am stereogenen Kohlenstoff stehen (erwartungsgemäß) *cis* zueinander und ergeben damit die

 $(R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -Konfiguration. Obwohl das ²⁹Si-NMR-Spektrum (in Lösung) nur ein Signal zeigt, sind in der Kristallstruktur zwei diastereomere Verbindungen zu erkennen, die sich nur in der Konfiguration am Silizium unterscheiden (Abb. 41).



Abb. 41: Kristallstruktur von 36, Zuordnung der Konfiguration und ausgewählte Abstände.

Die Bezeichnung der Konfiguration erfolgte nach Lit^[6, 105]. Hierbei bedeutet SPY-5, dass es sich um eine quadratische Pyramide handelt, 42 bezeichnet die Konfigurationszahl und A (*anticlockwise-*) bzw. C (*clockwise-*) stehen für das Chiralitätssymbol. In Abb. 41 sind auch ausgewählte Bindungsabstände dargestellt. Wie zu erkennen, unterscheiden sich beide Epimere darin deutlich. Der Befund, dass in Lösung nur eine Siliziumspezies identifiziert werden konnte und im Kristall zwei, könnte wieder auf eine durch Kristallisation induzierte asymmetrische Umwandlung deuten. Beide Epimere besitzen unterschiedliche thermodynamische Stabilitäten und können z.B. durch Bindungsbruch der Silizium-Stickstoff Bindung ineinander überführt werden. In Lösung liegt das Diastereomer mit der niedrigeren Energie vor. Für den Kristallaufbau ist die 1:1 Anordnung beider Epimere energetisch günstiger, als die "Stapelung" reiner Diastereomere. Löst man den Kristall wieder auf, so stellt sich das Gleichgewicht wieder zu Gunsten des thermodynamisch stabileren Diastereomers ein.

Die Anzahl der Isomeren einer quadratischen Pyramide mit fünf achiralen Liganden sind in Abb. 42 dargestellt.^[106] Permutation der fünf Liganden ergibt maximal 30 Isomere, die sich zu 15 Enatiomerenpaaren zusammenfassen lassen (oberster Fall). Nimmt man im unteren Fall an, dass zwei Reste gleich sind (einer an der Spitze der Pyramide, der andere besetzt eine Ecke der Grundfläche) und die restlichen Ecken der Grundfläche von einem dreizähnigen Liganden besetzt werden, so ergeben sich zwei Isomere, die sich wie Bild- und Spiegelbild verhalten. Ist ein Ligand chiral, so erhält man Diastereomere.







Bedingung: zwei gleiche Reste (einer an der Spitze, der andere in der Grundfläche) und ein dreizähniger Ligand ergibt 2 Isomere (=Enantiomere).

Abb. 42: Isomere der quadratischen Pyramide.

3.4.2 Charakterisierung und HTP Werte der Silizium Komplexe

In Tabelle 14 sind Teile der spektroskopischen Daten der Silizium Komplexe 33 - 36 zusammengefasst. Bis auf Verbindung 33 entstanden diese diastereomerenrein in moderaten Ausbeuten.

Verbindung	Ausbeute / %	R _f : (CHCl₃)	Schmelz- punkt / °C	²⁹ Si-NMR / ppm
33 (Diastereomeren- gemisch)	24	0,36	147 (Zersetzg.)	-172,3 / -175,4
34	32	0,54	205 (Zersetzg.)	-174,7
35	61	0,60	148	-96,9
36	49	0,73	138	-82,7

Tabelle 14: Übersicht der spektroskopischen Daten der Silizium-Imin Komplexe 33 - 35 und des Silizium-Amin Komplexes 36.

In den Abb. 43 und 44 sind die CD- bzw. UV-VIS Spektren der Silizium Komplexe dargestellt. Die Bis-Komplexe absorbieren sehr viel stärker als die Monoligand-Komplexe, da sie zwei Imin-Liganden und damit zwei Chromophore enthalten. Wie bereits bei den farblosen Bor-Amin-Komplexen gesehen, zeigt auch der Silizium-Amin-Komplex **36** keine Absorption im Bereich größer 350 nm.



Abb. 43: CD-Spektren der Silizium-Komplexe 33 - 36 in Acetonitril.



Abb. 44: UV-VIS Spektren der Silizium-Komplexe 33 - 36 in Acetonitril.

Die Silizium-Imin-und Silizium-Amin-Komplexe wurden ebenfalls hinsichtlich ihrer Verdrillungseigenschaften in den nematischen Flüssigkristallen 5-CB und ZLI-1840 untersucht. Die gemessenen HTP Werte sind in Tabelle 15 dargestellt. Die oktaedrischen Bis-Siliziumkomplexe weisen sehr viel höhere Verdrillungen als die pentakoordinierten Verbindungen auf. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen der Titan-Imin Komplexe, die ebenfalls gute HTP Werte lieferten. Die langen und ausgedehnten Flügelgruppen bewirken eine hohe Anisotropie, die sich positiv auf die Verdrillung auswirkt. Im Fall der Monoliganden-Komplexe liefern Verbindung **35** und **36** in etwa gleiche Werte, aber mit unterschiedlichen Vorzeichen. Dies spricht erneut für eine Wechselwirkung mit dem aziden Proton der Aminogruppe.

	Verbindung	5-CB (30 °C)	ZLI-1840 (30 °C)
1	33	+69	+78
2	34	-100	-60
3	35	+18	+15
4	36	-19	-20

Tabelle 15: Übersicht der HTP Werte für Verbindungen 33 - 36 in 5-CB und ZLI-1840.

3.5 Diastereomerenreiner Titan-Amin-Komplex

Die Bis-Titan-Imin-Komplexe 5 und 6 erwiesen sich bereits als gute Verdriller für nematische Flüssigkristalle.^[13, 14] Eine kommerzielle Anwendung wurde lediglich durch schlechte Löslichkeit und die Eigenfarbe begrenzt.^[15] Wie bei den Bor-Komplexen sollte auch hier der Austausch des Imin- gegen einen Aminliganden Bis-Titan-Komplexe ergeben. Dazu wurde das Hydrochlorid des farblose Aminliganden mit Titantetraisopropoxid in Toluol umgesetzt. Zusätzlich wurden 1,5 Äquivalente Natriumhydrogencarbonat als Base zugesetzt, um das Amin in situ freizusetzen (Schema 19). Nach mehrmaliger Säulenchromatographie in verschiedenen Lösemitteln erhielt man einen gelben, amorphen Feststoff in geringer Ausbeute. Variation des Titanvorläufers Titantetraisopropoxid gegen Titantetrachlorid oder Tetrakis(diethylamido)titan(IV) ergab nicht das gewünschte Produkt. Sowohl die NMR-Verschiebungen als auch die hochauflösende Massenspektroskopie deuten auf das gewünschte Produkt 37. In den CD- und UV-VIS Spektren (Abb. 45 und 6) ist im Vergleich zum analogen Bis-Titan-Imin-Komplex 6b ebenfalls eine Veränderung des Chromophors zu erkennen.



Schema 19: Darstellung des Bis-Titan-Amin-Komplexes 37.

Verbindung **37** zersetzt sich in Lösung langsam in nicht weiter untersuchte Bestandteile. Eine derartige Labilität konnte bei den Bis-Titan-Imin Komplexen in keinem Fall beobachtet werden. Vermutlich erhöht die Aminogruppe mit dem aziden Proton die Hydrolyseempfindlichkeit des Komplexes. Aus diesem Grund wurde die Verdrillung von **37** in nematischen Flüssigkristallen nicht untersucht. Die gelbe Farbe von Verbindung **37** beschränkt die Anwendbarkeit weiterhin. Der Grund dafür liegt vermutlich in der Ligandenfeldaufspaltung des Titanatoms.^[107] So ist z.B. eine Lösung aus Titantetraisopropoxid in Dichlormethan farblos, wohingegen Tetrakis-(diethylamido)titan(IV) in Dichlormethan eine Gelbfärbung bewirkt.



Abb. 45: CD Spektren der Bis-Titan-Komplexe 6b und 37.



Abb. 46: UV-VIS Spektren der Bis-Titan-Komplexe 6b und 37.

3.6 Chirale Dioxolanone und Oxazolidinone

Die bisher hergestellten und untersuchten Komplexe enthalten alle, bis auf **28ea**, das Strukturmotiv der Triphenylaminoethanoleinheit. Mit Hilfe von Verbindung 28ea konnte auch die enorme Bedeutung dieser Einheit auf den Chiralitätstransfer zwischen Dopand und Flüssigkristall gezeigt werden. Wie stark ist die Verdrillung der Triphenylaminoethanol dabei alleine? Um diese Frage zu beantworten, wurden von Herrn N. Elfers im Rahmen seiner von mir betreuten Bachelorarbeit^[108] der chiralen Phenyldiarylhydroxymethyl-Gruppe Fünfringe mit dem Motiv synthetisiert und die Verdrillungen in den Flüssigkristallen 5-CB und ZLI-1840 gemessen. Ähnliche Untersuchungen von chiralen Fünfringen im Nematen MBBA wurden bereits von der Arbeitsgruppe Rosini durchgeführt.^[109] Diese stellten fest, sich die Carbonylfunktion am Besten als Verknüpfung eignet. Daher wurden neben den chiralen Diolen (R)-38 auch die Aminoalkohole (R)-2a, 2d mit Phosgen zu den Dioxolanonen (R)-40 bzw. Oxazolidinonen (R)-41 nach einer Vorschift von T. Hoffmann umgesetzt^[110] (Schema 20). Sowohl die Diole **38** als auch die Aminoalkohole 2 ließen sich durch Grignardaddition an Mandelsäureester bzw.



Schema 20: Synthese der chiralen Dioxolanone **40** und Oxazolidinone **41** Ausbeuten **40a**: 95 %, **40b**: 33 %, **41a**: 33 %, **41b**: 20 %.

Phenylglycinester darstellen. Deren Synthesen als auch die Charakterisierung der Heterozyklen **40** und **41** können in der Bachelorarbeit^[108] nachgelesen werden. Die HTP Werte wurden ebenfalls nach der Grandjean-Cano Methode^[54, 55] in den nematischen Flüssigkristallen 5-CB und ZLI-1840 ermittelt und sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Die Verbindungen **40** und **41** lieferten insgesamt nur geringe Verdrillungen. In beiden Fällen ergab die geminale Biphenyleinheit deutlich höhere Werte als die geminalen Phenylringe (vgl. Eintrag 1 und 2).

	Verbindung	5-CB (30 °C)	ZLI-1840 (30 °C)
1	(<i>R</i>)-40a	12	14
2	(<i>R</i>)-40b	28	13
3	(<i>R</i>)-41a	nicht messbar	[a]
4	(<i>R</i>)-41b	2	[a]
5	(R)- 42	8	[a]

Tabelle 16: Übersicht der gemessenen HTP Werte von 40, 41 und 42 in 5-CB und ZLI-1840.

[a]: Wert nicht bestimmt

Verbindung **41a** war gar nicht messbar, da es vermutlich aufgrund von Wasserstoffbrücken zur Aggregatbildung kommt, was zu einer geringen Löslichkeit führt. Um dies zu verhindern, wurde der Stickstoff mit einem substituierten Benzylbromid alkyliert (Schema 21). Verbindung **42** lieferte bessere Werte, jedoch schlechter im Vergleich mit dem Dioxolanon **40a** (vgl. Eintrag 1 und 5).



Schema 21: Alkylierung von 41a mit Benzylbromid zu 42.

3.7 Katalytische, Asymmetrische Reduktion

Borane sind als Reduktionsmittel für Ketone und Imine zur Darstellung von Alkoholen und Aminen weit verbreitet. Möchte man die Reaktion enantioselektiv duchführen, um chirale Alkohole und Amine herzustellen, verwendet man häufig Oxazaborolidine als chirale Katalysatoren. Besonders erfolgreich ist das von Corey, Bakshi und Shibata verwendete Oxazaborolidin **43**, das sich aus Diphenylprolinol und Boran darstellen lässt (Schema 22) und in die Literatur als CBS-Reduktion eingegangen ist.^[111]



Schema 22: Bildung von (S)-Oxazaborilidin 43 aus (S)-Diphenylprolinol.

In dem Diphenylprolinol steckt ebenfalls eine chirale 2-Aminodiphenylethanoleinheit. Daher wurde von M. Sigloch in unserem Arbeitskreis die Verwendung des aus 2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (2) hergestellten, nicht racemischen Oxazaborolidins zur enantioselektiven Reduktion untersucht. Ziel war es hierbei, den chiralen Katalysator an ein Polymer zu binden, um ihn nach erfolgreicher Reduktion einfach und vollständig aus der Reaktionslösung abzutrennen.^[112, 113]

Lassen sich die neuartigen Bor-Amin Komplexe **28** ebenfalls als chirale Katalysatoren in der enantioselektiven Reduktion einsetzen? Diese Frage wurde von K. Sondenheimer in seiner von mir betreuten Bachelorarbeit näher beleuchtet.^[114] Aus dem Mechanismus (Abb. 47) geht hervor, dass man für die Katalyse eine dreibindinge Lewis-saure Borspezies benötigt, welche die Carbonylgruppe aktiviert. Der reduzierende Schritt erfolgt dann über eine stereoselektive Hydridübertragung der außen stehenden BH₃-Gruppe auf das Keton. Will man Verbindung **28** einsetzen, so muss sich im Katalysezyklus die BN-Bindung öffnen, damit intermediär ein dreibindiges Bor entsteht.



Abb. 47: Allgemeiner Mechanismus der CBS-Reduktion.

In Kapitel 3.2.5 wurde gezeigt, wie sich der Induktive Effekt am Arylring auf die Stärke der Bor-Stickstoff Bindung auswirkt. Für eine labile Bindung benötigt man einen Bor-Amin-Komplex mit einem positiven induktiven Effekt am Arylring. Zu diesem Zweck wurden von K. Sondenheimer analog die Verbindungen **28bk** und **28bl** mit dem *tert*-Butyl bzw. Ethylrest synthetisiert (Schema 23). Ermutigt, dass solch eine Katalyse möglich ist, wurde er durch eine Arbeit von Lee, der ähnliche vierfach substituierte Borkomplexe **44** (Schema 23) effektiv als Katalysatoren in der Reduktion von Ketoestern eingesetzt hat.^[115]



Schema 23: Strukturen der Verbindungen 28bk, 28bl und 44.

Als Keton wurde Acetophenon verwendet, da es mit der Phenyl- und Methylgruppe zwei Reste trägt, die sich sowohl in der Größe als auch in ihren chemischen Eigenschaften stark voneinander unterscheiden. Das Boran-Dimethylsufid-Addukt wurde als Reduktionsmittel verwendet. Dieses ist etwas reaktionsträger als das reagieren sollte damit selektiver THF-Addukt und (Schema 24). Die Versuchsdurchführung und Selektivitäten, ermittelt durch chirale GC, können in der Bachelorarbeit von K. Sondenheimer nachgelesen werden.^[114] Im Folgenden werden nur die Ergebnisse dargestellt.



Schema 24: Enantioselektive Reduktion von Acetophenon zu nicht racemischen2-Phenylethanol.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Als Vergleichssubstanz wurde Aminoalkohol **2a** eingesetzt. Diese bestätigte den hohen Enantiomerenüberschuß (94 %) an (S)-Phenylethanol. Bei Verwendung der Bor-Amin Komplexe **28bk** und **28bl** entstand ebenfalls der gewünschte Alkohol, aber leider ohne Enantiomerenüberschuß. Dies zeigt, dass die Reaktion völlig unkatalysiert abgelaufen ist. Daher wurden die Iminliganden **4a**, **4b** und **4f** ebenfalls untersucht.

Tabelle 17:	Enantiomerenüberschüsse der Reduktion von Acetophenon.

	Verbindung	Enantiomerenüberschuß (ee) / %
1	2a	94
2	28bk	-
3	28bl	-
4	4a	8
5	4b	12
6	4f	56

Bei diessen zeigte sich zumindest eine geringe Selektivität. Überraschenderweise ergab das Imin ohne geminale Diphenyleinheit den höchsten Enantiomerenüberschuß.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Promotion wurden neue chirale, enantiomeren- und diastereomerenreine Komplexe von Bor und Silizium, basierend auf den chiralen, regioisomeren Triphenylaminoethanolen $1^{[3]}$ und $2^{[4]}$ hergestellt. Die Komplexe dienen als Dopanden (Dotierstoffe) zur Überführung einer achiralen, nematischen flüssigkristallinen Phase in eine chirale cholesterische Phase (Helix). Chirale Metallkomplexe eignen sich außerordentlich gut als Dotierstoffe, da sie die Möglichkeit bieten das Metallatom als stereogenes Zentrum zu nutzen und die Komplexierung mit verschiedenen Liganden den leichten Aufbau langer "Flügelgruppen" ermöglicht, wodurch eine hohe Anisotropie entsteht, die sich vorteilhaft auf den Chiralitätstransfer auswirkt. Neben der Grundlagenforschung finden cholesterische flüssigkristalline Phasen Anwendung in elektronischen Displays bzw. als Effektfarbstoffe und Farbfilter. Das Dotieren mit chiralen Verbindungen bietet weiterhin die Möglichkeit zur Aufklärung der absoluten Konfiguration oder zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses, wenn man sie mit bekannten Substanzen vergleicht. Als Maß für die Verdrillung einer nematischen Phase dient der HTP-Wert (helical twisting power). In dieser Arbeit wurde der HTP-Wert nach der Grandjean-Cano^[54, 55] Methode mittels Polarisationsmikroskop bestimmt. Ziel war es, möglichst effiziente Dopanden herzustellen, d. h. mit möglichst geringen Zusätzen des Dotierstoffes sollte eine maximale Verdrillung der Helix erzielt werden.

4.1 Diastereomerenreine, chirale Bor-Komplexe

Zunächst wurden Aminoalkohole (R)- $1^{[3]}$ und (R)- $2^{[4]}$, die sich aus Mandelsäure bzw. Phenylglycin darstellen ließen, mit 2-Hydroxyformylaromaten zu den Dihydroxyimin-Liganden (R)-3 und (R)-4a-f kondensiert (Schema 25).



Schema 25: Synthese der Dihydroxyimin-Liganden 3 und 4.

Die Umsetzung des Liganden (R)-3 mit Boronsäuren bzw. Boronsäureestern lieferte die luft- und feuchtigkeitsstabilen, diastastereomerenreinen Bor-Imin-Komplexe (R_c , R_B)-9a-d (Schema 26). In diesen stellt das Boratom analog dem chiralen Kohlenstoff ein stereogenes Zentrum dar. Von Verbindung 9c erhielt man eine



Schema 26: Synthese der Bor-Imin-Komplexe 9a-d.

Kristallstruktur, aus der eindeutig hervorgeht, dass der chirale Phenylring und der Rest am Bor *cis* zueinander stehen. Der Bor-Stickstoff Abstand beweist das Vorliegen einer koordinativen Bindung. Die Umsetzung des regioisomeren Liganden **4a** mit Boronsäuren lieferte ein Diastereomerengemisch. Die Verdrillungen in den nematischen Flüssigkristallen 5-CB und ZLI-1840 waren mit Werten kleiner 20 µm⁻¹ gering. Nach einer Definition von Pieraccini und Spada^[47] spricht man ab Werten > 20 µm⁻¹ von starken Verdrillern. Das Ziel einer möglichst hohen Verdrillung konnte mit den Bor-Imin-Komplexen daher noch nicht erreicht werden.

Ein weiterer Nachteil der Bor-Imin-Komplexe ist die intensive Gelbfärbung aufgrund des eingebauten Iminchromophors. Abhilfe sollte hier die Verwendung des analogen Amin-Liganden schaffen. Aus diesem Grund wurden die Imin-Liganden **4a-f** mit Natriumcyanoborhydrid reduziert und aus Gründen der Stabilität als Aminligand-Hydrochlorid hergestellt. Die Umsetzung mit aromatischen Boronsäuren lieferte eine Bibliothek verschiedener farbloser, diastereomerenreiner Bor-Amin-Komplexe **28** (Abb. 48). In diesen liegen neben dem chiralen Kohlenstoff auch stereogene Zentren am Bor und am Stickstoff vor. Eine Kristallstrukturanalyse von **28aa** ergab die (R_B , R_C , S_N)-Konfiguration.



Abb. 48: Übersicht der Bor-Amin-Komplexe 28.

Die Ergebnisse der HTP-Messungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst und reichen von Werten kleiner 10 μ m⁻¹ bis zu Verdrillungen größer 100 μ m⁻¹. Damit stellen die Verbindungen **28** effiziente Dopanden dar.

		Verdrillu	ng / µm ⁻¹
	Verbindung	5-CB (30 °C)	ZLI-1840 (30 °C)
1	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28aa	-50	-32
2	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ad	-46	-58
3	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ae	-30	-12
4	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28af	-43	-42
5	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ag	-60	-72
6	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ah	[a]	-22
7	(R _B , R _C , S _N)- 28ai	-40	-95
8	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ - 28 aj	-25	-61
9	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ba	-67	-45
10	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28bi	-115	-96
11	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28bj	-11	-12
12	$(S_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ - 28cj	-32	-30
13	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28dj	-44	-35
14	(<i>R</i> _B , <i>R</i> _C , <i>S</i> _N)- 28ea	[a]	-5

Tabelle 10: Übersicht der HTP Werte für 28 in den Flüssigkristallen 5-CB und ZLI-1840.

[a] Wert nicht bestimmt

Neben der Synthese neuer effektiver Dopanden interessierte uns auch die Frage, wie der Dotierstoff mit dem Flüssigkristall wechselwirkt und somit die Chiralität überträgt. Fest steht, dass es sich hierbei um nicht-kovalente Wechselwirkungen handelt. Durch den modularen Aufbau der Bor-Amin-Komplexe war es möglich, an verschiedenen Stellen der Moleküle Fluoratome einzuführen. Durch ¹⁹F-NMR Spektroskopie der Dopanden mit und ohne Flüssigkristall konnte man messen, an welchen Stellen der Moleküle die größten Veränderungen und damit die größten Wechselwirkungen auftraten. Aus diesen spektroskopischen Daten und unter Berücksichtigung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Proton am Stickstoff und der Nitrilgruppe des Flüssigkristalls haben wir ein Modell entwickelt, dass nicht nur die Hoch - und Tieffeldverschiebung der Fluoratome erklärt, sondern auch den Drehsinn der cholesterischen Flüssigkristallphase durch die chirale Induktion des Dotierstoffes berücksichtigt (Abb. 38, Kapitel 3.3).



Abb. 38: a) Wasserstoffbrücke zwischen dem Bor-Amin-Komplex **28** (Donor) und der Nitrilgruppe eines Nematischen Flüssigkristalls (Akzeptor)

b) Modell einer durch Dopand 28 induzierten (M)-Helix einer Cholesterischen Phase.

4.2 Enantiomerie am Bor

Dass sich im Fall des Bor-Imin-Komplexes **9** nur ein Diastereomer bildet und dieses auch beim Sieden in Toluol nicht epimerisiert, spricht für die hohe thermodynamische Stabilität dieser Verbindung. Um die Frage der kinetischen Stabilität zu klären, wurden racemische Bor-Imin-Komplexe **21** und **22** sowie der racemische Bor-Amin-Komplex **24** synthetisiert, in denen nur das Boratom ein stereogenes Zentrum darstellt (Abb. 49). Mittels chiraler HPLC ließen sich die Enantiomere separieren. Die absolute Konfiguration der getrennten Enantiomere ließ sich durch Vergleich mit berechneten CD-Spektren in Kooperation mit Prof. Dr. S. Grimme (Universität Münster) aufklären.



Abb. 49: Übersicht der racemischen Bor-Komplexe 21, 22 und 24.

Beim Erwärmen eines in n-Decan gelösten Enantiomers wurde die Bor-Stickstoff Bindung gespalten. Erneute Bindungsknüpfung führte zur Racemisierung der Probe. Temperatur Durch Erwärmung bei konstanter und zeitabhängiger Konzentrationsbestimmung des eingesetzten Enantiomers konnte die Racemisierungsenergie (ΔG^{\neq}) von **21** und **24** und damit die kinetische Stabilität der Bor-Stickstoff Bindung berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 (Kap. 3.2) dargestellt. Es zeigte sich, dass die Bor-Stickstoff Bindung durch den induktiven Effekt der Substituenten am Arylring beeinflusst wird. Substituenten mit einem minus I-Effekt (-NO2, -Cl) erhöhen die Stärke der Bindung, wodurch die Bindungslänge sinkt. Substituenten mit einem plus I-Effekt (-CH₃) hingegen

Tabelle 7: Übersicht der Racemisierungsenergien ΔG^{\neq} der Bor-Komplexe 21 und	24
---	----

Bor-Komplex	Substituent	∆G [≠] / kJ mol ⁻¹	BN-Abstand / pm
21a	-Cl	109,5	159,7
21b	-NO ₂	115,1	157,8
21c	-CH ₃	104,8	161,5
24	-Cl	101,0	159,5

schwächen die Bindung und der Bindungsabstand steigt. Der Bor-Imin-Komplex **21a** hat bei fast gleichem Bor-Stickstoff Abstand eine höhere Racemisierungsenergie als der Bor-Amin-Komplex **24**.

4.3 Diastereomerenreine Silizium- und Titan-Komplexe

Die Komplexierung mit den Dihydroxyimin-Liganden **3** und **4** bzw. dem Dihydroxyamin-Liganden **27a** wurde ebenfalls auf Silizium übertragen. Böhme et al.^[102] setzten den Imin-Liganden **4a** analog zu den von R. Fleischer entwickelten Bis-Titan-Imin-Komplexen^[2] mit Siliziumtetrachlorid zum hexakoordinierten Bis-Silizium-Imin Komplex **33** um (Schema 17, Kap. 3.4). Es entstanden beide Diastereomere in einem Verhältnis 4 zu 3. In dieser Arbeit wurde der regioisomere



Schema 17: Synthese der hexakoordinierten Silizium-Imin-Komplexe 33 und 34.

Imin-Ligand (*R*)-**3a** eingesetzt, wobei sich diastereoselektiv nur der Komplex **34** bildete. Aus der Kristallstrukturanalyse geht hervor, dass er die gleiche Konfiguration aufweist, wie der analoge Bis-Titan-Imin-Komplex (Schema 17, Kap. 3.4). Setzte man als Siliziumspezies das Dichlordiphenylsilan ein, so bildeten sich der pentakoordinierte Silizium-Imin-Komplex **35** bzw. der Silizium-Amin-Komplex **36** (Schema 18, Kap. 3.4).



Schema 18: Synthese der pentakoordinierten Silizium-Komplexe 35 und 36.

Von der neuartigen Verbindung **36** konnte ebenfalls eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden. Sämtliche Silizium-Komplexe wurden ebenfalls hinsichtlich

	Verbindung	Verdrillung / µm ⁻¹	
		5-CB (30 °C)	ZLI-1840 (30 °C)
1	33	+69	+78
2	34	-100	-60
3	35	+18	+15
4	36	-19	-20

Tabelle 15: Übersicht der HTP Werte für Verbindungen 33 - 36 in 5-CB und ZLI-1840.

ihrer Fähigkeit untersucht, Flüssigkristalle zu verdrillen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 (Kap. 3.4) dargestellt. Damit konnte gezeigt werden, dass sich neben den Bor-Komplexen auch hypervalente Silizium-Komplexe diastereomerenrein darstellen lassen und ebenfalls als Dopanden eingesetzt werden können.

4.4 Ausblick

Die Eignung chiraler Metall- und Halbmetallkomplexe als Dopanden für Flüssigkristalle konnte ausreichend demonstriert werden. Aufgrund der Analogie zur wäre dies weiteres interessantes und vielversprechendes Katalyse ein Anwendungsgebiet. Der Einsatz in der asymmetrischen Reduktion prochiraler Ketone wurde bereits mit den Bor-Amin-Komplexen 28 getestet. Die Selektivitäten waren minimal. Die Arbeitsgruppe um M. Welker^[116] setzte achirale Bor-Amin substituierte 1,3-Diene in Diels-Alder Reaktionen ein und erhielt gute Selektivitäten in extrem kurzen Reaktionszeiten (Schema 27). Das Cycloadditionsprodukt ließ sich in einer anschließenden Kreuzkupplung weiter umsetzen. Dies zeigt, dass die verwendete Bor-Amin Einheit nicht nur selektivitäts- und ausbeutesteigernd ist, sondern auch als Synthon eingesetzt werden kann.



Schema 27: Effiziente Diels-Alder Reaktion und Kreuzkupplung nach M. Welker.

Ein anderes neues Forschungsgebiet ist die Durchführung asymmetrischer Reaktionen in einem chiralen Flüssigkristallmedium. Akagi und Mitarbeiter^[117] führten die Polymerisation von Acetylen in dem nematischen Flüssigkristall PCH302 durch, der mittels eines chiralen BINOL-Derivats in eine cholesterische Phase überführt wurde. Sie konnten zeigen dass sich sowohl der Drehsinn als auch die Ganghöhe der Polymerhelix durch den chiralen Dotierstoff verändern lassen. Damit kann die Morphologie des Polymers gezielt verändert werden. Auch hier wäre der Einsatz der von uns entwickelten Bor-Amin-Komplexe **28** denkbar.

5. SUMMARY

In this thesis, new chiral diastereomerically pure complexes of boron and silicon were synthesized, based on the chiral regioisomeric triphenylaminoethanols $1^{[3]}$ and $2^{[4]}$. These complexes serve as dopants that convert achiral nematic liquid crystals into cholesteric phases. This phenomenon is also known as chirality transfer. Chiral metal complexes are excellent dopants because of their ability to form a stereogenic centre. Cholesteric phases are used in electronic displays, polarizers, certain polymers and as color-effect materials. Chiral doping can even serve for the determination of the absolute configuration and the enantiomeric purity of dopants if compared with known compounds. A measure of the efficiency of a chiral dopant is the so-called helical twisting power (HTP). In this thesis, the HTP was measured with a polarisation microscope by the Grandjean-Cano^[54, 55] method. In general, one aims at a high HTP value, so that a small amount as possible of the valuable dopant has to be used.

5.1 Diastereomeric pure chiral Boron-Complexes

As illustrated in Scheme 25, the amino alcohols $(R)-1^{[3]}$ und $(R)-2^{[4]}$ were reacted with aromatic 2-hydroxyaldehydes to give the dihydroxyimine-ligands 3 and 4.



Scheme 25: synthesis of dihydroxyimine-ligands 3 and 4.

Condensation of (R)-3 with boronic acids or boronic acid esters 8 yielded the air and moisture stable boronate-imine complexes (R_C, R_B) -9a-d (Scheme 26). Thereby, boron is expected to become a stereogenic center. Remarkably, all the complexes 9a-d were obtained in a completely diastereoselective manner.



Scheme 26: synthesis of boronate-imine-complexes 9a-d.

The crystal structure of the representative compound 9c revealed the relative configuration and allowed the assignment of the $R_{\rm C}$, $R_{\rm B}$ -configuration. The boronnitrogen distance confirms the existence of a coordinative bond. The combination of the regioisomeric ligand 4a with boronic acids yielded a mixture of both diastereomers. The twisting of 9 in the nematic liquid crystals 5-CB and ZLI-1840 gave only marginal values smaller than 20 μ m⁻¹. According to a definition of Pieraccini und Spada^[47] dopants with HTP values larger than 20 µm⁻¹ are called good dopants. The aim of an effective dopant could not be reached by the boronate-imin-complexes yet. The bright yellow color of the boronate-iminecomplexes 9 is another clear disadvantage with respect to their application as chiral dopants, in particular if they are intended to serve as effect-colors. Therefore, we replaced the imine by colorless amine ligands and designed enantiomerically and diastereomerically pure boronate-amine complexes. The synthesis is based on the same type of building blocks, but involves an additional reduction of the imine to the amine moiety. The novel boronate-amine-complexes 28 (Fig. 48) were found to be air and moisture-stable compounds. Aside from the boron, the amine nitrogen atom becomes a stereogenic center during the



Fig. 48: overview of boronate-amine-complexes 28.
formation of the chelate. Here again, the condensation was found to be completely diastereoselective. Crystal structure analysis of **28aa** revealed the (R_B , R_C , S_N)-configuration. The results of HTP measurements shown in Table 10 lead to values variing below 10 up to over 100 μ m⁻¹. This clearly shows that amine-boronate complexes **28** are efficient dopants.

		Helical twisting power / μm^{-1}		
Entry	Compound	5-CB (30 °C)	ZLI-1840 (30 °C)	
1	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28aa	-50	-32	
2	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ad	-46	-58	
3	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ae	-30	-12	
4	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28af	-43	-42	
5	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ag	-60	-72	
6	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ah	[a]	-22	
7	(<i>R</i> _B , <i>R</i> _C , S _N)- 28ai	-40	-95	
8	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28aj	-25	-61	
9	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ba	-67	-45	
10	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28bi	-115	-96	
11	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28bj	-11	-12	
12	(S_{B}, R_{C}, S_{N}) - 28cj	-32	-30	
13	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ - 28dj	-44	-35	
14	$(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -28ea	[a]	-5	

Table 10: overview of HTP values for **28** in liquid crystals 5-CB and ZLI-1840.

[a] value not determined

Besides the synthesis of efficient dopants we were also interested in the interaction of the dopant with the liquid crystal on a supramolecular level. In order to investigate the non-covalent interaction of the nematic compounds ZLI-1840 and 5-CB with the boronate-amine-complexes **28**, we took advantage of their modular synthesis that permits to introduce probes at different sites of the molecules. As a tool, we used ¹⁹F-NMR shifts of boronate-amine complexes and the alterations in

the shift values that occurred after the nematic compounds ZLI-1840 and 5-CB had been added. This spectroscopic data show a π - π -interaction between the aromatic rings of the nematic compounds and the arylboronic moiety. Furthermore there is a hydrogen bridge formation between the NH-group of **28** and the nitrile group of the liquid crystal. Taking into account the non-covalent interactions between the dopant and the nematic compound 5-CB, we propose a model for the origin of the (M) helicity, deduced from the structure of the dopant (Fig. 38, chapter 3.3).



Fig. 38: a) hydrogen bridge between boronate-amine-complex **28** (donor) and the nitrile-group of nematic liquid crystal (acceptor)

b) model of a dopant 28 induced (M)-helicity.

5.2 Enantiomerism at Boron

The fact that the diastereomers (R_C, R_B) -9 are obtained exclusively, whereas the formation of products epimeric at the boron center are not observed, indicates the higher thermodynamic stability of the former stereoisomers, but does not answer the question of kinetic stability. This point was addressed by investigating the stability of analogous enantiomeric boronate-imine-complexes 21 and 22 and boronate-amine-complex 24 with boron as the only stereogenic center, respectively (Fig. 49). The enantiomers were separated by chiral HPLC. The absolute configuration could be assigned by comparison of the measured CD spectra and those calculated by Prof. S. Grimme, University of Münster.



Fig. 49: overview of racemic boron-complexes 21, 22 und 24.

In order to evaluate the configurational stability at the stereogenic boron center, the rate of racemization was studied by heating the separated enantiomers of boron complexes in *n*-decane. The time dependent decrease of the optical rotation was used as a probe of racemization. Thus, the barrier of racemization (ΔG^{\neq}) was determined for **21** and **24** and the results are shown in Table 7 (chapter 3.2). Obviously, the racemization increases slightly with the electron-withdrawing character of the substituents, because the stronger electron acceptor enhances the strength of the boron-nitrogen bond. This effect is underlined by the BN-bond distances in the boron complexes.

Table 7: overview of racemization barrier ((ΔG^{\neq}) of boron-complexes 21 and 24.
---	---

boron-complex	Substituent	∆G [≠] / kJ mol ⁻¹	BN-distance / pm
21a	-Cl	109,5	159,7
21b	-NO ₂	115,1	157,8
21c	-CH ₃	104,8	161,5
24	-Cl	101,0	159,5

5.3 Diastereomeric pure Silicon- and Titanium-Complexes

The chelation with imine-ligands **3** and **4** and the amine-ligand **27** was also applied to form silicon-complexes. Böhme et al.^[102] used imine-ligand **4a** to synthesize hexacoordinated bis-silicon-imine-complex **33** (Scheme 17, chapter 3.4) analogous to the bis-titanium-complexes developed by R. Fleischer^[2] in our group. Both diastereomers of **33** were formed in a ratio 4 to 3. In this work, the regioisomeric imine-ligand **3a** was employed yielding product **34**, a single diastereomer. Crystal structure analysis revealed the same configuration as the analogous bis-titanium-imine-complex (Scheme 17, chapter 3.4).



Scheme 17: synthesis of hexacoordinated silicon-complexes 33 and 34.

If diphenyldichlorosilane was used as a precursor, the pentacoordinated siliconimine-complex **35** and silicon-amine-complex **36** were obtained (Scheme 18, chapter 3.4). A crystal structure analysis revealed the distorted square pyramidal structure of the silcon complex **36** that formed in a completely diastereoselective manner.



Scheme 18: synthesis of pentacoordinated silicon-complexes 35 and 36.

The helical twisting power of the silicon complexes **33** - **36** were determined in the nematic phases 5-CB and ZLI-1840. The results are shown in Table 15.

Table 15:	overview o	of HTP-meas	urements of	compounds	33 -	36 in	5-CB a	and ZLI-	1840.

		Helical twisting power / µm ⁻¹		
Entry	Silicon-complex	5-CB (30 °C)	ZLI-1840 (30 °C)	
1	33	+69	+78	
2	34	-100	-60	
3	35	+18	+15	
4	36	-19	-20	

This clearly shows that besides boronate complexes even hypervalent silicon complexes are build up diastereomerically pure. The application as dopants is also possible.

5.4 Future Prospective

It was demonstrated that chiral metal- and halfmetal complexes are suitable dopants for liquid crystals. Because of the analogy to catalysis, this could be a very interesting application. The use of boronate-amine-complexes **28** for the asymmetric reduction of prochiral ketones was tested. The selectivity was poor. The research group around M. Welker^[116] used 2-diethanolaminoboron-substituted 1,3-diene in Diels-Alder reactions and obtained excellent selectivities in a very short reaction time (Scheme 27). The product could be used in a following cross coupling. This example shows that the boronate-amine moiety is not only helpful for selectivity and high yield but can also be used as a building block for further transformations.



Scheme 27: eficient Diels-Alder reaction and cross coupling after M. Welker.

Another research field is the use of chiral liquid crystals as a medium for asymmetric synthesis. Akagi and coworker^[117] performed the polymerisation of acetylene in the nematic liquid crystal PCH302 which was transformed into a cholesteric phase by a chiral BINOL derivative. They demonstrated that both sense of rotation and pitch of the polymer helix can be turned by the chiral dopant. This offers the possibility to tailormade polymers. In both fields the use of boronate-amine-complexes **28** could be possible.

6. EXPERIMENTALTEIL

6.1 Allgemeines

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung für Stereoselektive Synthesen des Instituts für Organische- und Makromolekulare Chemie für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung, sowie für das gute Arbeitsklima bedanken.

Frau S. Houben danke ich für viele nützliche Tipps, die Durchführung einiger Experimente, sowie für die Erledigung bürokratischer Angelegenheiten. Mein Dank geht auch an die ehemaligen Mitglieder des AK Braun, die während meiner Promotionszeit meine Kollegen waren und mir immer hilfsbereit zur Seite standen.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung während der gesamten Studien- und Promotionszeit. Meiner Frau Hélène Boudet danke ich vielmals für die seelische und moralische Unterstützung. Ohne sie wäre ich nicht so weit gekommen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Schönstein für die Versorgung mit Trivialliteratur und Kaffee. Frau S. Bay und den Herren K. Sondenheimer und N. Elfers für die Laborarbeiten im Rahmen ihrer Vertiefungsphase bzw. Bachelorarbeiten. Herrn P. Behm und dem Serviceteam der AC I für die Aufnahmen der NMR Spektren. Weiterhin Herrn R. Bürgel und Herrn Dr. P. Tommes für die Anfertigung der Massenspektren.

Für die Röntgenstrukturanalysen der Bor- und Siliziumverbindungen danke ich Frau E. Hammes und Herrn Prof. Dr. W. Frank. Besonderer Dank geht an Herrn Dr. M. Finze für die Hilfestellung bei der Auswertung der ¹¹B-NMR Spekren sowie an Herrn Dr. S. Beutner für Hilfe in spektroskopischen Fragen. Herrn Prof. Dr. H. Ritter danke ich für die Nutzung des Polarisationsmikroskopes.

Weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. S. Grimme (Universität Münster) für die Simulation der CD-Spektren und Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball (Universität Kaiserslautern) für Hilfe in der Analyse von CD-Spektren. Ebenfalls danke ich Herrn Dr. J. Brill (BASF AG, Ludwigshafen) für die Hilfe im Zusammenhang mit Flüssigkristallen, der Grandjean-Cano Methode, sowie für die Bereitstellung des Nematen LC242.

6.1.1 Geräte

Für die Analyse der synthetisierten Verbindungen, wurden folgende Geräte verwendet.

¹ H-NMR	200 MHz:	Bruker DRX-200
	500 MHz:	Bruker DRX-500 (QNP, TBI Kopf)
¹³ C-NMR	125 MHz:	Bruker DRX-500
¹¹ B-NMR	160 MHz:	Bruker DRX-500
¹⁹ F-NMR	470 MHz:	Bruker DRX-500
²⁹ Si-NMR	100 MHz:	Bruker DRX-500
Polarimeter	Perkin Elmer	- 341
Elementaranalyse	Perkin Elme Pharmazeuti	r CHNS/O-Analyser 2400 (Institut für sche Chemie, HHU Düsseldorf)
	Mikroanalyti	sches Labor Beller, Göttingen
IR-Spektroskopie	Bruker Vecto	or 22
UV-VIS Spektroskopie	Perkin Elmer	Lambda 19
CD-Spektroskopie	Jasco J-600	
Massenspektroskopie	FAB-MS ESI	Varian MAT 8200 Finnigan LCQDECA
Schmelzpunkt	Büchi B-540	
DC	Aluminiumfo Fluoreszenzi	lien, beschichtet mit Kieselgel 60 und ndikator F ₂₅₄ (Merck)
Säulenchromatographie	Kieselgel 60	(0,04 - 0,063 mm) (Merck)

HPLC SäuleChiralcel OD-H, 250 * 4,6 mm, 5 μm (Daicel)

Polarisationsmikroskop Olympus BHSP

6.1.2 Trocknen und Aufbewahren von Lösemitteln

Die nachstehenden Reinigungs- und Trocknungsprozesse werden stets mit technischen Lösungsmitteln bzw. Reagenzien durchgeführt. Die Aufbewahrung der synthetisierten Verbindungen erfolgt in luftdichten Glasgefäßen, die entweder im Kühlschrank (4 °C) oder im Tief-kühlschrank (-18 °C) gelagert werden.

Acetonitril

Hier sind als Verunreinigung meist Allylalkohol, Oxazol und Acrylonitril enthalten. Zur Reinigung und Trocknung wird Acetonitril mit Phosphorpentoxid versetzt, sechs Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und abdestilliert. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Prozedur, wird das abdestillierte Acetonitril sechs Stunden über Kaliumcarbonat unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und abdestilliert. Die Lagerung erfolgt über Molsieb 4 Å.

Dichlormethan

Mit Hilfe eines an die Stickstoffleitung angeschlossenen Dephlegmators wird Dichlormethan mehrere Stunden über Calciumhydrid unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Benötigt man trockenes Lösemittel, so wird die erforderliche Menge in den Vorlagekolben rüberdestilliert und mittels Spritze entnommen.

Diethylether, THF

Zur Vortrocknung bzw. zur Entfernung von Peroxiden erhitzt man die Lösemittel mehrere Stunden über Kaliumhydroxid unter Rückfluss zum Sieden und destilliert sie anschließend ab. Nach dem Einpressen von Natriumdraht und Zugabe einer kleinen Menge Benzophenon werden die Lösungen im Dephlegmator so lange unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis diese im Fall des Diethylethers tiefblau bzw. für das THF tiefviolett gefärbt sind. Die Entnahme der Lösemittel erfolgt analog wie beim Dichlormethan.

n-Hexan

Das Lösemittel wird mehrere Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend über eine 40 cm lange Füllkörperkolonne abdestilliert.

Methanol

Pro Liter Methanol setzt man ca. 5 g Magnesiumspäne zu und rührt die Suspension mehrere Stunden bei Raumtemperatur nach. Anschließend erhitzt man die Lösung drei Stunden unter Rückfluss zum Sieden und destilliert das Methanol ab. Dieses wird über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt.

Toluol

Pro Liter Toluol werden 5 g Natrium sowie eine kleine Menge Benzophenon in die Lösung gegeben. Anschließend erwärmt man die Suspension so lange unter Rückfluss zum Sieden, bis diese sich tiefblau verfärbt hat. Die Lösung wird entweder in einen Dephlegmator überführt oder abdestilliert und über Molsieb 4 Å gelagert.

Thionylchlorid

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit muss das Thionylchlorid vor dem Gebrauch frisch destilliert werden.

6.1.3 Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre

Bei Reaktionen, die unter einer Schutzgasatmosphäre ausgeführt worden sind, wurden die Apparaturen vor Beginn sekuriert. Dabei wurde mittels einer Drehschieberölpumpe der Kolben je dreimal evakuiert und anschließend mit Stickstoff belüftet. Das aus einer Ringleitung stammende Schutzgas wurde vor Eintritt in den Kolben zur Trocknung durch einen mit di-Phosphorpentoxid gefüllten Trockenturm geleitet. Die für die Reaktionen verwendeten Glasgeräte, Spritzen und Kanülen wurden neu verwendet oder bis vor Gebrauch im Trockenschrank bei 100 °C aufbewahrt. Feststoffe wurden vor dem Sekurieren in den Kolben eingewogen, während Lösungsmittel und flüssige Reagenzien erst nach dem Sekurieren durch eine Serumkappe oder im Schutzgasgegenstrom mittels einer Kanüle zugegeben worden sind. Für Reaktionen die unterhalb der Raumtemperatur durchgeführt worden sind, wurden folgende Kältebäder benutzt: Eis (bis 0 °C), Eis/Kochsalz (bis -20 °C), Aceton-Trockeneis (bis -78 °C), flüssiger Stickstoff (bis -196 °C). Die Innentemperaturen wurden mit einem durch eine Serumkappe eingeführten Platin-Widerstandsthermometer (*Ebro Pt-100*) überwacht.

6.2 2-Aminoalkohole

6.2.1 (R)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanol (1)

Die Synthese erfolgte nach Literatur^[3] über die folgenden Zwischenprodukte.

6.2.1.1 (2R,5R)- und (2S,5R)-4,4,5-triphenyl-1,3-dioxathiolan-2-oxid

In einem 4 L-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Intensivkühler und Abgang zur Stickstoff-Vakuumlinie wurden 22,3 g (77 mmol) (R)-Triphenylethandiol vorgelegt, sekuriert und in 1,5 L abs. Dichlormethan gelöst. Man gab 23,5 mL (170 mmol) frisch destilliertes Triethylamin hinzu, kühlte die Lösung auf 0 °C ab und dunkelte den Kolben mit Alufolie ab. Nun fügte man innerhalb zwei Stunden 5,6 mL (77 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid, gelöst in 400 mL abs. Dichlormethan, hinzu, kochte die Lösung sechs Stunden unter Rückfluss und rührte über Nacht bei Raumtemperatur nach. Die Lösung wurde unter Lichtschutz im Vakuum eingeengt, der Rückstand in 400 mL abs. THF aufgenommen und die Suspension für 30 Minuten kräftig gerührt. Das ausgefallene Triethylammoniumchlorid wurde mittels Glasfritte abgesaugt und mit abs. THF nachgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt und das gelbe, hochviskose Öl säulenchromatographisch aufgereinigt. (Laufmittel: *n*-Hexan/Ethylacetat 5:1; $R_f = 0,44$) Die vereinigten, produkthaltigen Fraktionen wurden mit 50 mL n-Hexan versetzt und 30 Minuten kräftig gerührt, wobei das Diastereomerengemisch ausfiel. Dieses wurde abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:	22,3 g (67 mmol)	86 % d. Th.	Lit.: 88 % ^[3]
GC-MS:	Hauptdiastereomer:	(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-4,4,5-T	riphenyl-1,3-
		dioxathiolan-2-	oxid (62 %)

GC-MS (EI): m/z (%) = 272 (25), $C_{20}H_{16}O$ (M⁺ - SO₂); 165 (100), Fluorenylkation; 105 (25), PhCO; 77 (10), C_6H_5

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6,4 (s, 0,6H, CHPh Unterschußdiastereomer); 6,7 (s, 1H, CHPh Überschußdiastereomer); 6,9 (m, 4H, aromat. H); 7,25 (m, 12 H, aromat. H); 7,45 (m, 5H, aromat. H); 7,65 (m, 3H, aromat. H) ppm



6.2.1.2 (5R)-2-Methyl-4,4,5-triphenyl-4,5-dihydro-oxazol

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter und Abgang zur Stickstoff-Vakuumlinie wurden 19 g (57 mmol) des cyclischen Sulfits (Diastereomerengemisch) vorgelegt, sekuriert, in 90 mL abs. Acetonitril gelöst und die Reaktionslösung auf - 10 °C abgekühlt. Über den Tropftrichter wurden innerhalb einer Stunde 10 mL (113 mmol) Trifluormethansulfonsäure zugegeben, wobei die Innentemperatur nicht über - 5 °C stieg. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb 16 Stunden von - 10 °C auf Raumtemperatur gebracht. Das entstandene Benzhydrylphenylketon wurde abgesaugt und mit n-Hexan nachgewaschen. Die Mutterlauge wurde mit 100 mL dest. Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit 2,5 N Natronlauge auf pH 8 gebracht. Am Rotationsverdampfer wurde die Lösung soweit eingeengt, bis das Wasser siedete. Zu dem wässrigen Rückstand wurden 150 mL Dichlormethan gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und evaporiert. Das so erhaltene Oxazolin ist ein hellgelbes, hochviskoses Öl, das aufgrund seiner Verunreinigung nicht kristallisiert.

Ausbeute: 11,9 g (38 mmol) 68 % d. Th. Lit.: 64 %^[3]

GC-MS (EI): m/z (%) = 313 (4), $C_{22}H_{19}NO$ (M⁺); 208 (20), 207 (100), 206 (15), $C_{15}H_{13}N$ (M⁺ - PhCH₂O); 166 (75), $C_{13}H_{10}$; 165 (100), Fluorenylkation

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2,3 (s, 3H, CH₃); 6,4 (s, 0,6H, CHPh); 7,1 (m, 10H, aromat. H); 7,5 (m, 8H, aromat. H) ppm



6.2.1.3 (R)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanol (1)

Abschließend wurden 11,9 g Roh-Oxazolin in einem 1 L Dreihalskolben mit Intensivkühler, Tropftrichter und Abgang zur Stickstoff-Vakuumlinie vorgelegt, sekuriert, kräftig in 300 mL abs. Methanol gerührt und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Danach wurde über den Tropftrichter innerhalb 30 Minuten 37 mL Schwefelsäure (98 %) zugegeben, das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung 10 Tage unter Rückfluss gekocht. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung wurden 250 mL dest. Wasser gegeben. Am Rotationsverdampfer wurde die Lösung zunächst vom Methanol befreit und anschließend die wässrige Phase zur Hälfte eingeengt. Nach Filtration des ausgefallenen Feststoffes (Benzhydrylphenylketon) wurde die wässrige Phase zweimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase, die das Hydrogensulfat von 1 enthält, wurde in einen 1 L Einhalskolben überführt, auf 0 °C abgekühlt und mit 300 mL 2,5 N Natronlauge neutralisiert, wobei der in Wasser unlösliche Aminoalkohol 1 ausfiel. Die Suspension wurde mit 150 mL Dichlormethan versetzt, so dass sich der Feststoff vollständig löste. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase zweimal mit jeweils 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert, wobei man einen weißen Feststoff erhielt.

82

Ausbeute:	7,24 g (25 mmol)	72 % d. Th.	Lit.: 88 % ^[3]
Schmelzpunkt:	152 °C		
Drehwert:	$[\alpha]_{D}^{20} = +216$ ° (c = 1, in (Chloroform)	Lit.: + 216° ^[3]
GC-MS (EI): m/z ((100), Ph ₂ CNH ₂ ; 16	%) = 290 (10), C ₂₀ H ₁₉ NO (5 (20), Fluorenylkation	(M⁺); 273 (45), C ₂₀ H	₁₈ N (M⁺ - OH); 1
	$(DCL) \cdot S = 10$ (br. c.		

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,9 (br. s, 2H, NH₂); 5,7 (s, 1H, CHPh); 6,9 (dd, ³J = 7Hz, ⁴J = 1 Hz, 2H, para-H geminale Ph); 7,1 (m, 8H, aromat. H geminale Ph); 7,26 (t, ³J = 7,4 Hz, 2H, ortho-H einzelner Ph); 7,35 (t, ³J = 7,4 Hz, 2H, meta-H einzelner Ph); 7,6 (dd, ³J = 8 Hz, ⁴J = 1 Hz, 1H, para-H einzelner Ph) ppm



6.2.2 (2R)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (2a)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Literatur^[4] mittels Grignardaddition.

6.2.2.1 A.A.V. Herstellung von Phenylmagnesiumbromid

In einer 500 mL Rührapparatur mit Kühler, Tropftrichter und Abgang zur Stickstoff-Vakuumlinie legte man 6,4 g (0,26 mol) Magnesiumspäne vor. Nach dem Sekurieren suspendierte man diese in 15 mL abs. Diethylether. Nun tropfte man 10 % des frisch destillierten Brombenzols zu und erwärmte die Reaktionslösung mittels Heißluftföhn bis der Ether zu Sieden begann. Nach Beginn der Reaktion (Lösung wird trüb) gab man das restliche Brombenzol, gelöst in 50 mL abs. Diethylether hinzu, so dass die Lösung am Sieden gehalten wurde. Nach der Zugabe kochte man die Lösung eine Stunde unter Rückfluss und rührte anschließend 30 Minuten bei Raumtemperatur nach.

6.2.2.2 (2R)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (2a)

Zu der auf 0 °C abgekühlten Grignard Lösung gab man im Stickstoffgegenstrom 5,8 g (29 mmol) (*R*)-Phenylglycinmethylester-Hydrochlorid so zu, daß die Innentemperatur nicht über 5 °C stieg. Über Nacht rührte man bei Raumtemperatur nach. Zur Hydrolyse wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben. Nun tropfte man langsam konzentrierte Salzsäure zu, bis sich das ausgefallene Magnesiumhydroxid vollständig gelöst hatte und rührte eine Stunde bei Raumtemperatur nach. Der zurückgebliebene Feststoff (Aminoalkohol-Hydrochlorid) wurde abgesaugt, mit Diethylether nachgewaschen, in einer methanolischen Natronlauge (2N) gelöst und im Vakuum eingeengt. Anschließend wurde der Rückstand in 200 mL einer Lösung aus Dichlormethan und Wasser (2:1) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Der verbliebene Rückstand wurde aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute:2,86 g (13 mmol)60 % d. Th.Lit.: 66 %Schmelzpunkt:131 °CDrehwert: $[\alpha]_D^{20} = +235$ ° (c = 1, in Chloroform)Lit.: + 235 °GC-MS (EI):m/z (%) = 290 (25), C20H19NO (M⁺); 272 (30), C20H16O; 167 (15), Ph2CH;165 (10), Fluorenylkation; 106 (100), PhCHO

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,67 (br. s, 2H, NH₂); 4,7 (br. s, 1H, OH); 5,1 (s, 1H, CHPh); 7,1 (m, 10H, aromat. H geminale Ph); 7,3 (t, ³*J* = 7,3 Hz, 1H, para-H einzelner Ph); 7,45 (t, ³*J* = 7,3 Hz, 2H, meta-H einzelner Ph); 7,8 (d, ³*J* = 8 Hz, 2H, ortho-H einzelner Ph) ppm



6.2.3 2-Amino-2,2-diphenylethanol (17)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Literatur^[118]. In einem 100 mL Dreihalskolben mit Kühler und Abgang zur Stickstoff-Vakuumlinie wurden 2 g (53 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt, sekuriert und in 50 mL abs. THF suspendiert. Nun gab man portionsweise im Stickstoffgegenstrom 2,9 g (12,7 mmol) Diphenylglycin hinzu und kochte 18 Stunden unter Rückfluss. Zur Aufarbeitung fügte man der 0 °C kalten Reaktionslösung tropfenweise 20 mL destilliertes Wasser hinzu und filtriert den Feststoff ab. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum vom THF befreit. Die wässrige Phase extrahierte man dreimal mit jeweils 30 mL Chloroform und trocknete die vereinigten, organischen Phasen über Natriumsulfat. Das Trockenmittel wurde durch Filtrieren entfernt und die Lösung im Vakuum eingeengt. Nach dem Umkristallisieren aus Dichlormethan/Hexan erhielt man einen weißen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute:1,45 g (7 mmol)54 % d. Th.Schmelzpunkt:127,1 °CGC-MS (EI):m/z (%) = 183 (14), 182 (100), $C_{13}H_{12}N$ (M⁺ - CH₂OH); 104 (20), C_7H_7N (M⁺ - Ph); 77 (10), (Ph)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,0 (s, 2H, NH₂); 2,3 (br. s, 1H, OH); 4,1 (s, 2H, CH₂); 7,3 (t, ³J = 7,2 Hz, 2H, para-H geminale Ph); 7,35 (t, ³J = 7,3 Hz, 4H, meta-H geminale Ph); 7,4 (d, ³J = 7,2 Hz, 4H, ortho-H geminale Ph) ppm



6.2.4 2-Amino-1,1-diphenylethanol (18)

Die Synthese erfolgte in Analogie zur Vorschrift 6.2.2 über eine Addition von Phenylmagnesiumbromid an Glycinmethylester-Hydrochlorid. Man erhielt einen weißen, amorphen Feststoff.

Ausbeute: 2,86 g (13 mmol) 46 % d. Th.

Schmelzpunkt: 112,2 °C

GC-MS (EI): m/z (%) = 212 (5), $C_{14}H_{15}NO$ (M⁺); 181 (5), $C_{14}H_{12}$ (M⁺ - NH₃O); 118 (10), C_8H_9N ; 105 (10), C_7H_6O ; 91 (100), (Tropyliumkation)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,6 (br. s, 1H, OH); 2,7 (d, ³*J* = 13 Hz, 2H, NH₂); 2,76 (d, ³*J* = 13 Hz, 2H, CH₂); 7,17 (t, ³*J* = 7,7 Hz, 2H, para-H geminale Ph); 7,18 (d, ³*J* = 7,6 Hz, 4H, ortho-H geminale Ph); 7,2 (t, ³*J* = 7,2 Hz, 4H, meta-H geminale Ph) ppm

6.3 Dihydroxyimin-Liganden

6.3.1 (2*R*)-((2-Hydroxy-1,1,2-triphenylethylimino)methyl)-2-naphthol (3a)

In einem 100 mL Dreihalskolben mit Kühler und Abgang zur Stickstoff-Vakuumlinie legte man 0,5 g (1,7 mmol) 2-Amino-1,2,2-triphenylethanol zusammen mit 0,31 g (1,8 mmol) 2-Hydroxynaphthaldehyd und 2,0 g (14 mmol) Natriumsulfat vor. Nach dem Sekurieren suspendierte man die Feststoffe in einer Lösung aus 25 mL abs. Methanol und 25 mL abs. THF. Die gelb gefärbte Reaktionslösung erhitzte man 18 Stunden unter Rückfluss. Anschließend wurde das Natriumsulfat abfiltriert und die Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (LM Petrolether/Ethylacetat 5:1) aufgereinigt und man erhielt einen gelben, amorphen Feststoff.

Ausbeute:	0,48 g (1,1 mmol)	64 % d. Th.	Lit.: 55 % ^[2]
Schmelzpunkt:	110 °C (Zersetzung)		
Drehwert:	$[\alpha]_{D}^{20}$ = + 110 ° (c = 1, in	Chloroform)	Lit.: 109 ° ^[2]
R _f :	0,29 (Petrolether/Ethyla	cetat 5:1)	

MS (ESI): m/z (%) = 444 (100), $C_{31}H_{26}NO_2$ (M + H)⁺; 337 (12), $C_{24}H_{18}NO$ (M - PhCHO)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3,0 (br. s, 1H, aliphat. OH); 5,7 (s, 1H, CHPh); 6,7 (d, ³J = 8 Hz, 2H, aromat. H einzelner Ph); 6,9 (d, ³J = 9 Hz, 1H, H₃); 7,1 (m, 8H, aromat. H geminale Ph); 7,2 (t, ³J = 8,3 Hz, 1H, H₇); 7,35 (m, 2H, aromat. H geminale Ph); 7,4 (d, ³J = 8,3 Hz, 1H, H₈); 7,49 (d, ³J = 8 Hz, 2H, aromat. H einzelner Ph); 7,5 (d, ³J = 7,9 Hz, 1H, H₅); 7,6 (d, ³J = 9 Hz, 1H, H₄); 8,7 (d, ³J = 8,5 Hz (Chelatring), 1H, H₁₁); 15,2 (d, ³J = 8,5 Hz (Chelatring), 1H, phenol. OH) ppm ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 75,0 (C-12); 78,3 (C-13); 107,1 (C-1); 118,1 (C-5); 122,8 (C-6); 124,7 (C-3); 126,3 (C-9); 127,4 - 129,9 (Ph-Ringe); 128,0 (C-7); 128,4 (C-8); 134,1 (C-10); 134,5 (C-4); 138,7 (ipso C einzelner Ph); 141,6 + 142,1 (ipso C geminale Ph); 159,3 (C-11); 176,0 (C-2) ppm



6.3.2 (*R*)-((2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethylimino)methyl)-2-naphthol (4a)

Sämtliche Imine 4 wurden nach der folgenden Allgemeinen Arbeitsvorschrift (A.A.V.) durch Kondensation der Aminoalkohole 2 mit 2-Hydroxyformylaromaten erhalten.

6.3.2.1 A.A.V. Kondensation von 2-Aminoalkoholen mit 2-Hydroxyformylaromaten

In einem 250 mL doppelwandigen Dreihalskolben mit Kryostatanschluß und Abgang zur Stickstoff-Vakuumlinie legte man 0,43 g (2 mmol) 2-Amino-1,1,2-triphenylethanol zusammen mit 0,36 g (2,1 mmol, 1,05 eq) des korrespondierenden 2-Hydroxy-formylaromaten und 2,8 g (20 mmol, 10 eq) Natriumsulfat vor. Nach dem Sekurieren suspendierte man die Feststoffe in einer Lösung aus 50 mL abs. Methanol und 50 mL abs. THF. Um eine mögliche Racemisierung durch Imin/Enamin-Tautomerisierung zu vermeiden, wurde das Reaktionsgemisch 72 Stunden bei - 15 °C gerührt. Anschließend filtrierte man das Natriumsulfat ab und entfernte die Lösungsmittel im Vakuum bei möglichst geringer Temperatur. Der gelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (LM Chloroform/ Ethylacetat 10:1) und man erhielt einen gelben, großvolumigen Feststoff.

Ausbeute:	0,74 g (1,66 mmol)	83 % d. Th.	Lit.: 93 % ^[2]
Schmelzpunkt:	125 °C		
Drehwert:	$[\alpha]_{D}^{20}$ = + 201 ° (c = 1, in	Lit.: 203 ° ^[2]	
R _f :	0,29 (Chloroform/Ethylad	cetat 10:1)	
MC (CCI), $m/= (0/)$	444 (100) C II NO (M	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

MS (ESI): m/z (%) = 444 (100), $C_{31}H_{25}NO_2$ (M + H)⁺; 426 (30), $C_{31}H_{24}NO$ (M - OH)⁺; 261 (22), $C_{18}H_{14}NO$ (M - Ph₂COH)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3,0 (br. s, 1H, aliphat. OH); 5,7 (s, 1H, CHPh); 6,9 (d, ³J = 9 Hz, 1H, H₃); 7,1 (t, ³J = 7,2 Hz, 1H, H₇); 7,15 (m, 10H, aromat. H geminale Ph); 7,27 (m, 3H, aromat. H einzelner Ph); 7,35 (t, ³J = 7,2 Hz, 1H, H₆); 7,58 (d, ³J = 7,8 Hz, 1H, H₈); 7,6 (d, ³J = 9 Hz, 1H, H₄); 7,61 (d, 2H, ³J = 8,3 Hz, aromat. H einzelner Ph); 7,65 (d, ³J = 8,4 Hz, 1H, H₅); 8,8 (s, 1H, H₁₁); 14,7 (br. s, 1H, phenol. OH) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 75,8 (C-12); 80,6 (C-13); 107,8 (C-1); 118,4 (C-8); 123,0 (C-3); 126,7 (C-9); 128,4 (C-7); 129,1 (C-5); 133,2 (C-10); 136,2 (C-4); 137,5 (ipso C, einzelner Ph); 143,5 + 144,0 (ipso C, geminale Ph); 160,1 (C-11); 170,8 (C-2) ppm



6.3.3 (*R*)-2,4-Di-*tert*-butyl-6-((2-hydroxy-1,2,2-triphenylethylimino)methyl)phenol (4b)

Ausbeute:	0,57 g (1,12 mmol)	56 % d. Th.	Lit.: 88 % ^[2]
Schmelzpunkt:	130 °C		
Drehwert:	$[\alpha]_{D}^{20}$ = + 187 $^{\circ}$ (c = 1, i	Lit.: 187 ° ^[2]	
R _f :	0,29 (Chloroform/Ethyl	acetat 10:1)	

MS (ESI): m/z (%) = 506 (100), $C_{35}H39NO_2 (M + H)^+$; 488 (40), $C_{35}H_{38}NO (M - OH)^+$; 323 (55), $C_{22}H_{29}NO$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,17 (s, 9H, CH₃ an C-10); 1,3 (s, 9H, CH₃ an C-8); 3,0 (s, 1H, aliphat. OH); 5,4 (s, 1H, H₁₂); 6,9 (d, ⁴J = 2,4 Hz, 1H, H₆); 7,1 (m, 10H, aromat. H); 7,26 (d, ⁴J = 2,4 Hz, 1H, H₄); 7,45 (m, 2 H, aromat. H); 7,7 (m, 2H, aromat. H); 8,3 (s, 1H, H₁₁); 12,9 (br. s, 1H, phenol. OH) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 29,3 (C-8); 31,4 (C-10); 34,1 (C-9); 35,0 (C-7); 79,0 (C-12); 80,4 (C-13); 117,9 (C-1); 126,4 (C-6); 126,5 - 132,4 (aromat. C); 127,5 (C-4); 136,6 (C-3); 138,8 (ipso C, einzelner Ph); 140,2 (C-5); 143,9 + 145,0 (ipso C, diasteretope Ph); 157,7 (C-2); 168,5 (C-11) ppm



6.3.4 (*R*)-2,4-Difluor-6-((2-hydroxy-1,2,2-triphenylethylimino)methyl)phenol (4d)

 Ausbeute:
 0,26 g (0,6 mmol)
 30 % d. Th.

Schmelzpunkt: 123 °C

R_f: 0,73 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 430 (30), $C_{27}H_{21}F_2NO_2$ (M + H)⁺; 412 (100), $C_{27}H_{20}F_2NO$ (M - OH)⁺; 272 (40), $C_{20}H_{17}O$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,7 (s, 1H, aliphat. OH); 5,4 (s, 1H, CHPh); 6,55 (m, 1H, H₆); 6,8 (m, 1H, H₄) 7,15 (m, 13H, aromat. H); 7,5 (d, ³J = 8,5 Hz, 2H, aromat. H); 8,1 (s, 1H, H₇); 12,9 (br. s, 1H, phenol. OH) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 78,9 (C-8); 80,6 (C-9); 107,6 (2d, ²J_{CF} = 27 und 22 Hz, C-4); 111,7 (dd, ²J_{CF} = 23 Hz, ⁴J_{CF} = 4 Hz, C-6); 126,4 - 129,6 (aromat. C); 137,5 (ipso C, einzelner Ph); 143,5 + 144,2 (ipso C, geminale Ph); 165,7 (C-7) ppm

¹⁹F-NMR (125 MHz, Toluol-d₈): δ = -124,1 (t, ⁴J_{FF} = 8,4 Hz, 1F); -132,3 (t, ⁴J_{FF} = 10,5 Hz, 1F) ppm

Elementaranalyse: C₂₇H₂₁F₂NO₂ berechnet: C: 75,51 % H: 4,93 % N: 3,26 % gemessen: C: 75,73 % H: 4,77 % N: 3,24 %



6.3.5 (*R*)-2-((2,2-Bis(3,5-difluorophenyl)-2-hydroxy-1-phenylethylimino)methyl)-4,6-di-*tert*-butylphenol (4e)

Ausbeute: 0,85 g (1,38 mmol) 69 % d. Th.

Schmelzpunkt: 92 °C

R_f: 0,55 (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 578 (20), $C_{35}H_{35}F_4NO_2 (M + H)^+$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,19 (s, 9H, CH₃ an C-10); 1,33 (s, 9H, CH₃ an C-8); 3,19 (s, 1H, aliphat. OH); 5,24 (s, 1H, CHPh); 6,49 - 7,32 (m, 13H, aromat. H), 8,33 (s, 1H, H₁₁); 12,51 (br. s, 1H, phenol. OH) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 29,7 (C-8); 31,7 (C-10); 34,5 (C-9); 35,5 (C-7); 78,5 (C-12); 80,0 (C-13); 103,3; 110,5 (C-1); 127,1 - 129,9 (aromat. C); 137,5 (C-3); 141,1 (C-5); 148,9; 158,1 (C-2); 162,0 (ipso C einzelner Ph); 162,5 + 164,5 (ipso C geminale Ph); 170,0 (C-11) ppm

¹⁹F-NMR (125 MHz, Toluol-d₈): δ = -108,9 (t, ⁴J_{FF} = 8,2 Hz, 2F); -109,7 (t, ⁴J_{FF} = 8,2 Hz, 2F) ppm



6.3.6 (R)-1-((2-Hydroxy-1-phenylethylimino)methyl)-2-naphthol (4f)

Ausbeute: 0,40 g (1,22 mmol) 61 % d. Th.

Schmelzpunkt: 186 °C

R_f: 0,1 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 292 (100), $C_{19}H_{17}NO_2$ (M + H)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,6 (br. s, 1H, aliphat. OH); 3,9 (m, ²J = 12 Hz, ³J = 8,7 Hz, 2H, H₁₃); 4,6 (dd, ³J = 8,2 Hz, ³J = 8,7 Hz, 1H, CHPh); 6,8 (d, ³J = 9,2 Hz, 1H, H₃); 7,1 (t, ³J = 7,8 Hz, 1H, H₇); 7,25 - 7,37 (m, 7H); 7.4 (d, ³J = 9,2 Hz, 1H, H₄); 7,7 (d, ³J = 8,4 Hz, 1H, H₅); 8,8 (s, 1H, H₁₁); 14,8 (s, 1H, phenol. OH) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 67,4$ (C-13); 71,3 (C-12); 107,1 (C-1); 118,1 (C-5); 122,8 (C-7); 123,1 (C-3); 126,4 (C-9); 126,8 - 129,2 (aromat. C); 133,3 (C-10); 136,9 (C-4); 137,8 (ipso C); 159,3 (C-11); 173,4 (C-2) ppm

Elementaranalyse: C₁₉H₁₇NO₂ berechnet: C: 78,33 % H: 5,88 % N: 4,81 % gemessen: C: 78,13 % H: 5,93 % N: 4,72 %



6.3.7 ((2-Hydroxy-1,1-diphenylethylimino)methyl)-2-naphthol (19)

Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift in Kapitel 6.3.1.

Ausbeute: 0,55 g (1,5 mmol) 75 % d. Th.

Schmelzpunkt: 174 °C

R_f: 0,1 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 368 (100), $C_{25}H_{21}NO_2$ (M + H)⁺; 172 (60), Hydroxynaphthaldehyd

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 4,3$ (s, 2H, CH₂); 5,1 (br. s, 1H, aliphat. OH); 6,5 (d, ³J = 9,3 Hz, 1H, H₃); 7,0 (t, ³J = 7,4 Hz, 1H, H₇); 7,14 (t, ³J = 8,3 Hz, 1H, H₆); 7,18 (d, ³J = 7,6 Hz, 1H, H₈); 7,21 (d, ³J = 8,5 Hz, 1H, H₅); 7,24 (t, ³J = 7,0 Hz, 2H, para-H Phenylringe); 7,28 (t, ³J = 7,6 Hz, 4H, meta-H Phenylringe); 7,33 (d, ³J = 7,5 Hz, 4H, ortho-H Phenylringe); 8,4 (d, (d, ³J = 7,0 Hz (Chelatring), 1H, H₁₁); 15,2 (d, ³J = 7,0 Hz (Chelatring), 1H, phenol. OH) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 68,8 (C-13); 72,2 (C-12); 106,6 (C-1); 117,7 (C-8); 122,4 (C-6); 124,5 (C-3); 125,9 (C-9); 127,7 (C-7); 128,0 - 129,0 (aromat. C); 128,8 (C-5); 133,9 (C-10); 137,6 (C-4); 141,1 (ipso C); 158,2 (C-11); 177,0 (C-2) ppm

Elementaranalyse: C ₂₅ H ₂₁ NO ₂	berechnet:	C: 81,72 %	H: 5,76 %	N: 3,81 %
	gemessen:	C: 81,61 %	H: 5,94 %	N: 3,80 %



6.3.8 ((2-Hydroxy-2,2-diphenylethylimino)methyl)-2-naphthol (20)

Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift in Kapitel 6.3.1.

Ausbeute:	0,64 g (1,74 mmol)	87 % d. Th.		
Schmelzpunkt:	178 °C			
R _f :	0,1 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)			
MC (ECI), m/π (%)		U) ⁺ • 250 (100) C U		OU) ⁺ • 104

MS (ESI): m/z (%) = 368 (40), $C_{25}H_{21}NO_2$ (M + H)⁺; 350 (100), $C_{25}H_{20}NO$ (M - OH)⁺; 196 (30), $C_{14}H_{13}O$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,9 (s, 1H, aliphat. OH); 3,3 (d, ⁴J = 2,6 Hz, 2H, H₁₂); 6,9 (d, ³J = 9,3 Hz, 1H, H₃); 7,18 (m, 1H, H₆); 7,2 - 7,3 (m, aromat. H); 7,36 (t, ³J = 7,0 Hz, 1H, H₇); 7,57 (d, ³J = 7,9 Hz, 1H, H₅); 7,66 (d, ³J = 9,3 Hz, 1H, H₄); 7,74 (d, ³J = 8,4 Hz, 1H, H₈); 8,57 (d, ³J = 6,7 Hz, 1H, H₁₁); 14,8 (br. s, 1H, phenol. OH) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 59,9 (C-12); 73,8 (C-13); 107,0 (C-1); 118,1 (C-8); 122,9 (C-6); 123,9 (C-3); 126,3 (C-9); 126,9 - 130,6 (aromat. C); 129,5 (C-5); 133,3 (C-10); 136,0 (ipso C geminale Ph); 137,0 (C-4); 160,2 (C-11); 174,2 (C-2) ppm



6.4 Bor-Imin-Komplexe

6.4.1 Diastereomerenreine Bor-Imin-Komplexe (9a-c)

6.4.1.1 A.A.V. Darstellung von Bor-Imin-Komplexen

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Septum und Abgang zur Stickstoff - Vakuumlinie wurden 0,44 g (1,0 mmol) (2*R*)-((2-Hydroxy-1,1,2-triphenylethylimino)methyl)-2-naphthol (**3a**) zusammen mit 1,5 mmol (1,5 eq) der entsprechenden Boronsäure und 1g Molekularsieb (3Å) vorgelegt. Anstelle von Boronsäuren ließen sich auch Boronsäureester einsetzen. In diesen Fällen benötigte man kein Molekularsieb. Nach dem Sekurieren wurden die Feststoffe in 100 mL abs. Toluol suspendiert und 20 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Reaktionskontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatogrphie (LM Chloroform/Ethylacetat 10:1). Das Molekularsieb wurde durch Filtrieren abgetrennt und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt reinigte man mittels Säulenchromatographie (LM Chloroform/Ethylacetat 10:1) und erhielt einen hellgelben, amorphen Feststoff.

6.4.1.2 (4*R*,6*R*)-6-(4-Chlorphenyl)-3,3,4-triphenyl-3,4-dihydronaphtho-[1,2-h][1,3,6,2]dioxazaboronin (9a)

Ausbeute: 0,31 g (0,55 mmol) 55 % d. Th.

Schmelzpunkt: 214 °C

R_f: 0,6 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 586 (25), (M + Na)⁺; 564 (58), $C_{37}H_{27}BCINO_2$ (M + H)⁺; 452 (100), (M - PhCl)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 6,2$ (s, 1H, H₁₃); 6,4 (br. s, 2H, aromat. H); 6,87 (t, ³J = 7,6 Hz, 2H, aromat. H); 6,9 (d, ³J = 8,0 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,1 (d, ³J = 8,0 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉); 7,1 - 7,3 (m, 11H, aromat. H); 7,3 (d, ³J = 9 Hz, 1H, H₃); 7,32 (t, ³J = 7,6 Hz, 2H, H₆); 7,39 (t, ³J = 8 Hz, 1H, H₇); 7,45 (d, ³J = 8,1 Hz, 1H, H₈); 7,74 (d, ³J = 8 Hz, 1H, H₅); 7,98 (d, ³J = 9 Hz, 1H, H₄); 8,0 (s, 1H, H₁₁) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 82,8 (C-12); 87,2 (C-13); 113,5 (C-1); 120,6 (C-8); 121,4 (C-3); 124,7 (C-6); 126,7 (C-16 + C-18); 126,8 - 129,0 (aromat. C); 127,7 (C-9); 129,1 (C-7); 129,4 (C-5); 131,8 (C-10); 133,1 (ipso C, einzelner Ph); 134,4 (C-15 + C-19); 138,7 + 139,0 (ipso C, geminale Ph); 139,6 (C-4); 156,2 (C-11); 163,6 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 6,8 ppm

Hochaufgelöste Masse: C₃₇H₂₇BClNO₂Na⁺ gemessen: 585,17603 berechnet: 585,17519 (1,43 ppm)



6.4.1.3 (4*R*,6*R*)-6-(3,3-Dimethylbutinyl)-3,3,4-triphenyl-3,4-dihydronaphtho-[1,2-h][1,3,6,2]dioxazaboronin (9b)

Ausbeute: 0,48 g (0,9 mmol) 92 % d. Th.

Schmelzpunkt: 211 °C

R_f: 0,53 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 556 (27), (M + Na)⁺; 534 (37) $C_{37}H_{33}BNO_2$ (M + H)⁺; 452 (100), (M - Alkinyl)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,0 (s, 9H, CH₃); 6,2 (s, 1H, H₁₃); 6,9 (d, ³*J* = 7,6 Hz, 2H, aromat. H); 7,0 (m, 6H, aromat. H); 7,1 + 7,17 (t, ³*J* = 6,8 Hz, 2H, aromat. H); 7,26 (d, ³*J* = 9 Hz, 1H, H₃); 7,29 (m, 6H, aromat. H); 7,41 (t, ³*J* = 7 Hz, 1H, H₇); 7,53 (d, ³*J* = 8 Hz, 1H, H₈); 7,72 (d, ³*J* = 7,5 Hz, 1H, H₅); 7,82 (s, 1H, H₁₁); 7,9 (d, ³*J* = 9 Hz, 1H, H₄) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 27,6 (C-15); 31,2 (C-16); 82,6 (C-12); 87,6 (C-13); 105,2 (C-14); 114,1 (C-1); 120,7 (C-8); 121,7 (C-3); 124,4 (C-6); 126,4 - 130,8 (aromat. C); 127,7 (C-9); 128,6 (C-7); 129,2 (C-5); 131,8 (C-10); 135,9 (ipso C, einzelner Ph); 138,6 (C-4); 139,2 (ipso C, geminale Ph); 155,1 (C-11); 162,6 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 2,0 ppm

Hochaufgelöste Masse: C₃₇H₃₂BNO₂Na⁺

gemessen: 555,24620 berechnet: 555,24546 (1,34 ppm)



6.4.1.4 (4*R*,6*R*)-6-Butyl-3,3,4-triphenyl-3,4-dihydronaphtho-[1,2-h][1,3,6,2]dioxazaboronin (9c)

Ausbeute: 0,44 g (0,9 mmol) 86 % d. Th.

Schmelzpunkt: 197 °C

R_f: 0,7 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 532 (17), (M + Na)⁺; 510 (100) $C_{35}H_{33}BNO_2$ (M + H)⁺; 452 (70), (M - Butyl)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0,7$ (t, ³J = 7,1 Hz, 3H, H₁₇); 1,2 (m, 6H, H₁₄, H₁₅, H₁₆); 6,1 (s, 1H, H₁₃); 7,0 - 7,3 (m, 15H, aromat. H); 7,2 (d, ³J = 9,1 Hz, 1H, H₃); 7,28 (t, ³J = 7,1 Hz, 1H, H₆); 7,38 (t, ³J = 7,7 Hz, 1H, H₇); 7,5 (d, ³J = 8,2 Hz, 1H, H₈); 7,7 (d, ³J = 7,9 Hz, 1H, H₅); 7,86 (s, 1H, H₁₁); 7,9 (d, ³J = 9 Hz, 1H, H₄) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14,2 (C-17); 26,1 (C-15); 27,4 (C-16); 82,1 (C-12); 88,1 (C-13); 113,9 (C-1); 120,6 (C-8); 121,8 (C-3); 124,2 (C-6); 126,8 - 130,1 (aromatische C); 127,5 (C-9); 128,6 (C-7); 129,2 (C-5); 132,0 (C-10); 136,1 (ipso C, einzelner Ph); 139,1 + 139,3 (ipso C, geminale Ph); 138,5 (C-4); 155,0 (C-11); 163,4 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 8,8 ppm

Hochaufgelöste Masse: C₃₅H₃₂BNO₂Na⁺

gemessen:	531,245/2
berechnet:	531,24546 (0,48 ppm)



6.4.1.5 Bor-Imin-Komplex (9d)

Verbindung **9d** wurde in einer Eintopfsynthese aus Aminoalkohol, 2-Hydroxynaphthaldehyd, Boronsäure und Molekularsieb (3Å) mit den gleichen Stoffmengen verhältnissen wie in Vorschrift 6.4.1.1 hergestellt.

(4*R*,6*R*)-6-(4-Trifluormethylphenyl)-3,3,4-triphenyl-3,4-dihydronaphtho-[1,2-h][1,3,6,2]dioxazaboronin (9d):

Ausbeute: 0,26 g (0,44 mmol) 44 % d. Th.

Schmelzpunkt: 216 °C

R_f: 0,83 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 620 (55), (M + Na)⁺; 598 (60); $C_{38}H_{28}BF_3NO_2$ (M + H)⁺; 580 (100), (M - F)⁺; 452 (52), (M - PhCF₃)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 6,2$ (s, 1H, H₁₃); 6,4 (d, ³J = 6,1 Hz, 2H, aromat. H); 6,85 (7, ³J = 7 Hz, 2H, aromat. H); 7,12 - 7,18 (m, 6H, aromat. H); 7,18 (d, ³J = 8,2 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,28 (d, ³J = 8,2 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉); 7,3 (d, ³J = 9,1 Hz, 1H, H₃); 7,31 (m, 3H, aromat. H); 7,32 (m, 1H, H₆); 7,4 (d, ³J = 7,4 Hz, aromat. H); 7,49 (d, ³J = 7,8 Hz, 1H, H₈); 7,72 (d, ³J = 8,3 Hz, 1H, aromat. H); 7,74 (d, ³J = 8,1 Hz, 1H, H₅); 8,0 (d, ³J = 9,1 Hz, 1H, H₄); 8,05 (s, 1H, H₁₁) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 82,9$ (C-12); 87,3 (C-13); 113,5 (C-1); 120,6 (C-8); 121,4 (C-3); 123,3 (C-16 + C-18); 124,8 (C-6); 126,7 - 130,5 (aromatische C); 127,8 (C-9); 129,5 (C-5); 131,8 (C-10); 132,9 (C-15 + C-19); 135,1 (ipso C, einzelner Ph); 138,6 + 138,9 (ipso C, geminale Ph); 139,8 (C-4); 156,4 (C-11); 163,5 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 6,1 ppm

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = - 62,4 ppm

Hochaufgelöste Masse:

 $C_{38}H_{27}BF_3NO_2Na^{\scriptscriptstyle +}$

gemessen: 619,20147 berechnet: 619,20155 (0,13 ppm)



6.4.2 Racemische Bor-Imin-Komplexe (21a-c, 22)

Die racemischen Bor-Imin Komplexe **21a-c** und **22** wurden ebenfalls nach Vorschrift 6.4.1.1 synthetisiert.

6.4.2.1 (*rac*)-6-(4-Chlorphenyl)-3,3-diphenyl-3,4-dihydronaphtho [1,2-h][1,3,6,2]dioxazaboronin (21a)

Ausbeute: 0,27 g (0,55 mmol) 55 % d. Th.

Schmelzpunkt: 179 °C

R_f: 0,58 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 510 (50), (M + Na)⁺; 489 (10); $C_{31}H_{24}BCINO_2$ (M + H)⁺; 376 (100), (M - PhCl)⁺; 292 (60), $C_{17}H_{11}BCINO$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4,6 + 4,92 (d, ²J = 9,7 Hz, 2×1H, diastereotope H₁₃); 6,8 (m, 4H, aromat. H); 7,2 - 7,34 (m, 10H, aromat. H); 7,28 (d, ³J = 9,1 Hz, 1H, H₃); 7,31 (m, 1H, H₆); 7,42 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, H₇); 7,58 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, H₈); 7,72 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, H₅); 7,95 (d, ³J = 9,1 Hz, 1H, H₄); 8,32 (s, 1H, H₁₁) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 77,1 (C-13); 77,4 (C-12); 112,7 (C-1); 120,5 (C-8); 121,3 (C-3); 124,6 (C-6); 126,8 (C-16/C-18); 127,7 (C-9); 127,8 - 128,9 (aromat. C); 129,0 (C-7); 129,4 (C-5); 131,8 (C-10); 133,6 (C-15/C-19); 138,5 + 140,5 (ipso C, geminale Ph); 139,6 (C-4); 155,5 (C-11); 162,5 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 7,3 ppm



6.4.2.2 (*rac*)-6-(4-Nitrophenyl)-3,3-diphenyl-3,4-dihydronaphtho [1,2-h][1,3,6,2]dioxazaboronin (21b)

Ausbeute: 0,21 g (0,4 mmol) 42 % d. Th.

Schmelzpunkt: 240 °C

R_f: 0,53 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (MALDI): m/z (%) = 499 (10); $C_{31}H_{24}BN_2O_4$ (M + H)⁺; 450 (10), (M - NO₂)⁺; 376 (100), (M - PhNO₂)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 4,6 + 4,97$ (d, ²J = 9,8 Hz, 2×1H, diastereotope H₁₃); 7,0 - 7,35 (m, 10H, aromat. H); 7,29 (d, ³J = 9,1 Hz, 1H, H₃); 7,32 (m, 2H, H₁₅/H₁₉); 7,35 (m, 1H, H₆); 7,46 (m, 1H, H₇); 7,62 (d, ³J = 8,1 Hz, 1H, H₈); 7,65 (m, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,75 (d, ³J = 8,1 Hz, 1H, H₅); 7,98 (d, ³J = 9,1 Hz, 1H, H₄); 8,39 (s, 1H, H₁₁) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 77,1 (C-13); 77,7 (C-12); 112,5 (C-1); 120,5 (C-8); 121,0 (C-3); 121,5 (C-16/C-18); 124,9 (C-6); 127,8 (C-15/C-19); 127,8 (C-9); 128,5 - 129,0 (aromat. C); 129,2 (C-7); 129,5 (C-5); 131,7 (C-10); 138,1 + 139,6 (ipso C, geminale Ph); 140,0 (C-4); 147,1 (C-17); 155,6 (C-11); 162,3 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 6,9 ppm


6.4.2.3 (*rac*)-6-(4-Methylphenyl)-3,3-diphenyl-3,4-dihydronaphtho [1,2-h][1,3,6,2]dioxazaboronin (21c)

Ausbeute: 0,29 g (0,6 mmol) 63 % d. Th.

Schmelzpunkt: 192 °C

R_f: 0,48 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 490 (40), (M + Na)⁺; 468 (32); $C_{32}H_{25}BNO_2$ (M + H)⁺; 376 (35), (M - PhMe)⁺; 272 (68); $C_{18}H_{14}BNO$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,06 (s, 3H, CH₃); 4,65 + 4,89 (d, ²*J* = 9,5 Hz, 2×1H, diastereotope H₁₃); 6,7 (d, ³*J* = 7,8 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 6,8 (d, ³*J* = 7,8 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉); 7,2 - 7,35 (m, 10H, aromat. H); 7,27 (d, ³*J* = 9,1 Hz, 1H, H₃); 7,27 (t, ³*J* = 8,0 Hz, 1H, H₆); 7,39 (t, ³*J*₀ = 8,0 Hz, 1H, H₇); 7,56 (d, ³*J* = 8,2 Hz, 1H, H₈); 7,68 (d, ³*J* = 8,0 Hz, 1H, H₅); 7,91 (d, ³*J* = 9,1 Hz, 1H, H₄); 8,29 (s, 1H, H₁₁) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 21,1 (CH₃); 77,1 (C-12); 77,2 (C-13); 112,9 (C-1); 120,5 (C-8); 121,5 (C-6); 124,4 (C-3); 127,5 (C-16/C-18); 127,7 (C-9); 127,7 - 128,7 (aromat. C); 128,8 (C-7); 129,3 (C-5); 131,9 (C-10); 132,3 (C-15/C-19); 136,3 (C-17); 138,9 + 141,5 (ipso C, geminale Ph) 139,2 (C-4); 155,6 (C-11); 162,6 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 4,6 ppm



6.4.2.4 (*rac*)-6-(4-Chlorphenyl)-4,4-diphenyl-3,4-dihydronaphtho [1,2-h][1,3,6,2]dioxazaboronin (22)

Ausbeute: 0,08 g (0,2 mmol) 17 % d. Th.

Schmelzpunkt: 126 °C

R_f: 0,76 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 510 (10), (M + Na)⁺; 489 (20); $C_{31}H_{24}BCINO_2$ (M + H)⁺; 376 (35), (M - PhCl)⁺; 368 (100); Iminligand (Edukt)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 4,52 + 4,61$ (d, ²*J* = 11,0 Hz, 2×1H, diastereotope H₁₂); 6,99 (t, ³*J* = 7,4 Hz, 1H, aromat. H); 7,03 (d, ³*J* = 7,4 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,1 - 7,54 (m, 10H, aromat. H); 7,17 (d, ³*J* = 9,0 Hz, 1H, H₃); 7,29 (d, ³*J* = 7,4 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,31 (m, 1H, H₆); 7,42 (d, ³*J* = 8,0 Hz, 1H, H₇); 7,61 (d, ³*J* = 8,0 Hz, 1H, H₈); 7,65 (d, ³*J* = 8,1 Hz, 1H, H₅); 7,85 (d, ³*J* = 9,1 Hz, 1H, H₄); 8,5 (s, 1H, H₁₁) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 65,1 (C-12); 82,4 (C-13); 109,8 (C-1); 119,7 (C-8); 121,2 (C-3); 125,8 - 128,9 (aromat. C); 126,1 (C-16/C-18); 127,5 (C-9); 129,3 (C-5); 131,6 (C-10); 133,1 (C-15/C-19); 139,2 (C-4); 145,2 + 146,1 (ipso C, geminale Ph); 154,1 (C-11); 162,7 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 6,6 ppm



6.5 Dihydroxyamin-Ligand

6.5.1 (*R*)-((2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethylamino)methyl)-2-naphthol-Hydrochlorid (27a)

Die Synthesen der Dihydroxyamin-Liganden wurden in Anlehnung an eine Vorschrift der Arbeitsgruppe De Kimpe durchgeführt.^[74] Da die Amine nicht lagerstabil sind, wurden sie sofort umgesetzt und nicht weiter charakterisiert. Exemplarisch wurde Ligand **27a** untersucht.

6.5.1.1 A.A.V. Reduktion von Dihydroxyimin-Liganden zu Dihydroxyamin-Liganden

In einem Schlenkkolben, ausgestattet mit Septum und Abgang zur Stickstoff -Vakuumlinie legte man 0,44 g (1,0 mmol) (*R*)-((2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethylimino)methyl)-2-naphthol (**4a**) zusammen mit 0,31 g (5,0 mmol, 5 eq) Natriumcyanoborhydrid vor, sekurierte die Feststoffe und löste sie in 75 mL abs. Methanol. Nach Zugabe von 3 mL verdünnter Salzsäure rührte man das Reaktionsgemisch 15 Minuten bei Raumtemperatur nach. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie (LM Chloroform/Ethylacetat 10:1) verfolgt. Die Hydrolyse erfolgte mit destilliertem Wasser. Die Reaktionslösung schüttelte man dreimal mit Chloroform aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Man erhielt einen weißen, voluminösen Feststoff, der sofort weiter umgesetzt wurde.

Ausbeute: 0,45 g (1,0 mmol) 99 % d. Th.

R_f: 0,32 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 446 (100); $C_{31}H_{27}NO_2$ (M + H)⁺; 272 (100); $C_{20}H_{17}N$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 4,14 + 4,18$ (d, ²J = 14,0 Hz, 2×1H, diastereotope H₁₁); 4,57 (s, 1H, H₁₂); 6,70 (d, ³J = 8,9 Hz, H₃); 6,87 (s, 5H, aromat. H); 7,05 - 7,34 (m, 13H, aromat. H); 7,69 (d, ³J = 8,4 Hz, 1H, H₈); 7,70 (d, ³J = 8,1 Hz, 1H, H₅); 7,77 (d, ³J = 8,9 Hz, 1H, H₄) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 41,9 (C-11); 67,7 (C-12); 79,5 (C-13); 107,0 (C-1); 118,0 (C-8); 121,1 (C-3); 123,2 - 130,6 (aromat. C); 128,6 (C-9); 129,1 (C-5); 131,7 (C-4); 132,4 (C-10); 141,4 + 142,0 (ipso C, geminale Ph); 155,1 (C-2) ppm



6.6 Bor-Amin-Komplexe

6.6.1 Diastereomerenreine Bor-Amin-Komplexe (28)

6.6.1.1 A.A.V. Darstellung von Bor-Amin-Komplexen

Die farblosen Dihydroxyamin-Hydrochlorid Rohprodukte **27** (1,0 mmol) wurden sofort mit den jeweiligen Boronsäuren **8a-j** (1,0 mmol) und 0,13 g Natriumhydrogencarbonat (1,5 mmol, 1,5 eq) in 100 mL abs. Toluol suspendiert und vier Stunden unter Rückfluß erwärmt. Anschließend fügte man 50 mL destilliertes Wasser hinzu. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Natriumsulfat. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösemittel befreit und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Man erhielt einen farblosen, amorphen Feststoff. Nach dieser Vorschrift wurden folgende Bor-Amin Komplexe **28** sowie die analoge racemische Verbindung **24** dargestellt.

6.6.1.2 (*R*_B, *R*_C, *S*_N)-6-(4-Chlorphenyl)-3,4,4-triphenyl-1,2,3,4tetrahydronaphtho[1,2-h][1,3,6,2]dioxazaboronin (28aa)

Ausbeute: 0,26 g (0,46 mmol) 46 % d. Th.

Schmelzpunkt: 142 °C

R_f: 0,82 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 588 (38), (M + Na)⁺; 566 (100), $C_{37}H_{30}BClNO_2$ (M + H)⁺; 410 (78), (M - BO₂PhCl)⁺; 272 (46), $C_{20}H_{17}N$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 4,1$ (d, ²J = 15,3 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,2 (dd, ²J = 15,3 Hz, ³J = 4,4 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,4 (dd, ³J = 11 Hz, ³J = 4,4 Hz, 1H, NH); 5,17 (d, ³J = 11 Hz, 1H, H₁₂); 6,6 (d, ³J = 6,9 Hz, 2H, aromat. H); 6,85 (d, ³J = 8,9 Hz, 1H, H₃); 7,0 - 7,2 (m, 13H, aromat. H); 7,24 (d, ³J = 8 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,3 (t, ³J = 7 Hz, 1H, H₆); 7.5 (d, ³J = 7,4 Hz, 2H, aromat. H); 7,6 (d, ³J = 8,9 Hz, 1H, H₄); 7,7 (d, ³J = 7,3 Hz, 1H, H₅); 7.7 (d, ³J = 8 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 42,1 (C-11); 72,3 (C-12); 85,4 (C-13); 103,6 (C-1); 119,7 (C-8); 121,9 (C-3); 122,7 (C-6); 126,1 - 129,1 (aromat. C); 127,9 (C-16/C-18); 128,2 (C-9); 129,0 (C-5); 130,1 (C-4); 131,7 (C-10); 133,8 (C-15/C-19); 134,0 (ipso C, einzelner Ph); 143,8 + 147,9 (ipso C, geminale Ph); 153,7 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 5,1 ppm

Hochaufgelöste Masse: C₃₇H₂₉BClNO₂Na⁺ gemessen: 587,19081 berechnet: 587,19084 (0,05 ppm)



6.6.1.3 $(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -6-(4-Trifluormethylphenyl)-3,4,4-triphenyl-1,2,3,4tetrahydronaphtho[1,2-h][1,3,6,2]dioxazaboronin (28ad)

Ausbeute: 0,39 g (0,65 mmol) 65 % d. Th.

Schmelzpunkt: 143 °C

R_f: 0,81 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 600 (100); $C_{38}H_{29}BF_3NO_2$ (M + H)⁺; 444 (50), (M - BPhCF₃)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 4,1$ (d, ²J = 15,4 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,2 (dd, ²J = 15,4 Hz, ³J = 4,0 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,44 (dd, ³J = 11,3 Hz, ³J = 4,0Hz, 1H, NH); 5,2 (d, ³J = 11,3 Hz, 1H, H₁₂); 6,7 (d, ³J = 7,0 Hz, 2H, aromat. H); 6,9 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H₃); 7,0 - 7,2 (m, 12H); 7,1 (d, ³J = 7,0 Hz, 1H, H₈); 7,22 (t, ³J = 7,0 Hz, 1H, H₆); 7,48 (d, ³J = 8,2 Hz, 2H, aromat. H); 7,5 (d, ³J = 7,7 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,53 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H₄); 7,64 (d, ³J = 8,1 Hz, 1H, H₅); 7,9 (d, ³J = 7,7Hz, 2H, H₁₅/H₁₉) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 42,2 (C-11); 72,4 (C-12); 85,5 (C-13); 103,7 (C-1); 119,7 (C-8); 121,8 (C-3); 122,8 (C-6); 124,6 (C-16/C-18); 126,7 - 129,2 (aromat, C); 128,2 (C-9); 128,8 (C-5); 130,1 (C-4); 131,6 (C-10); 132,5 (C-15/C-19); 133,8 (ipso C, einzelner Ph); 143,7 u, 147,8 (ipso C, geminale Ph); 153,6 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 5,0 ppm; ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = - 62,9 ppm

Hochaufgelöste Masse: C₃₈H₂₇BF₃NO₂Na⁺

gemessen: 619,20147 berechnet: 619,20155 (0,13 ppm)



6.6.1.4 (*R*_B, *R*_C, *S*_N)-3,4,4,6-Tetraphenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphtho [1,2-h][1,3,6,2] dioxazaboronin (28ae)

Ausbeute: 0,18 g (0,33 mmol) 33 % d. Th.

Schmelzpunkt: 140 °C

R_f: 0,73 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 512 (97), (M + Na)⁺; 490 (32); $C_{31}H_{26}BNO_2$ (M + H)⁺;

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 4,1$ (d, ²J = 15,4 Hz, 1H, diastereotope H₁₁); 4,25 (dd, ²J = 15,4 Hz, ³J = 4,0 Hz, 1H, diastereotope H₁₁); 4,53 (dd, ³J = 11,4 Hz, ³J = 3,9 Hz, 1H, NH); 5,17 (d, ³J = 11,4 Hz, 1H, H₁₂); 6,67 (br. s, 2H, aromat. H); 6,87 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H₃); 7,04 - 7,26 (m, 9H, aromat. H); 7,14 (d, ³J = 7,8 Hz, 1H, H₈); 7,18 (t, ³J = 8,0 Hz, 1H, H6); 7,26 (m, 2H, H₁₆/H₁₈), 7,45 (m, 4H, aromat. H); 7,54 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H₄); 7,66 (d, ³J = 7,8 Hz, 1H, H₅); 7,8 (d, ³J = 7,8 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 42,1 (C-11); 72,2 (C-12); 85,3 (C-13); 103,7 (C-1); 119,8 (C-8); 122,0 (C-3); 122,5 (C-6); 126,2 - 129,9 (aromat. C); 128,0 (C-16/C-18); 128,1 (C-9); 128,8 (C-5); 130,0 (C-4); 131,8 (C-10); 132,3 (C-15/C-19); 134,2 (ipso C, einzelner Ph); 143,1 (C-17); 144,0 + 148,2 (ipso C, gem. Ph); 153,9 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 5,2 ppm

Hochaufgelöste Masse: $C_{37}H_{30}BNO_2Na^+$ gemessen: 553,23003 berechnet: 553,22981 (0,39 ppm)



6.6.1.5 (*R*_B, *R*_C, *S*_N)-6-(4-Cyanophenyl)-3,4,4-triphenyl-1,2,3,4tetrahydronaphtho[1,2-h][1,3,6,2] dioxazaboronin (28af)

Ausbeute: 0,23 g (0,41 mmol) 41 % d. Th.

Schmelzpunkt: 176 °C

R_f: 0,65 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 579 (55), (M + Na)⁺; 557 (100); $C_{38}H_{30}BN_2O_2$ (M + H)⁺; 530 (35), (M - CN)⁺; 454 (36), (M - PhCN)⁺; 272 (25), $C_{20}H_{17}N$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 4,14$ (d, ²J = 15,7 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,29 (dd, ²J = 15,7 Hz, ³J = 4,0 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,96 (dd, ³J = 11,3 Hz, ³J = 4,0 Hz, 1H, NH); 5,2 (d, ³J = 11,4 Hz, 1H, H₁₂); 6,7 (d, ³J = 6,9 Hz, 2H, aromat. H); 6,87 (d, ³J = 8,9 Hz, 1H, H₃); 7,06 - 7,24 (m, 13H); 7,28 (t, ³J = 7,0 Hz, 1H, H₆); 7,4 (d, ³J = 7,5 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,5 (d, ³J = 7,4 Hz, 2H, aromat. H); 7,6 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H₄); 7,7 (d, ³J = 7,9 Hz, 1H, H₅); 7,9 (d, ³J = 8,1 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 42,2 (C-11); 72,6 (C-12); 85,5 (C-13); 103,7 (C-1); 119,8 (C-8); 121,8 (C-3); 122,8 (C-6); 126,2 - 129,2 (aromat C); 128,3 (C-9); 128,8 (C-5); 130,1 (C-4); 131,3 (C-16/C-18); 131,6 (C-10); 132,9 (C-15/C-19); 133,5 (ipso C, einzelner Ph); 143,6 u, 147,6 (ipso C, geminale Ph); 153,3 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 4,5 ppm

Hochaufgelöste Masse: C₃₈H₂₉BN₂O₂Na⁺

gemessen: 578,22463 berechnet: 578,22506 (0,75 ppm)



6.6.1.6 $(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -6-(4-Trimethylsilylphenyl)-3,4,4-triphenyl-1,2,3,4tetrahydronaphtho[1,2-h][1,3,6,2] dioxazaboronin (28ag)

Ausbeute: 0,54 g (0,9 mmol) 90 % d. Th.

Schmelzpunkt: 228 °C (unter Zersetzung)

R_f: 0,75 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 626 (100), (M + Na)⁺; 604 (95); $C_{40}H_{39}BSiNO_2$ (M + H)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0,2$ (s, 9H, CH₃); 4,1 (d, ²*J* = 15,3 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,3 (dd, ²*J* = 15,2 Hz, ³*J* = 4,0 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,5 (dd, ³*J* = 11,2 Hz, ³*J* = 4,0 Hz, 1H, NH); 5,2 (d, ³*J* = 11,3 Hz, 1H, H₁₂); 6,7 (br. s, 2H, aromat. H); 6,9 (d, ³*J* = 9,0 Hz, 1H, H₃); 7,04 - 7,26 (m, 10H, aromat. H); 7,15 (d, ³*J* = 7,8 Hz, 1H, H₈); 7,2 (t, ³*J* = 7,3 Hz, 1H, H₆); 7,5 (d, ³*J* = 7,6 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,52 (d, ³*J* = 7,4 Hz, 2H, aromat. H); 7,54 (d, ³*J* = 9,0 Hz, 1H, H₄); 7,67 (d, ³*J* = 8,0 Hz, 1H, H₅); 7,8 (d, ³*J* = 7,6 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = -1,1 (CH₃); 42,1 (C-11); 72,3 (C-12); 85,3 (C-13); 103,7 (C-1); 119,7 (C-8); 122,1 (C-3); 122,5 (C-6); 126,2 - 129,0 (aromat. C); 128,1 (C-9); 128,8 (C-9); 129,9 (C-4); 131,6 (C-15/C-19); 131,8 (C-10); 133,0 (C-16/C-18); 134,2 (ipso C, einzelner Ph); 139,8 (C-17); 144,0 + 148,2 (ipso C, geminale Ph); 153,9 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 5,0 ppm

Hochaufgelöste Masse: $C_{40}H_{38}BSiNO_2Na^+$ gemessen: 625,26966

berechnet: 625,26934 (0,51 ppm)



6.6.1.7 $(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -6-(3-Thiophenyl)-3,4,4-triphenyl-1,2,3,4tetrahydronaphtho[1,2-h][1,3,6,2] dioxazaboronin (28ah)

Ausbeute: 0,07 g (0,13 mmol) 13 % d. Th.

R_f: 0,6 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 560 (25), (M + Na)⁺; 538 (100); $C_{35}H_{29}BNO_2S$ (M + H)⁺; 272 (80), $C_{20}H_{17}N$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 4,1$ (d, ²J = 15,4 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,3 (dd, ²J = 15,4 Hz, ³J = 4,2 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,5 (dd, ³J = 11,6 Hz, ³J = 4,2 Hz, 1H, NH); 5,2 (d, ³J = 11,6 Hz, 1H, H₁₂); 6,6 (br. s, 2H, aromat. H); 6,9 (d, ³J = 9,0Hz, 1H, H₃); 7,1 - 7,25 (m, 12H, aromat. H); 7,19 (m, 1H, H₆); 7,26 (d, ³J = 4,5 Hz, 1H, H₁₅ oder H₁₆); 7,33 (d, ³J = 4,7 Hz, 1H, H₁₅ oder H₁₆); 7,53 (d, ³J = 7,8 Hz, 2H, aromat. H); 7,56 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H₄); 7,6 (d, ⁴J = 2,1 Hz, 1H, H₁₇); 7,68 (d, ³J = 7,8 Hz, 1H, H₅) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 42,0 (C-11); 71,9 (C-12); 85,3 (C-13); 103,8 (C-1); 119,8 (C-8); 122,2 (C-3); 122,6 (C-6); 125,3 (C-15/C-16); 126,4 - 129,3 (aromat. C); 128,2 (C-9); 128,8 (C-5); 129,1 (C-17); 129,9 (C-4); 131,1 (C-15/C-16); 131,6 (C-10); 133,6 (ipso C, einzelner Ph); 143,6 + 147,5 (ipso C, geminale Ph); 153,4 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 4,4 ppm



6.6.1.8 (*R*_B, *R*_C, *S*_N)-6-(4'-Ethoxy-4-biphenyl)-3,4,4-triphenyl-1,2,3,4tetrahydronaphtho[1,2-h][1,3,6,2] dioxazaboronin (28ai)

Ausbeute: 0,25 g (0,38 mmol) 38 % d. Th.

Schmelzpunkt: 144 °C

R_f: 0,7 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 674 (54), (M + Na)⁺; 652 (100); C₄₅H₃₉BNO₃ (M + H)⁺; 272 (20), C₂₀H₁₇N

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 1,33$ (t, ³J = 7 Hz, 3H, CH₃); 4,0 (q, ³J = 7 Hz, 2H, OCH₂); 4,1 (d, ²J = 15,4 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,3 (dd, ²J = 15,4 Hz, ³J = 4 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,5 (dd, ³J = 11,2 Hz, ³J = 4 Hz, 1H, NH); 5,2 (d, ³J = 11,3 Hz, 1H, H₁₂); 6,7 (br. s, 2H, aromat H); 6,86 (d, ³J = 8,7 Hz, 2H, H₂₂/H₂₄); 6,88 (d, ³J = 9 Hz, 1H, H₃); 7,0 - 7,3 (m, 12H, aromat. H); 7,15 (d, ³J = 7,7 Hz, 1H, H₈); 7,18 (t, ³J = 7,8 Hz, 1H, H₆); 7,44 (d, ³J = 8,7 Hz, 2H, H₂₁/H₂₅); 7,47 (d, ³J = 7,9 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,52 (d, ³J = 7,7 Hz, 2H, aromat. H); 7,54 (d, ³J = 9 Hz, 1H, H₄); 7,7 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, H₅); 7,84 (d, ³J = 7,9 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14,9 (CH₃); 42,1 (C-11); 63,4 (OCH₂); 72,2 (C-12); 85,3 (C-13); 103,7 (C-1); 114,7 (C-22/C-24); 119,8 (C-8); 122,0 (C-3); 122,5 (C-6); 126,2 (C-16/C-18); 126,3 - 129,0 (aromat. C); 127,9 (C-21, C-25); 128,1 (C-9); 128,8 (C-5); 129,9 (C-4); 131,8 (C-10); 132,7 (C-15/C-19); 133,9 (C-20); 134,2 (ipso C, einzelner Ph); 140,4 (C-17); 144,0 + 148,1 (ipso C, geminale Ph); 153,9 (C-2); 158,3 (C-23) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 6,0 ppm

Hochaufgelöste Masse:

 $C_{45}H_{38}BNO_3Na^+$

gemessen: 673,28759 berechnet: 673,28733 (0,38 ppm)



6.6.1.9 $(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -6-(Pentafluorphenyl)-3,4,4-triphenyl-1,2,3,4tetrahydronaphtho[1,2-h][1,3,6,2] dioxazaboronin (28aj)

Ausbeute: 0,34 g (0,55 mmol) 55 % d. Th.

Schmelzpunkt: 114 °C

R_f: 0,8 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 644 (87), (M + Na)⁺; 622 (100); $C_{37}H_{26}BF_5NO_2$ (M + H)⁺; 272 (43), $C_{20}H_{17}N$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 4,14$ (d, ²J = 16,0 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,44 (dd, ²J = 15,9 Hz, ³J = 5,3 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 5,26 (d, ³J = 11,7 Hz, 1H, H₁₂); 5,45 (m, ³J = 5,5 Hz, 1H, NH); 6,68 (d, ³J = 7,4 Hz, 2H, aromat. H); 6,98 (d, ³J = 7,3 Hz, 2H, aromat. H); 7,04 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H₃); 7,07 (m, 3H, aromat. H); 7,12 (d, ³J = 8,2 Hz, 1H, H₈); 7,15 - 7,25 (m, 8H, aromat. H); 7,51 (d, ³J = 8,4 Hz, 2H, aromat. H); 7,58 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H₄); 7,66 (d, ³J = 7,8 Hz, 1H, H₅) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 42,8 (C-11); 72,1 (C-12); 86,2 (C-13); 104,7 (C-1); 119,8 (C-8); 122,2 (C-3); 123,1 (C-6); 126,5 - 129,5 (aromat. C); 128,5 (C-9); 128,8 (C-8); 130,0 (C-4); 131,1 (C-10); 132,6 (ipso C, einzelner Ph); 142,0 + 146,5 (ipso C, geminale Ph); 151,8 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 4,3 ppm

¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃): δ = - 135,7 (dd, ³J_{FF} = 23 Hz, ⁴J_{FF} = 7 Hz, 2F, ortho-F); - 155,5 (t, ³J_{FF} = 20 Hz, 1F, para-F); - 162,1 (m, 2F, meta-F) ppm

Hochaufgelöste Masse: $C_{37}H_{25}BF_5NO_2Na^+$ gemessen: 643,18282 berechnet: 643,18270 (0,18 ppm)



6.6.1.10 (*R*_B, *R*_C, *S*_N)-9,11-Di-*tert*-butyl-2-(4-chlorphenyl)-4,4,5-triphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[h][1,3,6,2]dioxazaboronin (28ba)

Ausbeute: 0,39 g (0,6 mmol) 63 % d. Th.

Schmelzpunkt: 187 °C

R_f: 0,76 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 628 (100), $C_{41}H_{44}BCINO_2 (M + H)^+$; 475 (20), (M - BO₂PhCl)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 1,1$ (s, 9H, H₈); 1,2 (s, 9H, H₁₀); 3,4 (d, ²*J* = 13,6 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,12 (d, ²*J* = 13,6 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,14 (br. s, 1H, NH); 5,1 (d, ³*J* = 11,6 Hz, 1H, H₁₂); 6,5 (d, ⁴*J* = 2 Hz, 1H, H₆); 6,7 (d, ³*J* = 7,3 Hz, 2H, aromat. H); 7,1 - 7,22 (m, 11H, aromat. H); 7,14 (d, ⁴*J* = 2 Hz, 1H, H₄); 7,25 (d, ³*J* = 8,1 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,5 (d, ³*J* = 7,7 Hz, 2H, aromat. H); 7,7 (d, ³*J* = 8,0 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 29,4$ (C-8); 31,6 (C-10); 34,1 (C-9); 34,9 (C-7); 45,4 (C-11); 70,9 (C-12); 85,0 (C-13); 112,2 (C-1); 121,7 (C-6); 124,0 (C-4); 126,4 - 129,3 (aromat. C); 127,7 (C-16/C-18); 133,8 (ipso C, einzelner Ph); 133,9 (C-15/C-19); 138,2 (C-3); 140,2 (C-5); 144,2 + 148,2 (ipso C, geminale Ph); 151,3 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 4,9 ppm

 $Hochaufgelöste\ Masse: \quad C_{41}H_{43}BClNO_2Na^{*}$

gemessen: 649,30068 berechnet: 649,30039 (0,45 ppm)



6.6.1.11 (*R*_B, *R*_C, *S*_N)-9,11-Di-*tert*-butyl-2-(4'-ethoxy-4-biphenyl)-4,4,5triphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[h][1,3,6,2]dioxazaboronin (28bi)

Ausbeute: 0,32 g (0,45 mmol) 45 % d. Th.

Schmelzpunkt: 140 °C

R_f: 0,67 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 714 (100), $C_{41}H_{40}BF_5NO_2 (M + H)^+$; 516 (12) (M - BiphenylOEt)⁺; 490 (22) (M - BOBiphenylOEt)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 1,1$ (s, 9H, H₈); 1,2 (s, 9H, H₁₀); 1,36 (t, ³*J* = 7,0 Hz, 3H, CH₃); 3,4 (d, ²*J* = 14 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,0 (q, ³*J* = 7,0 Hz, 2H, CH₂); 4,2 (d, ²*J* = 14,0 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,22 (m, 1H, NH); 5,13 (d, ³*J* = 12,0 Hz, 1H, H₁₂), 6,54 (d, ⁴*J* = 2,0 Hz, 1H, H₆); 6,66 (d, ³*J* = 7,3 Hz, 2H, aromat. H); 6,88 (d, ³*J* = 8,8 Hz, 2H, H₂₂/H₂₄); 7,07 (m, 4H, aromat. H); 7,12 (d, ⁴*J* = 2,0 Hz, 1H, H₄); 7,14 - 7,30 (m, 5H, aromat. H); 7,40 (t, ³*J* = 7,7 Hz, 1H, aromat. H); 7,47 (d, ³*J* = 8,8 Hz, 2H, H₂₁/H₂₅); 7,50 (d, ³*J* = 8,1 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,54 (d, ³*J* = 7,4 Hz, 2H, aromat. H); 7,71 (d, ³*J* = 8,2 Hz, 1H, aromat. H); 7,85 (d, ³*J* = 8,1 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14,9 (CH₃); 29,4 (C-8); 31,6 (C-10); 34,1 (C-9); 34,9 (C-7); 45,4 (C-11); 63,5 (OCH₂); 70,8 (C-12); 85,0 (C-13); 112,2 (C-1); 114,7 (C-22/C-24); 121,7 (C-6); 123,9 (C-4); 126,1 (C-16/C-18); 126,4 - 132,4 (aromat. C); 128,0 (C-21/C-25); 132,9 (C-15/C-19); 134,0 (ipso C, einzelner Ph); 134,1 (C-20); 138,1 (C-3); 140,0 (C-5); 140,1 (C-17); 144,4 + 148,5 (ipso C, geminale Ph); 151,5 (C-2); 158,3 (C-23) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 5,4 ppm

Hochaufgelöste Masse: C₄₉H₅₂BNO₃Na⁺

gemessen:	735,39759
berechnet:	735,39688 (0,96 ppm)



6.6.1.12 $(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -9,11-Di-*tert*-butyl-2-(Pentafluorphenyl)-4,4,5-triphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[h][1,3,6,2]dioxazaboronin (28bj)

Ausbeute: 0,37 g (0,54 mmol) 54 % d. Th.

Schmelzpunkt: 196 °C

R_f: 0,75 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 706 (18), (M + Na)⁺; 684 (100), $C_{41}H_{40}BF_5NO_2$ (M + H)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 1,2$ (s, 9H, H₅); 1,3 (s, 9H, H₃); 3,5 (d, ²*J* = 13,7 Hz, 1H, H₁₁); 4,33 (dd, ²*J* = 13,7 Hz, ³*J* = 3,0 Hz, 1H, H₁₁); 4,7 (d, ³*J* = 11,4 Hz, 1H, H₁₂); 5,5 (q, ³*J* = 8 Hz, 1H, NH); 6,57 (d, ³*J* = 7,4 Hz, 2H, aromat. H); 6,6 (d, ⁴*J* = 2,2 Hz, 1H, H₆); 6,82 (d, ³*J* = 8,3 Hz, 2H, aromat. H); 6,94 (t, ³*J* = 7,3 Hz, 2H, aromat. H); 7,05 - 7,19 (m, 8H, aromat. H); 7,24 (d, ⁴*J* = 2,2 Hz, 1H, H₄); 7,3 (t, ³*J* = 7,4 Hz, 1H, aromat. H) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 29,5 (C-8); 31,6 (C-10); 34,2 (C-9); 35 (C-7); 46,4 (C-11); 71 (C-12); 85,4 (C-13); 116 (C-1); 122,4 (C-6); 124,7 (C-4); 126,8 - 129,4 (aromat. C); 132,2 (ipso C); 139 (C-3); 141+145,5 (ipso C); 142 (C-5); 151 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 5,1 ppm

¹⁹F-NMR (470 MHz, Toluol-d₈): δ = - 140,7 (dd, ³J_{FF} = 17 Hz, ⁴J_{FF} = 8 Hz, 2F, ortho-F); - 162,4 (t, ³J_{FF} = 20 Hz, 1F, para-F); - 167,7 (m, 2F, meta-F) ppm

Hochaufgelöste Masse:	$C_{41}H_{39}BF_5NO_2Na^+$	gemessen:	705,29182
		berechnet:	705,29225 (0,62 ppm)



6.6.1.13 $(S_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -9,11-Difluor-2-(pentafluorphenyl)-4,4,5-triphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[h][1,3,6,2]dioxazaboronin (28cj)

Ausbeute: 0,3 g (0,5 mmol) 50 % d. Th.

Schmelzpunkt: 167 °C

R_f: 0,75 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 608 (26), $C_{33}H_{22}BF_7NO_2$ (M + H)⁺; 414 (100), (M - BOC₆F₅)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3,66 (d, ²J = 15,4 Hz, 1H, diastereotopes H₇); 4,26 (dd, ²J = 15,4 Hz, ³J = 4,6 Hz, 1H, diastereotopes H₇); 5,0 (d, ³J = 10,7 Hz, 1H, H₈); 5,37 (m, 1H, NH); 6,28 (d, ³J_{HF} = 8,0 Hz, 1H, H₆); 6,63 (m, ³J_{HF} = 9,0 Hz, ⁴J_{HH} = 2,8 Hz, 1H, H₄); 6,71 (d, ³J = 7,3 Hz, 2H, aromat. H); 6,97 (m, 2H, aromat. H); 7,12 - 7,27 (m, 4H, aromat. H); 7,40 - 7,51 (m, 5H, aromat. H); 7,72 (d, ³J = 7,6 Hz, 2H, aromat. H) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 45,5 (C-7); 72,6 (C-8); 86,2 (C-9); 105,1 (dd, ²J_{CF} = 22 Hz, ²J_{CF} = 26 Hz, C-4); 108,1 (dd, ²J_{CF} = 23 Hz, ⁴J_{CF} = 4 Hz, C-6); 117,5 (C-1); 126,2 - 132,4 (aromatische C); 132,6 (ipso C, einzelner Ph); 139,2 (C-2); 141,7 + 146,0 (ipso C, geminale Ph); 153,9 (C-5); 155,6 (C-3) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 4,8 ppm

¹⁹F-NMR (470 MHz, Toluol-d₈): δ = - 124,5 (t, ⁴J_{FF} = 8 Hz, 1F, F aus Aldehyd); -130,7 (t, ⁴J_{FF} = 8 Hz, 1F, F aus Aldehyd); - 138,0 (dd, ³J_{FF} = 19 Hz, ⁴J_{FF} = 6 Hz, 2F, ortho-F); - 158,2 (t, ³J_{FF} = 20 Hz, 1F, para-F); - 164,9 (m, 2F, meta-F) ppm

Hochaufgelöste Masse:

$$C_{33}H_{22}BF_7NO_2^+$$

gemessen:	607,16646
berechnet:	607,16626 (0,32 ppm)



6.6.1.14 (*R*_B, *R*_C, *S*_N)-9,11-Di-*tert*-butyl-2-(pentafluorphenyl)-4,4,-(3,5difluorphenyl)-5-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzo[h][1,3,6,2]dioxazaboronin (28dj)

Ausbeute: 0,48 g (0,64 mmol) 64 % d. Th.

Schmelzpunkt: 153 °C

R_f: 0,78 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 754 (100); $C_{41}H_{36}BF_9NO_2$ (M + H)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 1,19$ (s, 9H, H₈); 1,28 (s, 9H, H₁₀); 3,54 (d, ²*J* = 13,6 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,35 (dd, ²*J* = 13,6 Hz, ³*J* = 3,2 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,67 (d, ³*J* = 10,6 Hz, 1H, H₁₂); 5,54 (q, ³*J* = 7,4 Hz, 1H, NH); 6,34 (dd, ³*J*_{HF} = 8,9 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2,3 Hz, 2H, ortho H, geminale Ph); 6,52 (t, ³*J*_{HF} = 8,6 Hz, 1H, para H, geminale Ph); 6,55 (t, ³*J*_{HF} = 8,4 Hz, 1H, para H, geminale Ph); 6,64 (d, ⁴*J* = 2,3 Hz, 1H, H₆); 6,69 (d, ³*J* = 7,3 Hz, 2H, ortho H, einzelner Ph); 6,76 (dd, ³*J*_{HF} = 8,7 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2,2 Hz, 2H, ortho H, geminale Ph); 7,26 (d, ⁴*J* = 2,4 Hz, 1H,

H₄); 7,31 (t, ${}^{3}J$ = 7,3 Hz, 2H, meta H, einzelner Ph); 7,39 (t, ${}^{3}J$ = 7,4 Hz, 1H, para H, einzelner Ph) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 29,45 (C-8); 31,5 (C-10); 34,3 (C-9); 34,9 (C-7); 47,1 (C-7); 71,3 (C-8); 84,4 (C-9); 103,1 (d, ²J_{FF} = 24 Hz, para-C, geminale Ph); 109,6 + 111,1 (dd, ²J_{FF} = 20 Hz, ⁴J_{FF} = 6 Hz, ortho-C, geminale Ph); 115,7 (C-1); 122,4 (C-6); 125,2 (C-4); 128,4 (ortho-C, einzelner Ph); 129,6 (meta-C, einzelner Ph); 130,3 (para-C, einzelner Ph); 131,4 (ipso C, einzelner Ph); 139,3 (C-3); 142,5 (C-5); 145,0 + 149,1 (ipso C, geminale Ph), 150,8 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 5,1 ppm

¹⁹F-NMR (470 MHz, Toluol-d₈): δ = - 109,42 (t, ⁴J_{FF} = 8 Hz, 1F, m-Difluorphenyl); -109,47 (t, ⁴J_{FF} = 8 Hz, 1F, m-Difluorphenyl);- 136,5 (dd, ³J_{FF} = 17 Hz, ⁴J_{FF} = 8 Hz, 2F, ortho-F); - 156,8 (t, ³J_{FF} = 20 Hz, 1F, para-F); - 162,9 (m, 2F, meta-F) ppm

Hochaufgelöste Masse:	$C_{41}H_{35}BF_9NO_2Na^+$	gemessen:	777,25487
		berechnet:	777,25457 (0,39 ppm)



6.6.1.15 $(R_{\rm B}, R_{\rm C}, S_{\rm N})$ -6-(4-Chlorophenyl)-3-phenyl-1,2,3,4tetrahydronaphtho[1,2-h][1,3,6,2] dioxazaboronin (28ea)

Ausbeute: 0,15 g (0,37 mmol) 37 % d. Th.

Schmelzpunkt: 224 °C

0,4 (Chloroform/Ethylacetat 10:1) R_f:

MS (ESI): m/z (%) = 436 (100), (M + Na)⁺; 414 (10); C₂₅H₂₂BClNO₂ (M + H)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4,02 (d, ²J = 15,0 Hz, 1H, diasterotopes H₁₁); 4,06 (m, 1H, H₁₂), 4,1 (m, 2H, diastereotope H₁₃); 4,2 (d, ${}^{2}J$ = 15,0 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,59 (dd, ${}^{3}J$ = 10,0 Hz, ${}^{3}J$ = 3,0 Hz, 1H, NH), 7,08 (d, ${}^{3}J$ = 8,3 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,15 (d, ${}^{3}J$ = 6,6 Hz, 2H, aromat. H), 7,21 (d, ${}^{3}J$ = 8,9 Hz, 1H, H₃); 7,26 (t, ${}^{3}J$ = 7,0 Hz, 1H, H₆); 7,28 (m, 4H, aromat. H); 7,36 (t, ${}^{3}J$ = 7,0 Hz, 1H, H₇); 7,4 (d, ${}^{3}J$ = 8,2 Hz, 2H, H_{15}/H_{19} ; 7,73 (d, ³J = 8,9 Hz, 1H, H₄); 7,74 (d, ³J = 7,8 Hz, 1H, H₅) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 41,1 (C-11); 63,6 (C-12); 68,8 (C-13); 106,1 (C-1); 119,8 (C-8); 121,8 (C-3); 122,9 (C-6); 126,9 (C-7); 127,8 (C-16/C-18); 127,9 - 129,7 (aromat. C); 128,5 (C-9); 129,0 (C-5); 130,4 (C-4); 131,9 (C-10); 133,6 (C-15/C-19); 134,1 (ipso C); 154,2 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 5,9 ppm

Hochaufgelöste Masse: $C_{25}H_{21}BCINO_2Na^+$ gemessen: 435,12826



435,12824 (0,05 ppm) berechnet:

6.6.1.16 N-Methylierter Bor-Amin-Komplex (29)

(R_B, R_C, R_N) -9,11-Di-*tert*-butyl-2-(4-chlorphenyl)-6-methyl-4,4,5-triphenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[h][1,3,6,2]dioxazaboronin (29)

In einem Schlenkkolben mit Septum und Abgang zur Stickstoff-Vakuumlinie legte man 0,31 g (0,5 mmol) Bor-Amin Komplex **28ba** zusammen mit 18 mg (0,75 mmol, 1,5 eq) Natriumhydrid vor, sekurierte die Feststoffe und suspendierte sie in 20 mL abs. THF. Anschließend fügte man 0,03 mL (0,5 mmol, 1 eq) lodmethan hinzu und rührte den Ansatz 16 Stunden bei Raumtemperatur. Die Hydrolyse erfolgte mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Phasentrennung extrahierte man die wässrige Phase mit Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (LM Chloroform) aufgereinigt und man erhielt das gewünschte Produkt als weißen, amorphen Feststoff.

Ausbeute: 0,21 g (0,34 mmol) 67 % d. Th.

Schmelzpunkt: 252 °C

R_f: 0,94 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 664 (100) (M + Na)⁺; 642 (35) $C_{42}H_{46}BCINO_2$ (M + H)⁺; 607 (45), (M - Cl)⁺

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 0,84$ (s, 9H, H₈); 1,24 (s, 9H, H₁₀); 2,16 (s, 3H, CH₃); 3,28 (d, ²J = 15,1 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 3,72 (d, ²J = 15,1 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 5,41 (s, 1H, H₁₂); 6,62 (d, ⁴J = 2 Hz, 1H, H₆); 6,9 (t, ³J = 7,3 Hz, 1H, aromat. H); 7,0 - 7,2 (m, 11H, aromat. H); 7,12 (d, ⁴J = 2 Hz, 1H, H₄); 7,24 (d, ³J = 8,4 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,2 (d, ³J = 7,8 Hz, 3H, aromat. H); 7,7 (d, ³J = 8,3 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉) ppm ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 29,0 (C-8); 31,7 (C-10); 34,2 (C-9); 34,7 (C-7); 42,1 (CH₃); 56,3 (C-11); 74,2 (C-12); 83,1 (C-13); 113,4 (C-1); 121,0 (C-6); 123,9 (C-4); 125,5 - 129,6 (aromat. C); 127,5 (C-16/C-18); 134,4 (ipso C, einzelner Ph); 134,7 (C-15/C-19); 137,8 (C-3); 140,1 (C-5); 145,3 + 151,4 (ipso C, geminale Ph); 151,4 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 7,3 ppm

Hochaufgelöste Masse: C₄₂H₄₅BClNO₂Na⁺

gemessen: 663,31557 berechnet: 663,31604 (0,71 ppm)



6.6.2 Racemischer Bor-Amin-Komplex (24)

Ausbeute: 0,31 g (0,6 mmol) 63 % d. Th.

Schmelzpunkt: 157 °C

R_f: 0,76 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 512 (97), (M + Na)⁺; 490 (32); $C_{31}H_{26}BCINO_2$ (M + H)⁺; 370 (32); Aminligand (Edukt); 196 (100), $C_{14}H_{13}N$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 3,53$ (t, ²J = 11,5 Hz, 1H, diastereotopes H₁₂); 3,83 (dd, ²J = 11,4 Hz, ³J = 5,5 Hz, 1H, diastereotopes H₁₂); 3,95 (dd, ²J = 15,3 Hz, ³J = 4,3 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,3 (d, ²J = 15,4 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,34 (quintett, ³J = 5,6 Hz, 1H, NH); 6,92 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H₃); 6,94 (d, ³J = 8,2 Hz, 2H, H₁₆/H₁₈); 7,0 - 7,25 (m, 10H, aromat. H); 7,23 (d, ³J = 8,2 Hz, 2H, H₁₅/H₁₉); 7,29 (t, ³J = 8,3 Hz, 1H, H₈); 7,54 (d, ³J = 9,2 Hz, 1H, H₄); 7,64 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, H₅) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 43,6 (C-11); 58,5 (C-12); 82,0 (C-13); 104,6 (C-1); 120,0 (C-8); 121,5 (C-3); 122,7 (C-6); 125,8 - 128,5 (aromat. C); 128,0 (C-16/C-18); 128,1 (C-9); 128,8 (C-5); 130,0 (C-4); 131,6 (C-10); 133,8 (C-15/C-19); 145,7 + 146,4 (ipso C); 152,9 (C-2) ppm

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 5,5 ppm



6.7 Silizium-Komplexe

6.7.1 Hexakoordinierte Silizium-Komplexe (33, 34)

6.7.1.1 A.A.V. Darstellung von Silizium-Komplexen

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Literatur^[102].

In einem Schlenkkolben mit Septum und Abgang zur Stickstoff-Vakuumlinie legte man 444 mg (1,0 mmol) des entsprechenden (*R*)-Triphenyldihydroxyimins vor, sekuriert den Feststoff und löste ihn in 75 mL abs. Dichlormethan. Anschließend kühlte man die Reaktionslösung auf - 78 °C ab und gab 0,5 mL (0,5 mmol, 0,5 eq) Tetrachlorsilan-Maßlösung (c = 1 mol/L in Dichlormethan) sowie 0,28 mL Triethylamin (2,0 mmol, 2 eq) hinzu. Man rührte zehn Minuten bei - 78 °C nach und ließ die Reaktion über Nacht auf Raumtemperatur steigen. Reaktionskontrolle erfolgte mittels Dünnschichtchromatographie (LM Chloroform/Ethylacetat 10:1). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (LM Chloroform) erhielt man einen hellgelben, amorphen Feststoff.

6.7.1.2 *Bis*-{((2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethylimino)methyl)-2-naphtholato-N,O,O} silizium(IV) (33)

Ausbeute: 0,11 g (0,12 mmol) 24 % d. Th.

Schmelzpunkt: 148°C

R_f: 0,87 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 933 (20), (M + Na)⁺; 911 (10), $C_{62}H_{47}SiN_2O_4$ (M + H)⁺; 729 (20), (M - Ph₂CO); 640 (42), (M - PhC-COPh₂); 442 (100), (Iminligand)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 6,17$ (d, ³J = 9,1 Hz, 1H, H₃); 6,27 (d, ⁴J = 1 Hz, 1H, H₁₂); 6,45 (t, ³J = 7,5 Hz, 2H, aromat. H); 6,7 - 6,9 (m, 4H, aromat. H); 7,0 - 7,3 (m, 11H, aromat. H); 7,34 (d, ³J = 8,3 Hz, 1H, H₈); 7,47 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, H₅); 7,56 (d, ³J = 9,1 Hz, 1H, H₄); 8,39 (d, ⁴J = 1 Hz, 1H, H₁₁) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 75,8 (C-12); 82,9 (C-13); 109,9 (C-1); 119,1 (C-8); 122,5 (C-3); 123,0 - 132,3 (aromat. C); 126,4 (C-9); 132,7 (C-10); 136,4 (C-4); 136,2 (ipso C, einzelner Ph); 147,1 + 148,8 (ipso C, geminale Ph); 157,7 (C-11); 165,2 (C-2) ppm

²⁹Si-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = - 172,3 und -175,4 ppm

Hochaufgelöste Masse:	aufgelöste Masse: $C_{62}H_{47}SiN_2O_4^+$ gemessen		911,33082
		berechnet:	911.32996 (0.94 ppm)



6.7.1.3 (*A*,*R*,*R*)-*Bis*-{((2-Hydroxy-1,1,2-triphenylethylimino)methyl)-2naphtholato-N,O,O} silizium(IV) (34)

Ausbeute: 0,15 g (0,16 mmol) 32 % d. Th.

Schmelzpunkt: 205°C (unter Zersetzung)

R_f: 0,89 (Chloroform/Ethylacetat 10:1)

MS (ESI): m/z (%) = 933 (30), (M + Na)⁺; 911 (11), $C_{62}H_{47}SiN_2O_4$ (M + H)⁺; 803 (15), (M - Benzaldehyd); 639 (35), (M - Ph₂C-COPh); 486 (100), (M - Ligand)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6,13 (s, 1H, H₁₃); 6,97 (d, ³*J* = 9,2 Hz, 1H, H₃); 6,82 (d, ³*J* = 7,2 Hz, 2H, aromat. H); 6,93 (t, ³*J* = 7,4 Hz, 2H, aromat. H); 7,02 - 7,20 (m, 11H, aromat. H); 7,37 (d, ³*J* = 8,5 Hz, 1H, H₈); 7,52 (d, ³*J* = 8,0 Hz, 1H, H₅); 7,61 (d, ³*J* = 9,1 Hz, 1H, H₄); 7,7 (d, ³*J* = 8,0 Hz, 2H, aromat. H); 8,78 (s, 1H, H₁₁) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 81,1 (C-13); 82,0 (C-12); 107,5 (C-1); 118,2 (C-8); 123,2 (C-3); 126,2 - 131,3 (aromat. C); 126,8 (C-9); 129,4 (C-5); 133,1 (C-10); 137,7 (C-4); 139,4 (ipso C, einzelner Ph); 142,0 + 143,4 (ipso C, geminale Ph); 162,8 (C-11); 164,3 (C-2) ppm

²⁹Si-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = - 174,7 ppm

Hochaufgelöste Masse: $C_{62}H_{46}SiN_2O_4Na^+$ gemessen: 933,31180

berechnet: 933,31191 (0,12 ppm)



6.7.2 Pentakoordinierte Silizium-Komplexe (35, 36)

Die Synthese erfolgte analog zu Vorschrift 6.7.1.1 mit Diphenyldichlorsilan.

6.7.2.1 (3*R*)-3,4,4,6,6-pentaphenyl-3,4-dihydronaphtho [1,2-h][1,3,6,2]dioxazasilonin (35)

Ausbeute: 0,38 g (0,61 mmol) 61 % d. Th.

Schmelzpunkt: 148°C

R_f: 0,60 (Chloroform)

MS (ESI): m/z (%) = 624 (60), $C_{43}H_{34}SiNO_2$ (M + H)⁺; 546 (100), (M - Ph)⁺; 426 (70), (M - SiOPh₂)⁺; 272 (91), $C_{20}H_{17}N$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 5,60$ (d, ⁴J = 2,2 Hz, 1H, H₁₂); 6,45 (d, ³J = 7,2 Hz, 2H, aromat. H); 6,92 (t, ³J = 7,1 Hz, 2H, aromat. H); 7,03 - 7,1 (m, 8H); 7,18 - 7,30 (m, 10H); 7,39 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H₃); 7,52 (d, ³J = 7,8 Hz, 2H, aromat. H); 7,71 (d, ³J = 8,2 Hz, 3H, aromat. H); 7,91 (d, ³J = 9,0 Hz, 1H, H₄); 7,96 (d, ³J = 8,1 Hz, 2H, aromat. H); 8,32 (d, ⁴J = 2,2 Hz, 1H, H₁₁) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 74,5 (C-12); 81,2 (C-13); 110,9 (C-1); 119,2 (C-8); 122,7 (C-3); 126,9 (C-9); 127,0 - 135,7 (aromat. C); 131,8 (C-10); 133,9 (ipso C, einzelner Ph); 142,6 + 143,6 (ipso C); 146,5 + 149,3 (ipso C, geminale Ph); 157,2 (C-11); 161,7 (C-2) ppm

²⁹Si-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = - 96,9 ppm

Hochaufgelöste Masse:	$C_{43}H_{34}SiNO_2^+$	gemessen:	624,23562
		berechnet:	624,23533 (0,46 ppm)





6.7.2.2 (R_c , S_N)-3,4,4,6,6-pentaphenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphtho [1,2-h][1,3,6,2]dioxazasilonin (36)

Ausbeute: 0,30 g (0,49 mmol) 49 % d. Th.

Schmelzpunkt: 138°C

R_f: 0,73 (Chloroform)

MS (ESI): m/z (%) = 626 (15), $C_{43}H_{36}SiNO_2$ (M + H)⁺; 471 (100), $C_{32}H_{27}SiNO$ (M - Naphthol); 272 (65), $C_{20}H_{17}N$

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3,0 (br. s, 1H, NH); 3,7 (dd, ²*J* = 14,6 Hz, ³*J* = 6 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 3,88 (d, ²*J* = 14,2 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,69 (d, ³*J* = 11,9 Hz, 1H, H₁₂); 6,47 (d, ³*J* = 7,4 Hz, 1H, aromat. H); 7,01 (t, ³*J* = 7,4 Hz, 2H, aromat. H); 7,06 (d, ³*J* = 8,7 Hz, 1H, H₃); 7,10 - 7,25 (m, 16H, aromat. H) 7,35 (d, ³*J* = 8,9 Hz, 1H, H₄); 7,47 (d, ³*J* = 6,9 Hz, 2H, aromat. H); 7,56 (d, ³*J* = 7,2 Hz, 2H, aromat. H); 7,69 (d, ³*J* = 8,5 Hz, 2H, aromat. H); 7,72 (d, ³*J* = 7,2 Hz, 2H, aromat. H) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 42,6 (C-11); 67,8 (C-12); 83,2 (C-13); 113,4 (C-1); 121,1 (C-3); 123,2 (C-4); 123,5 - 134,3 (aromat. C); 127,7 (C-9); 129,1 (C-10); 131,8 (ipso C, einzelner Ph); 142,3 + 146,4 (ipso C, geminale Ph); 153,6 (C-2) ppm

²⁹Si-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = - 82,7 ppm

Hochaufgelöste Masse: C₄₃H₃₆SiNO₂⁺

gemessen: 626,25062 berechnet: 626,25098 (0,58 ppm)



6.8 Titan-Amin-Komplex

6.8.1 Diastereomerenreiner Bis-Titan-Amin-Komplex (37)

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Septum und Abgang zur Stickstoff - Vakuumlinie legt man 544 mg (1,0 mmol) (*R*)-Dihydroxyamin-Hydrochlorid **27b** und 126 mg (1,5 mmol, 1,5 eq) Natriumhydrogencarbonat vor, sekurierte die Feststoffe und löste sie in 100 mL abs. Toluol. Nach Zugabe von 1,9 mL (0,5 mmol, 0,5 eq) Titantetraisopropoxid-Maßlösung (c = 0,262 mol L⁻¹ in Dichlormethan) erwärmte man die Reaktionslösung vier Stunden zum Sieden. Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie (LM Chloroform/Ethylacetat 10:1). Die Hydrolyse erfolgte mit dest. Wasser. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (LM Chloroform) gereinigt und man erhielt einen hellgelben, amorphen Feststoff.

6.8.1.1 *Bis*-{-2,4-Di-*tert*-butyl-6- ((2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethylamino)methyl)phenolato-N,O,O} titan(IV) (37)

Ausbeute: 0,09 g (0,08 mmol) 15 % d. Th.

Schmelzpunkt: > 300°C (unter Zersetzung)

R_f: 0,85 (Chloroform)

MS (Maldi): m/z (%) = 1059 (10), C₇₀H₇₉TiN₂O₄ (M + H)⁺; 875 (20), (M - Benzophenon)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,12 (s, 9H, H₈); 1,32 (s, 9H, H₁₀); 2,91 (d, ²*J* = 12,8 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,17 (d, ³*J* = 13,9 Hz, 1H, NH); 4,45 (d, ²*J* = 12,2 Hz, 1H, diastereotopes H₁₁); 4,56 (d, ³*J* = 13,6 Hz, 1H, H₁₂); 6,18 (d, ⁴*J* = 2 Hz, 1H, H₆); 6,6 (m, 4H, aromat. H); 7,06 (d, ⁴*J* = 2 Hz, 1H, H₄); 7,1 - 7,2 (m, 9H, aromat. H); 7,53 (d, ³*J* = 7,5 Hz, 2H, aromat. H) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 29,8 (C-10); 31,6 (C-8); 34,1 (C-7); 34,9 (C-9); 47,8 (C-11); 69,2 (C-12); 93,8 (C-13); 122,8 (C-4); 125,2 (C-6); 126,5 - 129,1 (aromat. C); 134,9 (ipso C, einzelner Ph); 136,4 + 140,4 (ipso C, geminale Ph); 140,2 (C-3); 146,1 (C-5); 158,7 (C-2) ppm

Hochaufgelöste Masse:	$C_{70}H_{79}TiN_2O_4^+$	gemessen:	1059,55283
		berechnet:	1059,55138 (1,37 ppm)



7. ANHANG

7.1 Kristallstrukturdaten

Die Kristallstrukturdaten der Bor-Imin-Komplexe **9c** und **21a-c** können in folgender Veröffentlichung nachgelesen werden.^[119] Die Daten von **28aa** und **28cj** sind in folgender Literatur^[120] angegeben. Alle Strukturen sind im "Cambridge Crystallographic Data Centre"^[121] hinterlegt.

7.1.1 Racemischer Bor-Imin-Komplex 22

Empirical formula Formula weight Temperature Wavelength Crystal system Space group Unit cell dimensions	C ₃₁ H ₂₄ B Cl N O ₂ 488,77 291(2) K 0,71073 Å Orthorhombic Pbca a = 10,7877(6) Å b = 18,0573(11) Å	α= 90° β= 90°
Volume Z	c = 25,9072(13) A 5046,6(5) Å ³ 8	γ = 9 01
Density (calculated)	1,287 Mg/m ³	
Absorption coefficient F(000) Theta range for data collection Index ranges Reflections collected Independent reflections Completeness to theta = 25,00°	0,181 mm ⁻¹ 2040 2,26 to 25,00°. -12<=h<=12, -21<=k<=21, -30< 62403 4441 [R(int) = 0,2255] 100,0 %	≍=l<=30
Refinement method Data / restraints / parameters	Full-matrix least-squares on F 4441 / 0 / 325	-2
Goodness-of-fit on F ² Final R indices [I>2sigma(I)] R indices (all data)	0,700 R1 = 0,0406, wR2 = 0,0753 R1 = 0,1089, wR2 = 0,0814	
Largest diff. peak and hole 0,256 and -0,367 e.Å ⁻³		

Tabelle 18: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung 22.

Cl(1)-C(7) 1,741(3)	C(25)-C(20)-C(21)	117,9(3)
O(1)-C(11) 1,336(3)	C(25)-C(20)-C(1)	123,9(3)
O(1)-B(1) 1,494(3)	C(21)-C(20)-C(1)	118,2(3)
O(2)-C(1) 1,433(3)	C(22)-C(21)-C(20)	121,6(3)
O(2)-B(1) 1,453(3)	C(22)-C(21)-H(211)	119,2
N(1)-C(3) 1,278(3)	C(20)-C(21)-H(211)	119,2
N(1)-C(2) 1,457(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120,2(4)
N(1)-B(1) 1,564(3)	C(23)-C(22)-H(221)	119,9
C(1)-C(26) 1,525(3)	C(21)-C(22)-H(221)	119,9
C(1)-C(20) 1,533(4)	C(22)-C(23)-C(24)	119,5(4)
C(1)-C(2) 1,549(3)	C(22)-C(23)-H(231)	120,2
C(2)-H(21) 0,9700	C(24)-C(23)-H(231)	120,2
C(2)-H(22) 0,9700	C(23)-C(24)-C(25)	120,0(4)
C(3)-C(10) 1,434(3)	C(23)-C(24)-H(241)	120,0

C(3)-H(31)	0.9700	C(25)-C(24)-H(241)	120.0
C(3) - H(32)	0 9700	C(20) - C(25) - C(24)	120 7(3)
C(4) C(0)	1 202(2)	C(20) C(25) U(251)	120,7(3)
C(4) - C(9)	1,393(3)	C(20) - C(25) - H(251)	119,0
C(4)-C(5)	1,398(3)	C(24)-C(25)-H(251)	119,6
C(4)-B(1)	1,593(4)	C(31)-C(26)-C(27)	117,6(3)
C(5)-C(6)	1,381(4)	C(31)-C(26)-C(1)	121,4(2)
C(5)-H(51)	0,9300	C(27)-C(26)-C(1)	121,0(2)
C(6) - C(7)	1,365(3)	C(28) - C(27) - C(26)	121.6(3)
C(6) - H(61)	0.9300	C(28) - C(27) - H(271)	119 2
C(7) $C(9)$	1 267(2)	C(26) C(27) H(271)	110.2
C(7)- $C(8)$	1,307(3)	$C(20) - C(27) - \Pi(271)$	119,2
C(8)-C(9)	1,380(4)	C(29)-C(28)-C(27)	120,0(3)
C(8)-H(81)	0,9300	C(29)-C(28)-H(281)	120,0
C(9)-H(91)	0,9300	C(27)-C(28)-H(281)	120,0
C(10)-C(11)	1,395(3)	C(28)-C(29)-C(30)	119,4(3)
C(10)-C(15)	1,442(3)	C(28)-C(29)-H(291)	120.3
C(11) - C(12)	1 407(3)	C(30)-C(29)-H(291)	120 3
C(12) C(12)	1 358(3)	C(20) C(20) C(31)	120,5(2)
C(12) - C(13)	1,558(5)	C(29) - C(30) - C(31)	120,3(3)
	0,9300	C(29)-C(30)-H(301)	119,8
C(13)-C(14)	1,421(3)	C(31)-C(30)-H(301)	119,8
C(13)-H(131)	0,9300	C(26)-C(31)-C(30)	120,8(3)
C(14)-C(15)	1,403(3)	C(26)-C(31)-H(311)	119,6
C(14)-C(19)	1,403(3)	C(30)-C(31)-H(311)	119,6
C(15)-C(16)	1,404(3)	O(2) - B(1) - O(1)	111,4(2)
C(16) - C(17)	1 365(4)	O(2)-B(1)-N(1)	100.9(2)
C(16) - H(161)	0.9300	$O(1)_{-B}(1)_{-N}(1)$	106, 5(2)
C(17) C(19)	1 292(4)	O(1) - D(1) - O(1)	100, 3(2)
C(17) - C(18)	1,383(4)	U(Z)-B(1)-C(4)	114,1(Z)
C(17)-H(171)	0,9300	U(1)-B(1)-C(4)	109,8(2)
C(18)-C(19)	1,356(3)	N(1)-B(1)-C(4)	113,7(2)
C(18)-H(181)	0,9300	B(1)-O(2)-C(1)-C(26)	97,2(3)
C(19)-H(191)	0,9300	B(1)-O(2)-C(1)-C(20)	-138,5(2)
C(20) - C(25)	1,371(4)	B(1)-O(2)-C(1)-C(2)	-21.1(3)
C(20)- $C(21)$	1 383(4)	C(3)-N(1)-C(2)-C(1)	$127 \ 1(3)$
C(21) C(22)	1,300(1)	B(1) N(1) C(2) C(1)	26 8(2)
C(21) + U(211)	0,0200	D(1) - N(1) - C(2) - C(1)	-30,0(3)
$C(Z1)$ - $\Pi(Z11)$	0,9300	O(2) - C(1) - C(2) - N(1)	35,1(2)
C(22)-C(23)	1,366(5)	C(26)-C(1)-C(2)-N(1)	-83,0(Z)
C(22)-H(221)	0,9300	C(20)-C(1)-C(2)-N(1)	149,0(2)
C(23)-C(24)	1,371(5)	C(2)-N(1)-C(3)-C(10)	-165,4(2)
C(23)-H(231)	0,9300	B(1)-N(1)-C(3)-C(10)	-3,8(4)
C(24)-C(25)	1,396(4)	C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	2,1(4)
C(24)-H(241)	0.9300	B(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-173.5(3)
C(25)-H(251)	0,9300	C(4) - C(5) - C(6) - C(7)	-0.5(4)
C(24) C(21)	1 275(2)	C(5) C(6) C(7)	0, 3(4)
C(20) - C(31)	1,373(3)	C(5) - C(0) - C(7) - C(0)	-0,7(4)
C(26) - C(27)	1,393(3)	C(5)-C(6)-C(7)-C((1))	178,3(2)
C(27)-C(28)	1,378(4)	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0,2(4)
C(27)-H(271)	0,9300	Cl(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-178,9(2)
C(28)-C(29)	1,368(4)	C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	1,5(4)
C(28)-H(281)	0,9300	C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-2,6(4)
C(29)-C(30)	1,374(4)	B(1)-C(4)-C(9)-C(8)	173.1(3)
C(29) - H(291)	0.9300	N(1)-C(3)-C(10)-C(11)	20 0(4)
C(20) C(21)	1 300(4)	N(1) C(3) C(10) C(15)	165 1(2)
C(30) - C(31)	0.0200	R(1) - C(3) - C(10) - C(13)	-103,1(2)
$C(30)$ - $\Pi(301)$	0,9300	B(1) - O(1) - C(11) - C(10)	-20,3(4)
C(31)-H(311)	0,9300	B(1)-U(1)-U(11)-U(12)	156,2(2)
C(11)-O(1)-B(1)	118,9(2)	C(3)-C(10)-C(11)-O(1)	-4,8(4)
C(1)-O(2)-B(1)	112,83(18)	C(15)-C(10)-C(11)-O(1)	-179,8(2)
C(3)-N(1)-C(2)	127,7(2)	C(3)-C(10)-C(11)-C(12)	172,7(2)
C(3)-N(1)-B(1)	123,1(2)	C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-2,3(4)
C(2)-N(1)-B(1)	107.2(2)	O(1) - C(11) - C(12) - C(13)	-177.9(2)
$\Omega(2) - C(1) - C(26)$	110 2(2)	C(10) - C(11) - C(12) - C(13)	4 5(4)
O(2) C(1) C(20)	106 2(2)	C(11) C(12) C(13)	26(4)
C(2) = C(1) = C(20)	100,2(2)	C(12) - C(12) - C(13) - C(14)	-2,0(4)
C(20) - C(1) - C(20)	114,3(Z)	C(12) - C(13) - C(14) - C(15)	-1,5(4)
U(Z) - U(T) - U(Z)	103,98(19)	C(12)-C(13)-C(14)-C(19)	1/8,0(3)
L(26)-L(1)-L(2)	110,4(2)	L(19)-L(14)-C(15)-C(16)	3,1(4)
C(20)-C(1)-C(2)	111,2(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-177,3(3)
N(1)-C(2)-C(1)	100,70(18)	C(19)-C(14)-C(15)-C(10)	-175,9(2)
N(1)-C(2)-H(21)	111,6	C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	3,6(4)
C(1) - C(2) - H(21)	111.6	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-1.8(4)
N(1)-C(2)-H(22)	111.6	C(3)-C(10)-C(15)-C(14)	-176 5(2)
C(1) C(2) U(22)	111.6	C(11) C(10) C(15) C(14)	170 2(2)
$(1)^{-}(2)^{-}(1)(22)$	100.4	C(11)-C(10)-C(10)	1/7,2(3)
H(Z1)-U(Z)-H(ZZ)	109,4	C(3)-C(10)-C(15)-C(16)	4,5(4)
N(1)-C(3)-C(10)	120,6(2)	L(14)-L(15)-L(16)-L(17)	-1,2(4)
N(1)-C(3)-H(31)	107,2	C(10)-C(15)-C(16)-C(17)	177,8(3)
C(10)-C(3)-H(31)	107,2	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-1,8(5)
N(1)-C(3)-H(32)	107,2	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	2,8(5)

C(10)-C(3)-H(32)	107,2	C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	-0,8(5)
$\Gamma(31)^{-}C(3)^{-}\Pi(32)$	115 5(2)	C(13) - C(14) - C(19) - C(18)	$^{-2}, 2(4)$
C(9) - C(4) - C(3)	121 5(2)	$C(13)^{-}C(14)^{-}C(15)^{-}C(16)$	122 2(2)
C(5) - C(4) - D(1)	121, 5(2)	C(26) C(1) C(20) C(25)	-132, 2(3)
C(5)-C(4)-D(1)	122, 8(2)	C(20)-C(1)-C(20)-C(25)	-10, 3(4)
C(6) - C(5) - C(4)	112,3(3)	C(2) - C(1) - C(20) - C(23)	47 0(2)
$C(0)-C(0)-\Pi(01)$	118.0	O(2)-C(1)-C(20)-C(21)	47,0(3)
$C(4)-C(5)-\Pi(51)$	110,9	C(20)-C(1)-C(20)-C(21)	100,7(3)
C(7) - C(6) - C(5)	120,0(3)	C(2) - C(1) - C(20) - C(21)	-05,4(3)
C(7)-C(6)-H(61)	120,0	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	0,3(5)
C(5)-C(6)-H(61)	120,0	C(1)-C(20)-C(21)-C(22)	-178,9(3)
C(6)-C(7)-C(8)	119,7(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	2,0(6)
C(6)-C(7)-Cl(1)	120,1(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-2,8(6)
C(8)-C(7)-Cl(1)	120,1(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	1,3(6)
C(7)-C(8)-C(9)	120,2(3)	C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	-1,8(5)
C(7)-C(8)-H(81)	119,9	C(1)-C(20)-C(25)-C(24)	177,4(3)
C(9)-C(8)-H(81)	119,9	C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	1,0(6)
C(8)-C(9)-C(4)	122,2(3)	O(2)-C(1)-C(26)-C(31)	10,7(3)
C(8)-C(9)-H(91)	118,9	C(20)-C(1)-C(26)-C(31)	-108,7(3)
C(4)-C(9)-H(91)	118,9	C(2)-C(1)-C(26)-C(31)	125,0(3)
C(11)-C(10)-C(3)	116,6(2)	O(2)-C(1)-C(26)-C(27)	-168,1(2)
C(11)-C(10)-C(15)	120,0(2)	C(20)-C(1)-C(26)-C(27)	72,4(3)
C(3)-C(10)-C(15)	123,2(2)	C(2)-C(1)-C(26)-C(27)	-53,8(3)
O(1)-C(11)-C(10)	122,3(2)	C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	1,4(4)
O(1)-C(11)-C(12)	117,6(2)	C(1)-C(26)-C(27)-C(28)	-179,7(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120,1(3)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0,6(5)
C(13)-C(12)-C(11)	119,6(3)	C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-2,2(5)
C(13)-C(12)-H(121)	120,2	C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	1,8(5)
C(11)-C(12)-H(121)	120,2	C(27)-C(26)-C(31)-C(30)	-1,8(4)
C(12)-C(13)-C(14)	122,7(3)	C(1)-C(26)-C(31)-C(30)	179,3(3)
C(12)-C(13)-H(131)	118,6	C(29)-C(30)-C(31)-C(26)	0,2(5)
C(14)-C(13)-H(131)	118,6	C(1)-O(2)-B(1)-O(1)	-113,9(2)
C(15)-C(14)-C(19)	119,8(3)	C(1)-O(2)-B(1)-N(1)	-1,2(3)
C(15)-C(14)-C(13)	118,4(3)	C(1)-O(2)-B(1)-C(4)	121,2(2)
C(19)-C(14)-C(13)	121,8(3)	C(11)-O(1)-B(1)-O(2)	146,9(2)
C(14)-C(15)-C(16)	118,2(3)	C(11)-O(1)-B(1)-N(1)	37,8(3)
C(14)-C(15)-C(10)	119,0(2)	C(11)-O(1)-B(1)-C(4)	-85,7(3)
C(16)-C(15)-C(10)	122,8(3)	C(3)-N(1)-B(1)-O(2)	-140,0(2)
C(17)-C(16)-C(15)	120,2(3)	C(2)-N(1)-B(1)-O(2)	24,9(3)
C(17)-C(16)-H(161)	119,9	C(3)-N(1)-B(1)-O(1)	-23,6(4)
C(15)-C(16)-H(161)	119,9	C(2)-N(1)-B(1)-O(1)	141,3(2)
C(16)-C(17)-C(18)	121,4(3)	C(3)-N(1)-B(1)-C(4)	97,5(3)
C(16)-C(17)-H(171)	119,3	C(2)-N(1)-B(1)-C(4)	-97,7(3)
C(18)-C(17)-H(171)	119,3	C(9)-C(4)-B(1)-O(2)	40,0(3)
C(19)-C(18)-C(17)	119,6(3)	C(5)-C(4)-B(1)-O(2)	-144,7(2)
C(19)-C(18)-H(181)	120,2	C(9)-C(4)-B(1)-O(1)	-85,8(3)
C(17)-C(18)-H(181)	120,2	C(5)-C(4)-B(1)-O(1)	89,6(3)
C(18)-C(19)-C(14)	120,7(3)	C(9)-C(4)-B(1)-N(1)	155,0(2)
C(18)-C(19)-H(191)	119,7	C(5)-C(4)-B(1)-N(1)	-29,6(4)
C(14)-C(19)-H(191)	119,7		

7.1.2 Racemischer Bor-Amin-Komplex 24

Empirical formula	C ₃₂ H ₂₉ B Cl N O ₃	
Formula weight	521,82	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0,71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4(1)	
Unit cell dimensions	a = 15,1310(11) Å	α= 90 °
	b = 15,1310(11) Å	β= 90 °
	c = 11,8802(8) Å	$\gamma = 90^{\circ}$
Volume	2719,9(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1,274 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0,175 mm ⁻¹	
-----------------------------------	---	
F(000)	1096	
Crystal size	0,30 x 0,30 x 0,30 mm ³	
Theta range for data collection	2,18 to 26,00°	
Index ranges	-18<=h<=18, -18<=k<=18, -14<=l<=14	
Reflections collected	33050	
Independent reflections	5310 [R(int) = 0,2077]	
Completeness to theta = 26,00°	99,2 %	
Max. and min. transmission	0,9495 and 0,9495	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5310 / 1 / 349	
Goodness-of-fit on F ²	0,379	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0352, wR2 = 0,0350	
R indices (all data)	R1 = 0,1907, wR2 = 0,0500	
Absolute structure parameter	-0,03(8)	
Largest diff. peak and hole	0,105 and -0,085 e.Å ⁻³	

Tabelle 19: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung 24.

Cl(1)-C(7)	1,709(5)	C(18)-C(19)-H(191)	118.8
O(1)-C(11)	1,348(5)	C(14)-C(19)-H(191)	118.8
O(1)-B(1)	1,458(6)	C(21)-C(20)-C(25)	116,1(4)
O(2)-C(1)	1,418(4)	C(21)-C(20)-C(1)	121,9(4)
O(2)-B(1)	1,428(5)	C(25)-C(20)-C(1)	122,0(4)
O(3)-C(32)	1,386(5)	C(20)-C(21)-C(22)	124,0(5)
O(3)-H(2)	0,8200	C(20) - C(21) - H(211)	118,0
N(1)-C(2)	1,482(4)	C(22)-C(21)-H(211)	118,0
N(1)-C(3)	1,483(4)	C(23) - C(22) - C(21)	119,6(5)
N(1)-B(1)	1,595(6)	C(23) - C(22) - H(221)	120,2
N(1)-H(1)	1,02(4)	C(21)-C(22)-H(221)	120,2
C(1)-C(26)	1,510(6)	C(24)-C(23)-C(22)	116,9(6)
C(1) - C(20)	1,516(5)	C(24)-C(23)-H(231)	121,5
C(1) - C(2)	1,520(5)	C(22)-C(23)-H(231)	121,5
C(2)-H(21)	0,9700	C(23)-C(24)-C(25)	123,8(5)
C(2)-H(22)	0,9700	C(23)-C(24)-H(241)	118,1
C(3) - C(10)	1,485(5)	C(25)-C(24)-H(241)	118,1
C(3)-H(31)	0,9700	C(20)-C(25)-C(24)	119,6(5)
C(3)-H(32)	0,9700	C(20) - C(25) - H(251)	120,2
C(4)-C(5)	1,375(5)	C(24)-C(25)-H(251)	120,2
C(4) - C(9)	1,380(5)	C(27)-C(26)-C(31)	116,6(5)
C(4)-B(1)	1,609(6)	C(27)-C(26)-C(1)	124,3(5)
C(5)-C(6)	1,388(5)	C(31)-C(26)-C(1)	118,9(5)
C(5)-H(51)	0,9300	C(26)-C(27)-C(28)	122,9(6)
C(6)-C(7)	1,341(5)	C(26)-C(27)-H(271)	118,6
C(6)-H(61)	0,9300	C(28)-C(27)-H(271)	118,6
C(7)-C(8)	1,339(5)	C(29)-C(28)-C(27)	119,2(7)
C(8)-C(9)	1,389(5)	C(29)-C(28)-H(281)	120,4
C(8)-H(81)	0,9300	C(27)-C(28)-H(281)	120,4
C(9)-H(91)	0,9300	C(30)-C(29)-C(28)	119,2(7)
C(10)-C(15)	1,380(6)	C(30)-C(29)-H(291)	120,4
C(10)-C(11)	1,382(6)	C(28)-C(29)-H(291)	120,4
C(11)-C(12)	1,402(6)	C(29)-C(30)-C(31)	120,7(7)
C(12)-C(13)	1,338(6)	C(29)-C(30)-H(301)	119,7
C(12)-H(121)	0,9300	C(31)-C(30)-H(301)	119,7
C(13)-C(14)	1,395(7)	C(26)-C(31)-C(30)	121,4(5)
C(13)-H(131)	0,9300	C(26)-C(31)-H(311)	119,3
C(14)-C(19)	1,392(6)	C(30)-C(31)-H(311)	119,3
C(14)-C(15)	1,406(6)	O(3)-C(32)-H(32A)	109,5
C(15)-C(16)	1,391(6)	O(3)-C(32)-H(32B)	109,5
C(16)-C(17)	1,365(6)	H(32A)-C(32)-H(32B)	109,5
C(16)-H(161)	0,9300	O(3)-C(32)-H(32C)	109,5
C(17)-C(18)	1,380(7)	H(32A)-C(32)-H(32C)	109,5
C(17)-H(171)	0,9300	H(32B)-C(32)-H(32C)	109,5
C(18)-C(19)	1,339(7)	O(2)-B(1)-O(1)	112,1(4)
C(18)-H(181)	0,9300	O(2)-B(1)-N(1)	101,2(4)
С(19)-Н(191)	0,9300	O(1)-B(1)-N(1)	106,1(4)
C(20)-C(21)	1,349(6)	O(2)-B(1)-C(4)	113,8(4)
C(20)-C(25)	1,364(5)	O(1)-B(1)-C(4)	111,3(4)
C(21)-C(22)	1,384(6)	N(1)-B(1)-C(4)	111,7(4)

$C(21)_{-}H(211)$	0 0300	$B(1)_{-}O(2)_{-}C(1)_{-}C(26)$	-1105(1)
$C(21)^{-11}(211)$	0,7300	$D(1)^{-}O(2)^{-}C(1)^{-}C(20)$	-117, J(4)
C(22)-C(23)	1,356(6)	B(1)-O(2)-C(1)-C(20)	121,2(4)
C(22) - H(221)	0.9300	B(1) = O(2) = C(1) = C(2)	2 9(5)
	0,7500	D(1) O(2) C(1) C(2)	2,7(3)
C(23)-C(24)	1,337(6)	C(3)-N(1)-C(2)-C(1)	-163,4(4)
C(23)-H(231)	0 9300	B(1)-N(1)-C(2)-C(1)	-38.6(4)
	1,201(())	D(1) H(1) C(2) C(1)	
C(24)-C(25)	1,391(6)	O(2)-C(1)-C(2)-N(1)	24,4(5)
C(24)-H(241)	0 9300	C(26)-C(1)-C(2)-N(1)	145 7(4)
	0,7500		1+3,7(+)
C(25)-H(251)	0,9300	C(20)-C(1)-C(2)-N(1)	-93,8(4)
C(26) - C(27)	1 353(5)	C(2) = N(1) = C(3) = C(10)	73 5(5)
$C(20)^{-}C(27)$	1,555(5)	$C(2)^{-1}(1)^{-1}C(3)^{-1}C(10)$	13,3(3)
C(26)-C(31)	1,358(6)	B(1)-N(1)-C(3)-C(10)	-41,5(5)
C(27) = C(28)	1 371(6)	$C(9)_{-}C(4)_{-}C(5)_{-}C(6)$	1 6(7)
	1,371(0)	C(y) = C(y) = C(y) = C(y) = C(y)	1,0(7)
C(27)-H(271)	0,9300	B(1)-C(4)-C(5)-C(6)	1/9,0(5)
C(28) - C(29)	1 356(8)	C(4) - C(5) - C(6) - C(7)	-1.6(8)
	1,550(0)	C(4) C(3) C(0) C(7)	1,0(0)
C(28)-H(281)	0,9300	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0,2(8)
C(20) = C(30)	1 3/5(8)	$C(5)_{-}C(6)_{-}C(7)_{-}C(1)$	-178 5(1)
	1,545(0)		-170,5(4)
C(29)-H(291)	0,9300	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1,0(8)
C(30) = C(31)	1 375(6)	C(1) - C(7) - C(8) - C(9)	179 6(4)
	1,575(0)		177,0(4)
C(30)-H(301)	0,9300	C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-0,4(7)
C(31) = H(311)	0 0300	B(1) = C(A) = C(Q) = C(Q)	-177 8(5)
	0,7500	$D(1)^{-}C(4)^{-}C(5)^{-}C(6)$	-177,0(3)
C(32)-H(32A)	0,9600	C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-0,9(8)
C(32) - H(32B)	0.9600	N(1) - C(3) - C(10) - C(15)	-164 3(4)
	0,7000		104,3(4)
C(32)-H(32C)	0,9600	N(1)-C(3)-C(10)-C(11)	20,1(6)
C(11) = O(1) = B(1)	123 7(4)	B(1) = O(1) = C(11) = C(10)	$13 \ 4(7)$
	125,7(4)	D(1) O(1) C(11) C(10)	13, 7(7)
C(1)-O(2)-B(1)	112,0(3)	B(1)-O(1)-C(11)-C(12)	-167,1(4)
C(32) = O(3) = H(2)	109 5	C(15) - C(10) - C(11) - O(1)	178 9(4)
	109,5	$C(13)^{-}C(10)^{-}C(11)^{-}O(1)$	170, 7(4)
C(2)-N(1)-C(3)	113,7(3)	C(3)-C(10)-C(11)-O(1)	-5,4(7)
C(2) N(1) B(1)	00 6(3)	C(15) C(10) C(11) C(12)	0 6 6
$C(Z)^{-N(T)} - D(T)$	⁹⁹ ,0(J)	$C(13)^{-}C(10)^{-}C(11)^{-}C(12)$	-0,0(0)
C(3)-N(1)-B(1)	116,6(4)	C(3)-C(10)-C(11)-C(12)	175,1(4)
C(2) = N(1) = H(1)	106(2)	$O(1)_{-}C(11)_{-}C(12)_{-}C(13)$	$-178 \hat{R}(A)$
$C(2)^{-1}(1)^{-1}(1)$	100(2)	$O(1)^{-}C(11)^{-}C(12)^{-}C(13)$	-170,0(4)
C(3)-N(1)-H(1)	111(2)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0,8(7)
	100(2)	C(11) C(12) C(13) C(14)	$0^{2}(7)$
$D(1)^{-1}N(1)^{-1}I(1)$	109(2)	$C(11)^{-}C(12)^{-}C(13)^{-}C(14)$	-0, 2(7)
O(2)-C(1)-C(26)	111,1(4)	C(12)-C(13)-C(14)-C(19)	-179,0(5)
	100 0(4)	C(12) C(12) C(14) C(15)	0.7(7)
$O(2)^{-}C(1)^{-}C(20)$	109,9(4)	C(12) - C(13) - C(14) - C(13)	-0,7(7)
C(26)-C(1)-C(20)	107,8(3)	C(11)-C(10)-C(15)-C(16)	179,6(4)
$\hat{\mathbf{n}}_{(2)}$	105 0(3)	C(3)'C(10)'C(15)'C(16)'	A 1(7)
$O(2)^{-}C(1)^{-}C(2)$	105,0(5)	C(3) - C(10) - C(13) - C(10)	4,1(7)
C(26)-C(1)-C(2)	112,9(4)	C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-0,2(6)
r_{i20} r_{i1} r_{i2}	110 0(4)	C(3) C(10) C(15) C(14)	175 7(4)
$C(20)^{-}C(1)^{-}C(2)$	110,0(4)	C(3) - C(10) - C(13) - C(14)	-175,7(4)
N(1)-C(2)-C(1)	104,6(3)	C(19)-C(14)-C(15)-C(10)	179,2(5)
N(1) = C(2) = H(21)	110 8	C(13) = C(14) = C(15) = C(10)	0 8(7)
$N(1)^{-C}(Z)^{-1}(Z^{-1})$	110,0	$C(13)^{-}C(14)^{-}C(13)^{-}C(10)$	0,0(7)
C(1)-C(2)-H(21)	110,8	C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-0,6(7)
N(1) C(2) U(22)	110.9	C(12) C(14) C(15) C(16)	170 0(4)
$N(T) - C(Z) - \Pi(ZZ)$	110,0	C(13) - C(14) - C(15) - C(16)	-179,0(4)
C(1)-C(2)-H(22)	110.8	C(10)-C(15)-C(16)-C(17)	-179.8(4)
$\mathbf{\mu}(2_{1}) = \mathbf{c}(2_{1}) + \mathbf{\mu}(2_{2})$	108 0	C(14) C(15) C(16) C(17)	0.0(7)
$\Pi(ZI) - C(Z) - \Pi(ZZ)$	100,9	C(14) - C(15) - C(10) - C(17)	0,0(7)
N(1)-C(3)-C(10)	113,8(4)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.5(7)
N(1) C(2) U(21)	109.9	C(14) C(17) C(19) C(10)	0 4 (9)
$N(1) - C(3) - \Pi(31)$	100,0	C(10) - C(17) - C(10) - C(19)	-0,0(0)
C(10)-C(3)-H(31)	108.8	C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	0.0(9)
$N(1) C(2) \Box(22)$	109.9	C(12) C(14) C(10) C(18)	179 0(4)
$N(1) - C(3) - \Pi(3Z)$	100,0	C(13) - C(14) - C(19) - C(16)	170,9(0)
C(10)-C(3)-H(32)	108,8	C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	0,6(8)
$\mu \dot{a} \dot{a} \dot{b} c \dot{a} \dot{b} \mu \dot{a} \dot{a} \dot{b}$	107 7	$\hat{\rho}(z) (c(1) (c(z)) (c(z)))$	170 2(4)
11(31)-C(3)-11(32)	107,7	$O(2)^{-}C(1)^{-}C(20)^{-}C(21)$	-1/7,3(4)
C(5)-C(4)-C(9)	114,0(4)	C(26)-C(1)-C(20)-C(21)	59,4(6)
C(5) = C(4) = B(1)	123 2(1)	c(2) - c(1) - c(2) -	-64 1(5)
	123,2(7)	C(2) $C(1)$ $C(20)$ $C(21)$	24(2)
L(Y)-L(4)-B(1)	122,7(4)	U(2)-U(1)-U(20)-U(25)	2,1(6)
C(4)-C(5)-C(6)	122.6(4)	C(26)-C(1)-C(20)-C(25)	-119 2(5)
	440 7	C(2) C(4) C(20) C(20)	447 2/5
L(4)-L(5)-H(51)	110,/	し(と)・し(1)・し(20)・し(25)	117,3(5)
C(6)-C(5)-H(51)	118.7	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	0.0(8)
	121 4(4)	C(1) C(20) C(21) C(22)	170 7/5
し(1)-し(0)-し(3)	121,4(4)	し(1)-し(20)-し(21)-し(22)	-178,7(5)
C(7)-C(6)-H(61)	119.3	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.6(8)
	112,5	C(20) C(21) C(22) C(23)	0,0(0)
し(ว)-し(0)-H(01)	119,3	し(27)-し(22)-し(23)-し(24)	U,4(8)
C(8)-C(7)-C(6)	118.0(4)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-2.1(9)
C(0) C(7) C(4)	121 6 (4)	C(24) C(20) C(25) C(24)	4 5 (7)
し(の)-し(/)-し((1)	121,0(4)	し(21)-し(20)-し(25)-し(24)	-1,5(/)
C(6)-C(7)-C(1)	120.4(4)	C(1)-C(20)-C(25)-C(24)	177 2(5)
	424 4 (4)	C(22) C(24) C(25) C(27)	27(0)
し(1)-し(8)-し(9)	121,1(4)	し(23)-し(24)-し(25)-し(20)	2,7(9)
C(7)-C(8)-H(81)	119.4	O(2)-C(1)-C(26)-C(27)	140.7(4)
	110.1	C(20) C(4) C(20) C(27)	
L(Y)-L(X)-H(X1)	119,4	L(ZU)-L(1)-L(Z6)-L(Z/)	-98,/(5)
(4) - (9) - (8)	122 8(4)	C(2)-C(1)-C(26)-C(27)	23 0(6)
	140 (C(2) C(1) C(20) C(21)	-3,0(0)
L(4)-L(9)-H(91)	118,6	U(Z)-C(1)-C(Z6)-C(31)	-44,5(6)
C(8)-C(9)-H(91)	118.6	C(20)-C(1)-C(26)-C(31)	76.0(6)
	110.0(1)	C(2) C(4) C(2) C(3)	4(2,2)
L(15)-L(10)-L(11)	119,9(4)	し(と)・し(1)・し(とり・し(31)	-162,2(5)
C(15)-C(10)-C(3)	121.9(5)	C(31)-C(26)-C(27)-C(28)	2.5(8)
C(11) C(10) C(2)	110 1(4)	C(4) C(24) C(27) C(20)	177 4/5
C(11)-C(10)-C(3)	110,1(4)	L(1)-L(20)-L(27)-L(28)	177,4(5)
O(1)-C(11)-C(10)	125,0(5)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-1.0(9)
O(1) C(11) C(12)	116 4(5)	C(27) C(28) C(20) C(20)	0 1(11)
U(1) - U(11) - U(12)	110,4()	し(21)-し(28)-し(29)-し(30)	-0,1(11)
C(10)-C(11)-C(12)	118,5(4)	C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-0.3(11)
, , ,	- / - (- /		-,-()

$\begin{array}{l} C(13) \cdot C(12) \cdot C(11) \\ C(13) \cdot C(12) \cdot H(121) \\ C(11) \cdot C(12) \cdot H(121) \\ C(12) \cdot C(13) \cdot C(14) \\ C(12) \cdot C(13) \cdot H(131) \\ C(14) \cdot C(13) \cdot H(131) \\ C(14) \cdot C(13) \\ C(19) \cdot C(14) \cdot C(15) \\ C(13) \cdot C(14) \cdot C(15) \\ C(13) \cdot C(14) \cdot C(15) \\ C(10) \cdot C(15) \cdot C(14) \\ C(16) \cdot C(15) \cdot C(14) \\ C(16) \cdot C(15) \cdot C(14) \\ C(17) \cdot C(16) \cdot C(15) \\ C(17) \cdot C(16) \cdot H(161) \\ C(15) \cdot C(16) \cdot H(161) \\ C(16) \cdot C(17) \cdot C(18) \\ C(16) \cdot C(17) \cdot H(171) \\ C(18) \cdot C(17) \\ C(18) \cdot C(17) \\ C(19) \cdot C(18) \cdot H(181) \\ C(17) \cdot C(18) \cdot H(181) \\ \end{array}$	122,1(5) 119,0 119,0 120,4(5) 119,8 122,0(6) 119,7(6) 118,3(5) 123,1(5) 120,8(5) 116,1(5) 123,0(5) 118,5 118,5 119,7(6) 120,2 120,2 120,2 120,2 120,4 120,4 120,4	$\begin{array}{c} C(27) - C(26) - C(31) - C(30) \\ C(1) - C(26) - C(31) - C(30) \\ C(29) - C(30) - C(31) - C(26) \\ C(1) - O(2) - B(1) - O(1) \\ C(1) - O(2) - B(1) - O(1) \\ C(1) - O(2) - B(1) - O(4) \\ C(11) - O(1) - B(1) - O(2) \\ C(11) - O(1) - B(1) - O(2) \\ C(11) - O(1) - B(1) - O(2) \\ C(2) - N(1) - B(1) - O(1) \\ C(3) - N(1) - B(1) - O(1) \\ C(3) - N(1) - B(1) - O(1) \\ C(3) - N(1) - B(1) - O(4) \\ C(3) - N(1) - B(1) - O(4) \\ C(5) - C(4) - B(1) - O(2) \\ C(5) - C(4) - B(1) - O(1) \\ C(9) - C(4) - B(1) - O(1) \\ C(5) - C(4) - B(1) - N(1) \\ C(9) - C(4) - C(1) - N(1) \\ C(1) - C(1) - C(1) \\ C(1) - C(2) - C(2) - C(2) - C(2) - C(2) - C(2) - C($	-3,0(9) -178,1(5) 2,0(11) 86,1(5) -26,6(4) -146,5(4) -140,7(4) -31,0(5) 90,7(5) 39,7(4) 162,4(4) -77,5(4) 45,2(5) 161,1(3) -76,2(5) -172,9(4) 4,3(7) -45,1(6) 132,1(4) 73,3(6) -109,5(5)
C(19)-C(18)-H(181) C(17)-C(18)-H(181) C(18)-C(19)-C(14)	120,4 120,4 122,3(6)	C(9)-C(4)-B(1)-N(1) C(9)-C(4)-B(1)-N(1)	-109,5(5)

7.1.3 Hexakoordinierter Silizium-Imin-Komplex 34

Empirical formula Formula weight Temperature Wavelength Crystal system Space group Unit cell dimensions	$\begin{array}{c} C_{68} H_{60} N_2 O_4 Si \\ 997,27 \\ 291(2) K \\ 0,71073 \mathring{A} \\ orthorhombic \\ P 2,2_12_1 \\ a = 13,7551(5) \mathring{A} \\ b = 18,4810(10) \mathring{A} \\ c = 23,2480(13) \mathring{A} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} \alpha = 90^{\circ} \\ \varphi = 90^{\circ} \\ \gamma = 90^{\circ} \end{array}$
Volume	5909,8(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1,121 Mg/m ³
Absorption coefficient	0,088 mm ⁻¹
F(000)	2112
Theta range for data collection	2,04 to 25,95°.
Index ranges	-16<=h<=16, -22<=k<=22, -28<=l<=28
Reflections collected	84945
Independent reflections	11245 [R(int) = 0.0940]
Completeness to theta = 25,95°	97,0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11245 / 54 / 676
Goodness-of-fit on F ²	0,997
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0471, wR2 = 0,1175
R indices (all data)	R1 = 0,1044, wR2 = 0,1225
Absolute structure parameter	0,05(18)
Largest diff. peak and hole	0,422 and -0,191 e.Å ⁻³

Tabelle 20: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung ${\bf 34.}$

Si(1)-O(2)	1,720(3)	C(10)-C(9)-C(4)	124,4(4)
Si(1)-O(3)	1,723(2)	C(8)-C(9)-C(4)	118,5(4)
Si(1)-O(1)	1,771(3)	C(11)-C(10)-C(9)	122,8(5)
Si(1)-O(4)	1,777(3)	C(11)-C(10)-H(101)	118,6
Si(1)-N(2)	1,878(3)	C(9)-C(10)-H(101)	118,6

Si(1)-N(1)	1,881(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120,9(5)
O(1)- $C(5)$	1,314(4)	C(10)-C(11)-H(111)	119,6
O(3)-C(32)	1,398(4)	C(12)-C(11)-H(111) C(13)-C(12)-C(11)	117,8(4)
O(4)-C(36)	1,333(5)	C(13)-C(12)-H(121)	121,1
N(1)-C(3)	1,302(4)	C(11)-C(12)-H(121)	121,1
N(1)-C(2) N(2)-C(34)	1,480(5) 1 319(5)	C(12)-C(13)-C(8) C(12)-C(13)-H(131)	122,6(5)
N(2)-C(33)	1,506(4)	C(8)-C(13)-H(131)	118,7
C(1)-C(14)	1,509(5)	C(15)-C(14)-C(19)	119,0(4)
C(1)-C(2) C(1)-H(11)	1,584(5)	C(15)-C(14)-C(1) C(19)-C(14)-C(1)	120,1(4)
C(2)-C(26)	1,546(5)	C(14)-C(15)-C(16)	120,5(6)
C(2)-C(20)	1,541(5)	C(14)-C(15)-H(151)	119,7
C(3)-C(4)	1,433(5)	C(16)-C(15)-H(151)	119,7
C(4)-C(5)	0,9300 1,391(5)	C(17)-C(16)-C(15) C(17)-C(16)-H(161)	170.9
C(4)-C(9)	1,459(5)	C(15)-C(16)-H(161)	120,9
C(5)-C(6)	1,419(5)	C(18)-C(17)-C(16)	122,2(6)
C(6)-C(7) C(6)-H(61)	1,349(6)	C(18)-C(17)-H(171) C(16)-C(17)-H(171)	118,9
C(7)-C(8)	1,421(6)	C(17)-C(18)-C(19)	118,3(6)
C(7)-H(71)	0,9300	C(17)-C(18)-H(181)	120,9
C(8)-C(13)	1,405(6)	C(19)-C(18)-H(181)	120,9
C(8)-C(10)	1,404(6) 1,309(6)	C(18)-C(19)-C(14) C(18)-C(19)-H(191)	121,7(5) 110 2
C(10)-C(11)	1,354(6)	C(14)-C(19)-H(191)	119,2
C(10)-H(101)	0,9300	C(21)-C(20)-C(25)	116,8(4)
C(11)-C(12)	1,386(6)	C(21)-C(20)-C(2)	122,8(4)
C(11)-H(111) C(12)-C(13)	0,9300 1,371(6)	C(25)-C(20)-C(2)	120,3(4) 122 1(4)
C(12)-H(121)	0.9300	C(20)-C(21)-H(211)	118.9
Č(13)-H(131)	0,9300	C(22)-C(21)-H(211)	118,9
C(14)-C(15)	1,383(6)	C(23)-C(22)-C(21)	120,0(4)
C(14)-C(19) C(15)-C(16)	1,384(6) 1,367(7)	C(23)-C(22)-H(221)	120,0
C(15)-H(151)	0.9300	C(22)-C(23)-C(24)	118,4(4)
C(16)-C(17)	1,411(9)	C(22)-C(23)-H(231)	120,8
C(16)-H(161)	0,9300	C(24)-C(23)-H(231)	120,8
C(17)-C(18) C(17)-H(171)	1,346(9) 0,9300	C(25)-C(24)-C(23) C(25)-C(24)-H(241)	121,0(5) 119 5
C(18)-C(19)	1,375(7)	C(23)-C(24)-H(241)	119,5
C(18)-H(181)	0,9300	C(24)-C(25)-C(20)	121,5(4)
C(19)-H(191)	0,9300	C(24)-C(25)-H(251)	119,2
C(20)-C(21) C(20)-C(25)	1,353(5) 1,387(5)	C(20)-C(25)-H(251) C(27)-C(26)-C(31)	119,Z 116 5(4)
C(21)-C(22)	1,400(5)	C(27) - C(26) - C(2)	120,0(4)
C(21)-H(211)	0,9300	C(31)-C(26)-C(2)	123,1(4)
C(22)-C(23)	1,364(6)	C(26)-C(27)-C(28)	121,9(4)
C(22) - H(221) C(23) - C(24)	0,9300	C(26)-C(27)-H(271) C(28)-C(27)-H(271)	119,1
C(23)-H(231)	0,9300	C(29)-C(28)-C(27)	120,7(5)
C(24)-C(25)	1,372(6)	C(29)-C(28)-H(281)	119,6
C(24)-H(241)	0,9300	C(27)-C(28)-H(281)	119,6
C(25)-FI(251) C(26)-C(27)	1,380(5)	C(28)-C(29)-C(30) C(28)-C(29)-H(291)	120.6
C(26)-C(31)	1,368(6)	C(30)-C(29)-H(291)	120,6
C(27)-C(28)	1,375(6)	C(29)-C(30)-C(31)	121,0(5)
C(27)-H(271)	0,9300	C(29)-C(30)-H(301)	119,5
C(28)-C(29) C(28)-H(281)	0.9300	C(26)-C(31)-C(30)	120.9(5)
C(29)-C(30)	1,359(7)	C(26)-C(31)-H(311)	119,5
С(29)-Н(291)	0,9300	C(30)-C(31)-H(311)	119,5
C(30)-C(31) C(30)-H(301)	1,386(6) 0,9300	U(3)-U(32)-U(45) O(3)-C(32)-C(33)	110,8(3)
C(31)-H(311)	0,9300	C(45)-C(32)-C(33)	114,6(3)
C(32)-C(45)	1,511(5)	O(3)-C(32)-H(321)	107,6
C(32)-C(33)	1,595(5)	C(45)-C(32)-H(321)	107,6
L(32)-H(321) C(33)-C(57)	U,9800 1 545(5)	L(33)-L(32)-H(321) C(57)-C(33)-C(51)	107,6 113 8(3)
C(33)-C(51)	1,538(5)	C(57)-C(33)-N(2)	109,3(3)
C(34)-C(35)	1,421(5)	C(51)-C(33)-N(2)	111,0(3)
C(34)-H(341)	0,9300	C(57)-C(33)-C(32)	111,2(3)

C(25) C(24)	1 247(5)	C(E1) C(22) C(22)	100 9(2)
C(35) - C(36)	1,307(5)	C(51)-C(52)-C(52)	109,6(3)
C(35)-C(40)	1,442(5)	N(2)-C(33)-C(32)	100,9(3)
C(36)-C(37)	1,408(5)	N(2)-C(34)-C(35)	125,7(4)
C(37)-C(38)	1,366(6)	N(2)-C(34)-H(341)	117,2
C(37)-H(371)	0,9300	C(35)-C(34)-H(341)	117,2
C(38) - C(39)	1,405(6)	C(36) - C(35) - C(34)	119,7(4)
C(38) - H(381)	0,9300	C(36) - C(35) - C(40)	119 3(3)
$C(30) \Gamma(301)$	1 412(5)	C(34) C(35) C(40)	177, 3(3)
C(39) - C(40)	1,413(5)	C(34) - C(35) - C(40)	120,9(4)
C(39)-C(44)	1,417(6)	O(4) - C(36) - C(35)	123,3(3)
C(40)-C(41)	1,401(5)	O(4)-C(36)-C(37)	115,3(4)
C(41)-C(42)	1,369(6)	C(35)-C(36)-C(37)	121,4(4)
C(41)-H(411)	0,9300	C(38)-C(37)-C(36)	119,2(4)
C(42) - C(43)	1,402(6)	C(38) - C(37) - H(371)	120.4
C(42) - H(421)	0,9300	C(36)-C(37)-H(371)	120 4
C(42) C(44)	1 261(6)	C(37) C(39) C(30)	120,1
C(43) - C(44)	0,000	C(37) - C(30) - C(37)	121,0(4)
C(43)-H(431)	0,9300	C(37)-C(38)-H(381)	119,1
C(44)-H(441)	0,9300	C(39)-C(38)-H(381)	119,1
C(45)-C(46)	1,379(5)	C(40)-C(39)-C(38)	119,1(4)
C(45)-C(50)	1,415(5)	C(40)-C(39)-C(44)	120,7(5)
C(46)-C(47)	1.388(5)	C(38)-C(39)-C(44)	120.2(4)
C(46)-H(461)	0.9300	C(39)-C(40)-C(41)	116.7(4)
C(47) - C(48)	1 361(5)	C(39) = C(40) = C(35)	1187(1)
C(47) U(471)	0.0200	C(41) C(40) C(25)	110,7(-1)
$C(47) - \Pi(471)$	0,9300	C(41) - C(40) - C(35)	124,7(3)
C(48)-C(49)	1,369(5)	C(42)-C(41)-C(40)	122,6(4)
C(48)-H(481)	0,9300	C(42)-C(41)-H(411)	118,7
C(49)-C(50)	1,373(5)	C(40)-C(41)-H(411)	118,7
C(49)-H(491)	0,9300	C(41)-C(42)-C(43)	119,8(5)
C(50)-H(501)	0.9300	C(41) - C(42) - H(421)	120.1
C(51)-C(52)	1 393(5)	C(43) - C(42) - H(421)	120 1
C(51) C(56)	1 300(5)	C(13) C(12) T(121)	120,1
C(51)- $C(50)$	1,390(5)	C(44) - C(43) - C(42)	120,1(5)
C(52)-C(53)	1,394(5)	C(44)-C(43)-H(431)	119,9
C(52)-H(521)	0,9300	C(42)-C(43)-H(431)	119,9
C(53)-C(54)	1,368(6)	C(43)-C(44)-C(39)	120,0(5)
C(53)-H(531)	0,9300	C(43)-C(44)-H(441)	120,0
C(54)-C(55)	1,380(6)	C(39)-C(44)-H(441)	120.0
C(54) - H(541)	0.9300	C(46) - C(45) - C(50)	118 5(3)
C(55) C(56)	1 366(5)	C(46) C(45) C(32)	170, 5(3)
C(55)- $C(50)$	0,000(5)	C(40) - C(45) - C(32)	121,0(3)
	0,9300	C(50)-C(45)-C(52)	120,4(3)
C(56)-H(561)	0,9300	C(45)-C(46)-C(47)	119,5(4)
C(57)-C(58)	1,380(5)	C(45)-C(46)-H(461)	120,2
C(57)-C(62)	1,384(5)	C(47)-C(46)-H(461)	120,2
C(58)-C(59)	1,408(5)	C(48)-C(47)-C(46)	122,2(4)
C(58)-H(581)	0,9300	C(48)-C(47)-H(471)	118.9
C(59)-C(60)	1 351(7)	C(46) - C(47) - H(471)	118 9
$C(59)_{-}H(591)$	0.9300	C(AQ) = C(AQ) = C(AQ)	118 3(1)
$C(5)^{-11}(5)^{-1}$	1 249(7)	C(40) = C(40) = C(47)	110,5(4)
	1,340(7)	$C(49) - C(40) - \Pi(401)$	120,6
C(60)-H(601)	0,9300	C(47)-C(48)-H(481)	120,8
C(61)-C(62)	1,379(5)	C(48)-C(49)-C(50)	121,9(4)
C(61)-H(611)	0,9300	C(48)-C(49)-H(491)	119,1
C(62)-H(621)	0,9300	C(50)-C(49)-H(491)	119,1
C(63)-C(64)	1,5404(10)	C(49)-C(50)-C(45)	119,5(4)
C(63)-H(631)	0.9600	C(49)-C(50)-H(501)	120.2
C(63)-H(632)	0,9600	C(45) - C(50) - H(501)	120.2
$C(03)^{-11}(032)$	0,0600	C(52) C(51) C(54)	120, 2 117, 7(4)
	0,9000	C(52) - C(51) - C(50)	117,7(4)
C(64)-C(65)	1,5406(11)	C(52)-C(51)-C(33)	121,3(3)
C(64)-H(641)	0,9700	C(56)-C(51)-C(33)	120,7(3)
C(64)-H(642)	0,9700	C(51)-C(52)-C(53)	120,9(4)
C(65)-C(66)	1,5399(10)	C(51)-C(52)-H(521)	119,6
C(65)-H(651)	0.9700	C(53)-C(52)-H(521)	119.6
C(65)-H(652)	0 9700	C(54)-C(53)-C(52)	119 6(4)
$C(65) \cap (652)$	1.5401(11)	C(54) C(53) U(531)	120.2
$C(60)^{-}C(07)$	0.0700	C(53) - C(53) - H(531)	120,2
	0,9700	$C(52) - C(53) - \Pi(531)$	120,2
	0,9700	L(55)-L(54)-L(53)	120,2(4)
C(67)-C(68)	1,5405(11)	C(55)-C(54)-H(541)	119,9
C(67)-H(671)	0,9700	C(53)-C(54)-H(541)	119,9
C(67)-H(672)	0,9700	C(54)-C(55)-C(56)	120,1(4)
C(68)-H(681)	0,9600	C(54)-C(55)-H(551)	119,9
C(68)-H(682)	0,9600	C(56)-C(55)-H(551)	119.9
C(68)-H(683)	0.9600	C(55) - C(56) - C(51)	121 5(1)
O(2) Si(1) O(3)	05 67(12)	C(55) = C(56) = U(561)	110 2
O(2) S(1) O(3)	175 05(12)		117,3
O(2) - S(1) - O(1)	1/0,20(10)		117,5
U(3)-SI(1)-U(1)	88,26(13)	L(58)-L(57)-L(62)	116,3(4)
O(2)-Si(1)-O(4)	88,86(13)	C(58)-C(57)-C(33)	119,4(4)

O(3)-Si(1)-O(4)	174,81(15)	C(62)-C(57)-C(33)	124,3(4)
O(1)-Si(1)-O(4)	87,34(13)	C(57)-C(58)-C(59)	120,6(4)
O(2)-Si(1)-N(2)	90,28(13)	C(57)-C(58)-H(581)	119,7
O(3)-Si(1)-N(2)	85,76(13)	C(59)-C(58)-H(581)	119,7
O(1)-Si(1)-N(2)	92,67(14)	C(60)-C(59)-C(58)	120,7(5)
O(4)-Si(1)-N(2)	91,69(13)	C(60)-C(59)-H(591)	119.6
O(2)-Si(1)-N(1)	85,31(14)	C(58)-C(59)-H(591)	119.6
O(3)-Si(1)-N(1)	92,94(13)	C(61)-C(60)-C(59)	119,3(5)
O(1)-Si(1)-N(1)	91,85(13)	C(61)-C(60)-H(601)	120,4
Q(4)-Si(1)-N(1)	89,97(13)	C(59)-C(60)-H(601)	120.4
N(2)-Si(1)-N(1)	175.26(15)	C(60)-C(61)-C(62)	120.8(5)
C(5)-O(1)-Si(1)	132.9(3)	C(60)-C(61)-H(611)	119.6
C(1)-O(2)-Si(1)	116.9(2)	C(62)-C(61)-H(611)	119.6
C(32)-O(3)-Si(1)	114.1(2)	C(61)-C(62)-C(57)	122.0(4)
C(36)-O(4)-Si(1)	132.3(2)	C(61)-C(62)-H(621)	119.0
C(3)-N(1)-C(2)	117.9(3)	C(57)-C(62)-H(621)	119.0
C(3)-N(1)-Si(1)	126.4(3)	C(64)-C(63)-H(631)	109.5
C(2)-N(1)-Si(1)	115.5(2)	C(64)-C(63)-H(632)	109.5
C(34)-N(2)-C(33)	118 2(3)	H(631)-C(63)-H(632)	109 5
C(34)-N(2)-Si(1)	126 6(2)	C(64)-C(63)-H(633)	109 5
C(33)-N(2)-Si(1)	115 1(2)	H(631)-C(63)-H(633)	109 5
O(2) - C(1) - C(14)	109 2(3)	H(632)-C(63)-H(633)	109 5
O(2) - C(1) - C(2)	108 0(3)	C(65) - C(64) - C(63)	111 66(16)
C(14)-C(1)-C(2)	115 8(3)	C(65)-C(64)-H(641)	109 3
O(2) - C(1) - H(11)	107.8	C(63) - C(64) - H(641)	109.3
C(14)-C(1)-H(11)	107.8	C(65) - C(64) - H(647)	109.3
C(2)-C(1)-H(11)	107.8	C(63)-C(64)-H(642)	109.3
N(1)-C(2)-C(26)	109 4(3)	H(641)-C(64)-H(642)	107.9
N(1) - C(2) - C(20)	109 7(3)	C(66)-C(65)-C(64)	111 86(15)
C(26)-C(2)-C(20)	113 0(3)	C(66) - C(65) - H(651)	109 2
N(1)-C(2)-C(1)	102 2(3)	C(64)-C(65)-H(651)	109.2
C(26)-C(2)-C(1)	110 8(3)	C(66)-C(65)-H(652)	109.2
C(20) - C(2) - C(1)	111 3(3)	C(64)-C(65)-H(652)	109.2
N(1)-C(3)-C(4)	125 8(4)	H(651)-C(65)-H(652)	107.9
N(1) - C(3) - H(31)	117 1	C(67) - C(66) - C(65)	111 92(15)
C(4)-C(3)-H(31)	117 1	C(67) - C(66) - H(661)	109 2
C(5)-C(4)-C(3)	119 5(3)	C(65)-C(66)-H(661)	109.2
C(5) - C(4) - C(9)	120 4(4)	C(67)-C(66)-H(662)	109.2
C(3) - C(4) - C(9)	120,1(4)	C(65)-C(66)-H(662)	109.2
O(1) - C(5) - C(4)	122,1(1)	H(661)-C(66)-H(662)	107.9
O(1) - C(5) - C(6)	117 7(4)	C(66) - C(67) - C(68)	111 74(16)
C(4)- $C(5)$ - $C(6)$	119,7(4)	C(66) - C(67) - H(671)	109.3
C(7) - C(6) - C(5)	119,7(5)	C(68)-C(67)-H(671)	109.3
C(7) = C(6) = U(61)	120.1	C(66) - C(67) - H(672)	109,3
C(5)-C(6)-H(61)	120,1	C(68)-C(67)-H(672)	109,3
C(6) - C(7) - C(8)	120,1	H(671)-C(67)-H(672)	107,9
C(0)-C(7)-H(71)	123, (+)	C(67) - C(68) - H(681)	107,7
C(8) - C(7) - H(71)	118 3	C(67)-C(68)-H(682)	109,5
C(13) - C(8) - C(9)	118 9(5)	H(681)-C(68)-H(682)	109,5
C(13)-C(8)-C(7)	172 8(5)	C(67)-C(68)-H(683)	109,5
C(0) - C(0) - C(7)	122,0(3) 118 3(A)	H(681) - C(68) - H(683)	109,5
C(1) - C(0) - C(1)	117 1(1)	$H(682)_{(68)} - H(683)$	109,5
	117,1(4)		107,5

7.1.4 Pentakoordinierter Silizium-Amin-Komplex 36

Empirical formula Formula weight Temperature Wavelength Crystal system Space group Unit cell dimensions	C ₄₄ H ₃₆ Cl ₃ N O ₂ Si 745,18 291(2) K 0,71073 Å monoclinic <i>P</i> 2 ₁ a = 18,2894(16) Å b = 11,8876(5) Å	α= 90° β= 112,928(9)°
MeL and	c = 19,4153(16) Å	$\gamma = 90^{\circ}$
volume	3887,7(5) A ³	
L	4	

1,273 Mg/m³ Density (calculated) 0,304 mm⁻¹ Absorption coefficient F(000) 1552 0,15 x 0,15 x 0,15 mm³ Crystal size 2,06 to 25,96°, -20<=h<=22, -13<=k<=14, -23<=l<=23 Theta range for data collection Index ranges 23342 **Reflections collected** Independent reflections 14040 [R(int) = 0,0425] Completeness to theta = 25,96 $^{\circ}$ 97,4 % Full-matrix least-squares on F^2 Refinement method Data / restraints / parameters 14040 / 145 / 951 Goodness-of-fit on F^2 0,870 R1 = 0,0524, wR2 = 0,0641 R1 = 0,1493, wR2 = 0,0701 Final R indices [I>2sigma(I)] R indices (all data) Absolute structure parameter 0,04(8) 0,202 and -0,276 e.Å $^{-3}$ Largest diff, peak and hole

Tabelle 21: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für Verbindung 36.

Si(1)-O(2)	1 672(4)	C(7) - C(8) - C(9)	116 4(6)
Si(1) = O(1)	1 684(4)	C(13) - C(8) - C(9)	121 5(6)
Si(1) - C(32)	1 851(5)	C(10) - C(9) - C(4)	127,5(0)
Si(1) = C(32)	1 868(7)	C(10) - C(9) - C(8)	122,3(0) 116,2(5)
Si(1)-N(1)	2 101(4)	C(4) - C(9) - C(8)	121 3(6)
Si(2) - O(4)	1 629(3)	C(1) - C(1) - C(0)	119 6(6)
$S_{i}(2) \cap (3)$	1,627(5)	C(11) - C(10) - C(9)	120.2
$S_1(2) = O(3)$	1,050(4)	$C(11)$ - $C(10)$ - $\Pi(101)$	120,2
$S_{1}(Z) = C_{1}(Z)$	1,852(0)	$C(3) - C(10) - \Pi(101)$	120,2
$S_1(Z) = C_1(OT)$	1,0JZ(7)	C(10) - C(11) - C(12)	122,0(0)
O(1) C(5)	1 290(4)	$C(10)$ - $C(11)$ - $\Pi(111)$	110,0
O(1) - C(3)	1,360(0)	$C(12) - C(11) - \Pi(111)$	110,0
O(2) - C(1)	1,424(0)	C(13) - C(12) - C(11)	120.0
O(3) - C(40)	1,377(7)	$C(13)-C(12)-\Pi(121)$	120,9
U(4) - U(44)	1,444(0)	$C(11)-C(12)-\Pi(121)$	120,9
N(1) - C(2)	1,480(3)	C(12) - C(13) - C(8)	121,0(0)
N(1)-C(3)	1,486(5)	C(12)-C(13)-H(131)	119,2
N(1)-H(1)	0,9100	C(8)-C(13)-H(131)	119,2
N(2)-C(45)	1,482(5)	C(19) - C(14) - C(15)	121,0(5)
N(Z)-C(46)	1,481(5)	C(19)-C(14)-C(2)	118,1(5)
N(Z)- $H(Z)$	0,9100	C(15)-C(14)-C(2)	120,8(5)
C(1) - C(26)	1,485(7)	C(14)-C(15)-C(16)	118,4(5)
C(1) - C(20)	1,533(6)	C(14)-C(15)-H(151)	120,8
C(1)-C(2)	1,585(6)	C(16)-C(15)-H(151)	120,8
C(2)-C(14)	1,532(/)	C(17)-C(16)-C(15)	121,3(5)
C(2)-H(21)	0,9800	C(17)-C(16)-H(161)	119,3
C(3)-C(4)	1,536(7)	C(15)-C(16)-H(161)	119,3
C(3)-H(31)	0,9700	C(16)-C(17)-C(18)	118,0(6)
C(3)-H(32)	0,9700	С(16)-С(17)-Н(171)	121,0
C(4)-C(5)	1,347(7)	С(18)-С(17)-Н(171)	121,0
C(4)-C(9)	1,436(6)	C(17)-C(18)-C(19)	122,9(6)
C(5)-C(6)	1,395(8)	C(17)-C(18)-H(181)	118,5
C(6)-C(7)	1,386(7)	C(19)-C(18)-H(181)	118,5
C(6)-H(61)	0,9300	C(14)-C(19)-C(18)	118,3(5)
C(7)-C(8)	1,419(8)	C(14)-C(19)-H(191)	120,9
C(7)-H(71)	0,9300	C(18)-C(19)-H(191)	120,9
C(8)-C(13)	1,412(8)	C(25)-C(20)-C(21)	116,6(5)
C(8)-C(9)	1,390(8)	C(25)-C(20)-C(1)	123,0(5)
C(9)-C(10)	1,421(7)	C(21)-C(20)-C(1)	120,3(6)
C(10)-C(11)	1,381(7)	C(20)-C(21)-C(22)	122,8(7)
C(10)-H(101)	0,9300	C(20)-C(21)-H(211)	118,6
C(11)-C(12)	1,381(9)	C(22)-C(21)-H(211)	118,6
С(11)-Н(111)	0,9300	C(23)-C(22)-C(21)	119,6(7)
C(12)-C(13)	1,322(8)	C(23)-C(22)-H(221)	120,2
C(12)-H(121)	0,9300	C(21)-C(22)-H(221)	120,2
C(13)-H(131)	0,9300	C(22)-C(23)-C(24)	118,7(6)
C(14)-C(19)	1,350(7)	C(22)-C(23)-H(231)	120,6
C(14)-C(15)	1,375(6)	C(24)-C(23)-H(231)	120,6
C(15)-C(16)	1,412(8)	C(23)-C(24)-C(25)	119,6(7)
C(15)-H(151)	0,9300	C(23)-C(24)-H(241)	120,2
C(16)-C(17)	1,369(8)	C(25)-C(24)-H(241)	120,2

C(16)-H(161)	0,9300	C(20)-C(25)-C(24)	122,6(6)
C(17)-C(18) C(17)-H(171)	1,332(7)	C(20)-C(25)-H(251) C(24)-C(25)-H(251)	118,7
C(18)-C(19)	1,413(8)	C(31)-C(26)-C(27)	115,2(5)
C(18)-H(181)	0,9300	C(31)-C(26)-C(1)	118,4(6)
C(19)-H(191)	0,9300	C(27)-C(26)-C(1)	126,5(5)
C(20)-C(23)	1.395(8)	C(28)-C(27)-C(26) C(28)-C(27)-H(271)	119.7
C(21)-C(22)	1,391(7)	C(26)-C(27)-H(271)	119,2
C(21)-H(211)	0,9300	C(27)-C(28)-C(29)	122,4(7)
C(22)-C(23)	1,362(10)	C(27)-C(28)-H(281)	118,8
$C(22) - \Pi(221)$ C(23) - C(24)	0,9300	C(28)-C(20)-H(201)	116,8(6)
C(23)-H(231)	0,9300	C(28)-C(29)-H(291)	121,6
C(24)-C(25)	1,384(7)	C(30)-C(29)-H(291)	121,6
C(24)-H(241)	0,9300	C(31)-C(30)-C(29)	122,9(6)
C(25)-G(251) C(26)-C(31)	0,9300	C(31)-C(30)-H(301)	118.6
C(26)-C(27)	1,421(8)	C(30)-C(31)-C(26)	121,0(6)
C(27)-C(28)	1,350(7)	C(30)-C(31)-H(311)	119,5
C(27)-H(271)	0,9300	C(26)-C(31)-H(311)	119,5
C(28)-C(29) C(28)-H(281)	0.9300	C(33)-C(32)-C(37) C(33)-C(32)-Si(1)	174 9(5)
C(29)-C(30)	1,371(9)	C(37)-C(32)-Si(1)	121,5(4)
C(29)-H(291)	0,9300	C(34)-C(33)-C(32)	125,6(6)
C(30)-C(31) C(20) H(201)	1,365(8)	C(34)-C(33)-H(331)	117,2
C(30)- $H(301)C(31)$ - $H(311)$	0,9300	C(32)-C(33)-F(351) C(33)-C(34)-C(35)	119.8(7)
C(32)-C(33)	1,353(6)	C(33)-C(34)-H(341)	120,1
C(32)-C(37)	1,393(7)	C(35)-C(34)-H(341)	120,1
C(33)-C(34)	1,3/3(/)	C(34)-C(35)-C(36)	119,4(7)
C(34)-C(35)	1.349(10)	C(36)-C(35)-H(351)	120,3
C(34)-H(341)	0,9300	C(35)-C(36)-C(37)	118,1(8)
C(35)-C(36)	1,375(10)	C(35)-C(36)-H(361)	120,9
C(35)-H(351) C(36) C(37)	0,9300	C(37)-C(36)-H(361)	120,9
C(36)-H(361)	0.9300	C(32)-C(37)-H(371)	118.1
C(37)-H(371)	0,9300	C(36)-C(37)-H(371)	118,1
C(38)-C(39)	1,337(8)	C(39)-C(38)-C(43)	116,1(7)
C(38)-C(43)	1,404(8) 1 <i>4</i> 69(9)	C(39)-C(38)-Si(1) C(43)-C(38)-Si(1)	126,0(6)
C(39)-H(391)	0,9300	C(38)-C(39)-C(40)	123,9(7)
C(40)-C(41)	1,405(10)	C(38)-C(39)-H(391)	118,1
C(40)-H(401)	0,9300	C(40)-C(39)-H(391)	118,1
C(41)-C(42) C(41)-H(411)	1,372(10) 0.9300	C(41)-C(40)-C(39) C(41)-C(40)-H(401)	115,6(8)
C(42)-C(43)	1,431(9)	C(39)-C(40)-H(401)	122,2
C(42)-H(421)	0,9300	C(42)-C(41)-C(40)	122,3(8)
C(43)-H(431)	0,9300	C(42)-C(41)-H(411)	118,8
C(44)-C(63) C(44)-C(69)	1,522(6)	C(40) - C(41) - H(411) C(41) - C(42) - C(43)	116.0(8)
C(44)-C(45)	1,583(7)	C(41)-C(42)-H(421)	122,0
C(45)-C(57)	1,559(7)	C(43)-C(42)-H(421)	122,0
C(45)-H(451) C(46)-C(47)	0,9800	C(38)-C(43)-C(42) C(38)-C(43)-H(431)	124,0(7) 118 0
C(46)-H(461)	0,9700	C(42)-C(43)-H(431)	118,0
C(46)-H(462)	0,9700	O(4)-C(44)-C(63)	107,2(4)
C(47)-C(48)	1,368(8)	O(4)-C(44)-C(69)	108,2(4)
C(47)-C(52) C(48)-C(49)	1,428(7) 1,431(9)	C(63)-C(44)-C(69) O(4)-C(44)-C(45)	111,5(4) 101 9(4)
C(49)-C(50)	1,343(9)	C(63)-C(44)-C(45)	119,0(4)
C(49)-H(491)	0,9300	C(69)-C(44)-C(45)	108,2(4)
C(50)-C(51) C(50)-H(501)	1,452(9) 0,9300	N(2)-C(45)-C(44) N(2)-C(45)-C(57)	103,7(4)
C(51)-C(52)	1,417(9)	R(2) - C(43) - C(57) C(44) - C(45) - C(57)	117,9(4) 117.5(4)
C(51)-C(56)	1,434(10)	N(2)-C(45)-H(451)	105,5
C(52)-C(53)	1,405(8)	C(44)-C(45)-H(451)	105,5
C(53)-C(54) C(53)-H(531)	1,363(8)	C(57)-C(45)-H(451)	105,5
C(54)-C(55)	1.373(11)	N(2)-C(46)-H(461)	109.2
C(54)-H(541)	0,9300	C(47)-C(46)-H(461)	109,2
C(55)-C(56)	1,375(12)	N(2)-C(46)-H(462)	109,2

C(55)-H(551)	0,9300	C(47)-C(46)-H(462)	109.2
C(56)-H(561)	0,9300	H(461)-C(46)-H(462)	107,9
C(57)-C(58)	1,377(7)	C(48)-C(47)-C(52)	119,3(6)
C(57)-C(62)	1,389(6)	C(48)-C(47)-C(46)	118,6(6)
C(58)-C(59)	1,386(8)	C(52)-C(47)-C(46)	121,8(6)
C(58)-H(581)	0,9300	C(49)-C(48)-O(3)	114,7(8)
C(59)-C(60)	1,396(7)	C(49)-C(48)-C(47)	119,4(/)
C(59)-H(591)	0,9300	O(3) - C(48) - C(47)	125,9(6)
C(60) - C(61)	0,0200	C(40) - C(49) - C(50)	122,0(0)
$C(60) - \Pi(601)$	1 320(8)	$C(40) - C(49) - \Pi(491)$	110,0
C(61)-C(62)	0.9300	C(49)-C(50)-C(51)	119 4(7)
C(62)-H(621)	0.9300	C(49)- $C(50)$ - $H(501)$	120.3
C(63)-C(68)	1.315(8)	C(51)- $C(50)$ - $H(501)$	120.3
C(63)-C(64)	1,404(7)	C(52)-C(51)-C(50)	117,7(7)
C(64)-C(65)	1,413(9)	C(52)-C(51)-C(56)	123,3(9)
C(64)-H(641)	0,9300	C(50)-C(51)-C(56)	119,1(9)
C(65)-C(66)	1,382(11)	C(51)-C(52)-C(53)	116,4(7)
C(65)-H(651)	0,9300	C(51)-C(52)-C(47)	121,2(7)
C(66)-C(67)	1,348(10)	C(53)-C(52)-C(47)	122,3(6)
C(66)-H(661)	0,9300	C(54)-C(53)-C(52)	121,1(7)
C(67)-C(68)	1,364(8)	C(54)-C(53)-H(531)	119,5
C(67)-H(671)	0,9300	C(52)-C(53)-H(531)	119,5
$C(00) - \Pi(001)$	1,363(8)	C(55) - C(54) - C(53) C(55) - C(54) - H(541)	120,7(9)
C(69)-C(70)	1,303(0)	C(53)-C(54)-H(541)	119,0
C(70)-C(71)	1 386(8)	C(54)-C(55)-C(56)	173 6(11)
C(70)- $H(701)$	0.9300	C(54)- $C(55)$ - $H(551)$	118 2
C(71)-C(72)	1.379(11)	C(56)-C(55)-H(551)	118.2
C(71)-H(711)	0,9300	C(55)-C(56)-C(51)	114.8(10)
C(72)-C(73)	1,315(10)	C(55)-C(56)-H(561)	122,6
C(72)-H(721)	0,9300	C(51)-C(56)-H(561)	122,6
C(73)-C(74)	1,392(7)	C(58)-C(57)-C(62)	118,3(6)
C(73)-H(731)	0,9300	C(58)-C(57)-C(45)	122,5(5)
C(74)-H(741)	0,9300	C(62)-C(57)-C(45)	119,0(5)
C(75)-C(76)	1,381(7)	C(57)-C(58)-C(59)	119,4(5)
C(75)-C(80)	1,386(8)	C(57)-C(58)-H(581)	120,3
C(76)-C(77)	1,408(9)	C(59)-C(58)-H(581)	120,3
$C(70) - \Pi(701)$	0,9300	C(60) - C(59) - C(56)	121,1(0)
C(77) - C(78)	0.9300	C(58)-C(59)-H(591)	119,5
C(78)-C(79)	1 362(9)	C(59)- $C(60)$ - $C(61)$	117 8(6)
C(78)-H(781)	0.9300	C(59)-C(60)-H(601)	121.1
C(79)-C(80)	1,384(7)	C(61)-C(60)-H(601)	121,1
C(79)-H(791)	0,9300	C(62)-C(61)-C(60)	121,2(5)
C(80)-H(801)	0,9300	C(62)-C(61)-H(611)	119,4
C(81)-C(82)	1,348(7)	C(60)-C(61)-H(611)	119,4
C(81)-C(86)	1,368(7)	C(61)-C(62)-C(57)	122,2(6)
C(82)-C(83)	1,382(7)	C(61)-C(62)-H(621)	118,9
C(82)-G(84)	1 382(8)	$C(57) - C(52) - \Pi(521)$ C(68) - C(63) - C(64)	115 0(6)
C(83)-H(831)	0.9300	C(68)-C(63)-C(44)	129 4(6)
C(84)-C(85)	1.344(8)	C(64)- $C(63)$ - $C(44)$	114.7(6)
C(84)-H(841)	0,9300	C(63)-C(64)-C(65)	120,9(7)
C(85)-C(86)	1,362(8)	C(63)-C(64)-H(641)	119,6
C(85)-H(851)	0,9300	C(65)-C(64)-H(641)	119,6
C(86)-H(861)	0,9300	C(66)-C(65)-C(64)	118,8(7)
C(87)-Cl(2)	1,7600	C(66)-C(65)-H(651)	120,6
C(87)-Cl(3)	1,7601	C(64)-C(65)-H(651)	120,6
C(87)-Cl(1)	1,7601	C(67)-C(66)-C(65)	119,2(9)
C(87)-H(87)	0,9800	C(67)-C(66)-H(661)	120,4
$C((1)^{-1}(0/A))$	1,5410	C(66) - C(67) - C(68)	110 8(8)
C(87A) - C(1A)	1 7600	C(66)- $C(67)$ - $H(671)$	120 1
C(87A)- $Cl(3A)$	1.7600	C(68)-C(67)-H(671)	120.1
C(87A)-H(87A)	0,9800	C(67)-C(68)-C(63)	125,3(7)
Cl(3A)-H(87)	1,7290	C(67)-C(68)-H(681)	117,3
C(88)-Cl(4)	1,7600	C(63)-C(68)-H(681)	117,3
C(88)-Cl(5)	1,7600	C(70)-C(69)-C(74)	119,8(5)
C(88)-Cl(6)	1,7600	C(70)-C(69)-C(44)	119,6(6)
C(88)-H(88)	0,9800	C(74)-C(69)-C(44)	120,5(5)
C(88)-H(88A)	1,8253	C(69)-C(70)-C(71)	118,1(7)
CI(4)-H(88A)	1,2083	L(69)-L(70)-H(701)	121,0

C(88A)-Cl(4A)	1,7600	C(71)-C(70)-H(701)	121,0
C(88A)-Cl(5A)	1,7600	C(70)-C(71)-C(72)	122,7(8)
C(88A)-Cl(6A)	1,7600	C(70)-C(71)-H(711)	118,6
C(88A)-H(88)	1,7479	C(72)-C(71)-H(711)	118,6
C(88A)-H(88A)	0,9800	C(73)-C(72)-C(71)	11/,8(6)
O(2) - SI(1) - O(1) O(2) - SI(1) - O(2)	132,38(18)	C(73)-C(72)-H(721)	121,1 121 1
$O(2)^{-5i}(1)^{-C}(32)$	110 5(2)	C(77)-C(72)-T(721)	121,1
O(2)-Si(1)-C(38)	91.4(2)	C(72)-C(73)-H(731)	118.9
O(1)-Si(1)-C(38)	93,3(3)	C(74)-C(73)-H(731)	118,9
C(32)-Si(1)-C(38)	102,8(3)	C(69)-C(74)-C(73)	119,4(6)
O(2)-Si(1)-N(1)	78,89(17)	C(69)-C(74)-H(741)	120,3
O(1)-Si(1)-N(1)	82,40(18)	C(73)-C(74)-H(741)	120,3
C(32)-Si(1)-N(1)	95,19(19)	C(76)-C(75)-C(80)	115,3(6)
C(38)-SI(1)-N(1) O(4)-SI(2)-O(3)	101,8(Z) 115 2(2)	C(70)-C(75)-S1(2) C(80)-C(75)-Si(2)	120,5(6)
O(4)-Si(2)-C(75)	126 3(3)	C(75)-C(76)-C(77)	127, 1(4)
O(3)-Si(2)-C(75)	110.3(2)	C(75)-C(76)-H(761)	118.8
O(4)-Si(2)-C(81)	97,3(2)	C(77)-C(76)-H(761)	118,8
O(3)-Si(2)-C(81)	98,6(3)	C(78)-C(77)-C(76)	118,4(8)
C(75)-Si(2)-C(81)	102,7(3)	C(78)-C(77)-H(771)	120,8
O(4)-Si(2)-N(2)	77,75(16)	C(76)-C(77)-H(771)	120,8
U(3)-SI(2)-N(2)	84,33(19) 70,0(2)	C(77) - C(78) - U(79)	121,6(8)
C(75)-51(2)-N(2) C(81)-Si(2)-N(2)	175 0(2)	C(77)-C(78)-H(781)	119,2
C(5)-O(1)-Si(1)	135.8(4)	C(78)- $C(79)$ - $C(80)$	117.7(8)
C(1)-O(2)-Si(1)	127,5(3)	C(78)-C(79)-H(791)	121,1
C(48)-O(3)-Si(2)	139,7(4)	C(80)-C(79)-H(791)	121,1
C(44)-O(4)-Si(2)	130,0(3)	C(79)-C(80)-C(75)	124,5(6)
C(2)-N(1)-C(3)	114,8(4)	C(79)-C(80)-H(801)	117,8
C(2) - N(1) - S(1)	106,5(3)	C(75)- $C(80)$ - $H(801)$	117,8
C(3)-N(1)-S(1)	115,7(3)	C(02)- $C(01)$ - $C(00)C(82)$ - $C(81)$ - $Si(2)$	125 7(6)
C(3)-N(1)-H(1)	106.4	C(86)-C(81)-Si(2)	122.0(6)
Si(1)-N(1)-H(1)	106,4	C(81)-C(82)-C(83)	126,9(9)
C(45)-N(2)-C(46)	115,2(4)	C(81)-C(82)-H(821)	116,6
C(45)-N(2)-Si(2)	102,5(3)	C(83)-C(82)-H(821)	116,6
C(46)-N(2)-Si(2)	116,0(3)	C(84)-C(83)-C(82)	117,9(9)
C(45)-N(2)-H(2)	107,6	C(84)-C(83)-H(831)	121,0
C(40)-N(2)-H(2) Si(2)-N(2)-H(2)	107,6	C(82)-C(83)-H(831)	121,0
$\Omega(2) - C(1) - C(26)$	107,0	C(85)-C(84)-H(841)	121 9
O(2) - C(1) - C(20)	109,2(4)	C(83)-C(84)-H(841)	121,9
C(26)-C(1)-C(20)	109,5(4)	C(84)-C(85)-C(86)	122,9(9)
O(2)-C(1)-C(2)	106,4(4)	C(84)-C(85)-H(851)	118,5
C(26)-C(1)-C(2)	113,4(4)	C(86)-C(85)-H(851)	118,5
C(20)-C(1)-C(2)	111,2(4) 112,1(4)	C(81)-C(86)-C(85)	123,1(9)
N(1)-C(2)-C(14) N(1)-C(2)-C(1)	102 8(4)	C(85)-C(86)-H(861)	118.4
C(14)-C(2)-C(1)	119.6(4)	Cl(2)-C(87)-Cl(3)	111.0
N(1)-C(2)-H(21)	106,9	Cl(2)-C(87)-Cl(1)	111,0
C(14)-C(2)-H(21)	106,9	Cl(3)-C(87)-Cl(1)	111,0
C(1)-C(2)-H(21)	106,9	Cl(2A)-C(87A)-Cl(1A)	111,0
C(4)-C(3)-N(1)	107,9(4)	Cl(2A)-C(87A)-Cl(3A)	111,0
V(4)-V(3)-H(31)	110,1	Cl(1A)-C(87A)-Cl(3A)	111,0
C(4)-C(3)-H(37)	110,1	C((2A)-C(87A)-H(87A)	107,9
N(1)-C(3)-H(32)	110,1	Cl(3A)-C(87A)-H(87A)	107,9
H(31)-C(3)-H(32)	108,4	C(87Á)-Cl(3A)-H(87)	43,Ź
C(5)-C(4)-C(9)	119,6(5)	Cl(4)-C(88)-Cl(5)	111,0
C(5)-C(4)-C(3)	120,2(5)	Cl(4)-C(88)-Cl(6)	111,0
C(4) - C(5) - C(3)	119,9(5) 125 5(5)	L(5)-L(88)-L(6)	111,0
C(4)-C(5)-C(1) C(4)-C(5)-C(6)	123,3(3)	CI(4A)-C(88A)-CI(5A)	111,0
O(1)-C(5)-C(6)	113.4(6)	Cl(5A)-C(88A)-Cl(6A)	111.0
C(7)-C(6)-C(5)	119,3(6)	Cl(4A)-C(88A)-H(88)	162,2
C(7)-C(6)-H(61)	120,4	Cl(5A)-C(88A)-H(88)	69, 7
C(5)-C(6)-H(61)	120,4	Cl(6A)-C(88A)-H(88)	54,9
C(6)-C(7)-C(8)	122,3(7)	Cl(4A)-C(88A)-H(88A)	107,9
C(b)-C(7)-H(71)	118,9 118 0		107,9
C(0)-C(7)-F(71) C(7)-C(8)-C(13)	122 1(6)	C((0A)-C(00A)-N(00A)	107,9

8. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, *Vol.* 3, Spektrum Akademischer Verlag, 2004.
- [2] R. Fleischer, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1998**.
- [3] R. Fleischer, M. Braun, Synlett 1998, 1441.
- [4] A. McKenzie, G. O. Willis, J. Chem. Soc. **1925**, 127, 283.
- [5] R. Fleischer, H. Wunderlich, M. Braun, Eur. J. Org. Chem. 1998, 1063.
- [6] M. F. Brown, B. R. Cook, T. E. Sloan, Inorg. Chem. 1975, 14.
- [7] G. J. Leigh, Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990, Vol. 1, Blackwell, **1990**.
- [8] M. Braun, W. Kotter, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 514.
- [9] M. Braun, R. Fleischer, M. A. Schneider, S. Lachenicht, Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 474
- [10] A. Hahn, *Dissertation*, Heirich-Heine-Universität Düsseldorf, **2001**.
- [11] M. Engelmann, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2002**.
- [12] M. Engelmann, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2007**.
- [13] M. Braun, A. Hahn, M. Engelmann, R. Fleischer, W. Frank, C. Kryschi, S. Haremza, K. Kürschner, R. Parker, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3405.
- [14] M. Engelmann, M. Braun, H.-G. Kuball, Liq. Cryst. 2007, 34, 73
- [15] S. Haremza, F. Prechtl, R. Parker, K. Kürschner, M. Braun, A. Hahn, R. Fleischer, Vol. Eur. Pat. 1213293, Chem. Abst., 137, 2002.
- [16] K. Hamakubo, S. Hama, S. Yagi, H. Nakazumi, T. Mizutani, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1454.
- [17] www.wikipedia.de.
- [18] F. Vögtle, Supramolekulare Chemie, Vol. 2. Auflage, Teubner, **1992**.
- [19] F. Reinitzer, Monatsh. Chem. 1888, 9, 421.
- [20] O. Lehmann, Z. Phys. Chem. 1889, 4, 462.
- [21] G. Friedel, Ann. Physique **1922**, 18, 273.
- [22] D. Vorländer, Z. Phys. Chem. **1923**, 105, 211.
- [23] G. H. Heilmeier, Appl. Phys. Lett. 1968, 13, 91.
- [24] J. I. Pankove, Topics in Applied Physics 40: Display Devices, Springer Verlag, 1980.
- [25] H. Falk, P. Laggner, Oesterr. Chem. Z. 1988, 89, 251.
- [26] J. S. Patel, Ann. Rev. Mater. Sci. 1993, 23, 269.
- [27] V. Vill, Adv. Mat. **1994**, 6, 527.
- [28] V. Vill, Landolt-Börnstein, New Series, Vol. IV/7a IV/7f, 1992 1995.
- [29] V. Vill, *LiqCryst Liquid Crystal Database*, LCI Publisher, **1999**.
- [30] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Handbook of Liquid Crystals, Vol. Vol 2A, Wiley-VCH, **1998**.
- [31] www.jofland.de/docs/lcd/lcd.php.
- [32] H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Steinkopff Darmstadt Springer Verlag, **1994**.
- [33] W. E. Woodmansee, Appl. Optics 1968, 7, 1721.
- [34] G. Solladié, R. G. Zimmermann, Angew. Chem. Int. Ed. 1984, 23, 348.

- [35] A. D. Buckingham, G. P. Ceasar, M. B. Dunn, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 540.
- [36] H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, Chem. Phys. Lett. 1970, 6, 5.
- [37] H. Shitara, M. Aruga, E. Odagiri, K. Taniguchi, M. Yasutake, T. Hirose, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2007, 80, 589.
- [38] K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, I. Higuchi, H. Shirakawa, Synth. Metals 1999, 102, 1406.
- [39] K. Akagi, S. Guo, T. Mori, M. Goh, G. Piao, M. Kyotani, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 14647.
- [40] R. Holzwarth, R. Bartsch, Z. Cherkaoui, G. Solladié, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3931.
- [41] H. G. Kuball, B. Weiß, A. K. Beck, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2507.
- [42] A. F. Drake, G. Gotarelli, G. P. Spada, Chem. Phys. Lett 1984, 110, 630.
- [43] Y. Matsuoka, H. Sato, A. Yamagishi, K. Okamoto, N. Hoshino, *Chem. Materials* 2005, 17, 4910.
- [44] Y. Furuno, H. Sato, J. Yoshida, N. Hoshino, Y. Fukuda, A. Yamagishi, J. Phys. Chem. B 2007, 111, 521.
- [45] H. Sato, A. Yamagishi, Int. J. Molecular Sciences 2009, 10, 4559.
- [46] G. Piao, K. Akagi, H. Shirakawa, Synthetic Metals 1999, 101, 92.
- [47] S. Pieraccini, A. Ferrarini, G. P. Spada, Chirality 2008, 20, 749
- [48] R. Memmer, H. G. Kuball, A. Schönhofer, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 749.
- [49] S. Haremza, www.colour-europe.de/pf_812_pigmente_haremza.htm 1999.
- [50] A. C. Neville, S. Caveney, *Biol. Rev.* **1969**, *44*, 531.
- [51] C. Mock-Knoblauch, O. S. Enger, U. D. Schalkowsky, SID Symposium Digest of Technical Papers 2006, 37, 1673.
- [52] M. Paul, *Dissertation*, Universität Hamburg, 2000.
- [53] G. Gottarelli, B. Samori, C. Fuganti, P. Grasselli, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 471.
- [54] F. Grandjean, C. R. Acac. Sci. **1921**, *172*, 71.
- [55] R. Cano, Bull. Soc. Fr. Mineral. **1968**, 91, 20.
- [56] H. Höpfl, J. Organomet. Chem. **1999**, 581, 129.
- [57] N. A. Petasis, in *Multicomponent Reactions* (Eds.: J. Zhu, H. Bienayme), Wiley-VCH, **2005**, p. 199.
- [58] A. Doemling, in Org. Chem. Highlights, www.organic-chemistry.org/ Highlights/2005/05June.shtm, **2005**.
- [59] R. Csuk, H. Honig, C. Romanin, Monatshefte Chemie 1982, 113, 1025.
- [60] M. R. Barbachyn, C. R. Johnson, D. Valentine, F. A. Davis, R. H. Jenkins, C. A. Maryanoff, B. E. Maryanoff, in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 4 (Eds.: J. D. Morrison, J. W. Scott), Academic Press, **1984**.
- [61] E. Vedejs, R. W. Chapman, S. Lin, M. Müller, D. R. Powell, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 3047.
- [62] C. S. Shiner, C. M. Garner, R. C. Haltiwanger, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 7167.
- [63] H. I. Beltran, L. S. Zamudio-Rivera, T. Mancilla, R. Santillan, N. Farfan, J. Organomet. Chem. 2002, 657, 194.
- [64] H. I. Beltran, S. J. Alas, R. Santillan, N. Farfan, Can. J. Chem. 2002, 80, 801.

- [65] D. J. Owen, D. VanDerveer, G. B. Schuster, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 1705.
- [66] S. Toyota, T. Hakamata, N. Nitta, F. Ito, Chem. Lett. 2004, 33, 206.
- [67] S. Toyota, F. Ito, N. Nitta, T. Hakamata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2004, 77, 2081.
- [68] S. Toyota, F. Ito, T. Yamamoto, H. Akashi, T. Iwanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 796.
- [69] T. Imamoto, H. Morishita, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6329.
- [70] L. Charoy, A. Valleix, L. Toupet, T. Le Gall, P. P. van Chuong, C. Mioskowski, *Chem. Commun.* **2000**, 2275.
- [71] S. Jones, C. Smanmoo, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1585.
- [72] C. O. Kappe, A. Stadler, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, **2005**.
- [73] G. A. Kraus, H. T. Guo, Org. Lett. 2008, 10, 3061.
- [74] E. Van Hende, G. Verniest, R. Surmont, N. De Kimpe, Org. Lett. 2007, 9, 2935.
- [75] S. Allenmark, J. Gawronski, *Chirality* **2008**, *20*, 606.
- [76] R. Ahlrichs, M. Bähr, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, H. Korn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattanek, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, O. Treutler, M. v. Arnim, F. Weigend, P. Weis, H. Weiss, TURBOMOLE (Vers. 5.8), Universität Karlsruhe, 2006, http://www.turbomole.com.
- [77] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865.
- [78] S. Grimme, J. Comput. Chem. 2006, 27, 1787.
- [79] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 1992, 97, 2571.
- [80] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Wachsmann, E. Weber, A. Sobanski, F. Vogtle, S. Grimme, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 1717.
- [81] C. Diedrich, S. Grimme, J. Phys. Chem. A 2003, 107, 2524.
- [82] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 1993, 98, 1372.
- [83] G. Bringmann, T. A. M. Gulder, M. Reichert, T. Gulder, Chirality 2008, 20, 628.
- [84] G. Bringmann, S. Busemann, in Natural Product Analysis (Eds.: P. Schreier, M. Herderich, H.-U. Humpf, W. Schwab), Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1998, p. 195.
- [85] T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 2 ed., Harper & Row, **1981**.
- [86] L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 96.
- [87] M. Braun, Angew. Chem. Int. Ed. 1996, 35, 519.
- [88] G. Helmchen, in Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl), Vol. E 21a (Eds.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, 1995, p. 1.
- [89] H. G. Kuball, H. Bruning, *Chirality* **1997**, *9*, 407.
- [90] W. J. Goossens, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1971, 12, 237.
- [91] G. Gottarelli, G. P. Spada, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985, 123, 377.
- [92] Y. K. Yarovoy, M. M. Labes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995, 270, 101.
- [93] A. Ferrarini, G. J. Moro, P. L. Nordio, *Phys. Rev. (E)* **1996**, *53*, 681.
- [94] C. Bahr, H.-S. Kitzerow, *Chirality in Liquid Crystals*, Springer, 2001.

- [95] G. Celebre, G. De Luca, M. Maiorino, F. Iemma, A. Ferrarini, S. Pieraccini,
 G. P. Spada, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 11736.
- [96] D. J. Aschaffenburg, R. S. Moog, J. Phys. Chem. B 2009, 113, 12736.
- [97] V. Terrasson, D. Prim, J. Marrot, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 2739.
- [98] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 101, de Gruyter, **1995**.
- [99] L. H. Sommer, Stereochemistry, Mechanism and Silicon, Mc Graw-Hill, 1965.
- [100] L. H. Sommer, Intra-Science Chem. Rep. 1973, 7, 1.
- [101] M. Oestreich, Synlett 2007, 1629.
- [102] U. Böhme, S. Wiesner, B. Günther, Inorg. Chem. Comm. 2006, 9, 806.
- [103] J. Wagler, U. Böhme, G. Roewer, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 1732.
- [104] M. Oestreich, *Chemistry* **2006**, *12*, 30.
- [105] A. v. Zelewsky, Stereochemistry of Coordination Compounds, Vol. 1, John Wiley & Sons, **1996**.
- [106] H. Brunner, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 1195.
- [107] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, 2003.
- [108] N. Elfers, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, 2010.
- [109] S. Superchi, M. I. Donnoli, G. Proni, G. P. Spada, C. Rosini, J. Org. Chem. 1999, 64, 4762.
- [110] T. Hoffmann, *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **1992**.
- [111] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 5551.
- [112] M. Braun, M. Sigloch, J. Cremer, Lett. Org. Chem. 2008, 5, 244.
- [113] M. Braun, M. Sigloch, J. Cremer, Advanced Synthesis & Catalysis 2007, 349, 337.
- [114] K. Sondenheimer, *Bachelorarbeit*, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, **2009**.
- [115] D. S. Lee, Chirality 2007, 19, 148.
- [116] L. Wang, C. S. Day, M. W. Wright, M. E. Welker, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, 5.
- [117] H. Goto, K. Akagi, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 4322.
- [118] M. Devant, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1985**.
- [119] M. Braun, S. Schlecht, M. Engelmann, W. Frank, S. Grimme, Eur. J. Org. Chem. 2008, 5221.
- [120] S. Schlecht, M. Braun, W. Frank, Eur. J. Org. Chem. 2010, 19, 3721.
- [121] www.ccdc.cam.ac.uk.