

Neuartige chirale Dopanden für nematische Flüssigkristalle

Inaugural-Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Marco Engelmann

aus Hagen (Westfalen)

November 2006

Aus dem Institut für Organische Chemie 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: Prof. Dr. M. Braun
Koreferent: Prof. Dr. J. Pietruszka

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2006

Teile dieser Dissertation wurden veröffentlicht:

M. Braun*, A. Hahn, M. Engelmann, R. Fleischer, W. Frank, C. Kryschi, S. Haremza, K. Kürschner, R. Parker,

“Bis-Chelated Imine-Alkoxytitanium Complexes: Novel Chiral Dopants with High Helical Twisting Power in Liquid Crystals“,

Chem. Eur. J. **2005**, *11*, 3405-3412.

M. Engelmann, M. Braun*, H.-G. Kuball,

“Helical Twisting Power of Chiral Titanium Complexes in Nematic Compounds“,

Liq. Cryst., im Druck.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. Braun danke ich sehr herzlich für die interessante Aufgabenstellung, sowie für die aktive Betreuung meiner Arbeit durch seine wertvollen Anregungen und stete Diskussionsbereitschaft.

Der Gründerstiftung zur Förderung von Forschung und wissenschaftlichem Nachwuchs an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Düsseldorf Entrepreneurs Foundation) danke ich für die Gewährung eines Stipendiums in dem Zeitraum von Februar 2003 bis Juli 2005 und der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes in dem Zeitraum von August 2005 bis November 2006.

*Meiner Frau Sabine und meinen Eltern,
die immer zu mir gehalten haben,
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet*

Inhaltsverzeichnis

I.	EINLEITUNG	1
I.1	Chiralität	1
I.2	Geschichte und Eigenschaften der Flüssigkristalle	2
I.3	Der Flüssigkristall im Alltag	6
I.4	Problemstellung	9
II.	HAUPTTEIL	11
II.1	Theoretische Grundlagen	11
II.1.1	Induziert cholesterische Phasen durch Zusätze chiraler Dotierstoffe	11
II.1.2	Bestimmung der Ganghöhe cholesterischer Phasen nach der Grandjean-Cano-Methode	17
II.2	Synthesen	22
II.2.1	Darstellung der regioisomeren Ethanolamine 1 und 2	22
II.2.1.1	Darstellung des (<i>R</i>)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanols (R)- 1	22
II.2.1.2	Darstellung des (<i>1R</i>)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanols (R)- 2	23
II.2.2	Darstellung von Salicylaldehyden über Suzuki-Reaktionen mit Boronsäuren	28
II.2.3	Kondensationsreaktion der regioisomeren Aminoalkohole 1 und 2 mit Salicylaldehyden zu homochiralen, tridentalen Iminliganden	34
II.2.3.1	Darstellung der Iminliganden basierend auf (R)- 1	35
II.2.3.2	Darstellung der Iminliganden basierend auf 2	36
II.2.4	Darstellung der Titan(IV)-Bisligandenkomplexe als chirale Dopanden	38
II.2.4.1	Darstellung der Titankomplexe basierend auf 36a-j und (<i>S</i>)- 37a	38
II.2.4.2	Darstellung des Titankomplexes 41 mit derivatisierter Aminoalkoholkomponente	44
II.2.5	Darstellung chiraler Borverbindungen	46
II.2.5.1	Darstellung von Borverbindungen basierend auf chiralen Iminen	46
II.2.5.2	Darstellung der Borverbindung 46 basierend auf dem achiralen Imin 45	51
II.2.6	Darstellung farbloser Dopanden	53
II.2.6.1	Darstellungsversuch eines farblosen Titankomplexes durch Reduktion mit LAH	54
II.2.6.2	Darstellungsversuch eines farblosen Komplexes über einen farblosen Liganden	55
II.2.6.3	Darstellungsversuche einer farblosen Borverbindung durch Hydrierung	57
II.2.6.4	Darstellungsversuch einer farblosen Borverbindung durch Reduktion mit LAH	58
II.2.6.5	Darstellung einer farblosen Borverbindung durch die Umsetzung von 53 mit der Boronsäure 34c	59
II.3	Messung und Diskussion der HTP-Werte	60

III. ZUSAMMENFASSUNG.....	68
IV. EXPERIMENTELLER TEIL	79
IV.1 Danksagung	79
IV.2 Lösungsmittel und Reagenzien	80
IV.3 Geräte und Messapparaturen.....	83
IV.4 Hinweise zum Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre ³⁰	85
IV.5 Erzeugung und Verwendung von Kältebädern ³⁰	87
IV.6 Versuchsdurchführungen	88
IV.6.1 Synthese des (2 <i>R</i>)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (R)-1.....	88
IV.6.2 Synthese des (1 <i>R</i>)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanol (R)-2.....	89
IV.6.2.1 (2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)- und (2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-4,4,5-Triphenyl-1,3,2-dioxathiolan-2-oxid <i>trans</i> -/ <i>cis</i> - 9	89
IV.6.2.2 (5 <i>R</i>)-2-Methyl-4,4,5-triphenyl-4,5-dihydro-oxazol (R)- 10	91
IV.6.2.3 (1 <i>R</i>)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanol (R)-2	92
IV.6.3 A.A.V. zur Darstellung der Salicylaldehyde 35a-i via Suzuki-Kupplung.....	93
IV.6.3.1 4-Hydroxy-biphenyl-3-carbaldehyd 35a	94
IV.6.3.2 2-Hydroxy-5-(4-phenoxyphenyl)benzaldehyd 35b	94
IV.6.3.3 5-(4-Chlorphenyl)-2-hydroxybenzaldehyd 35c	95
IV.6.3.4 2-Hydroxy-5-(4-propoxyphenyl)benzaldehyd 35d	97
IV.6.3.5 5-(4-Ethoxyphenyl)-2-hydroxybenzaldehyd 35e	97
IV.6.3.6 5-Biphenyl-2-hydroxybenzaldehyd 35f	98
IV.6.3.7 2-Hydroxy-5-(4-methylthiophenyl)benzaldehyd 35g	99
IV.6.3.8 2-Hydroxy-5-(2'-thiophen)benzaldehyd 35h	100
IV.6.3.9 2-Hydroxy-5-(3-trifluormethylphenyl)benzaldehyd 35i	102
IV.6.4 A.A.V. zur Darstellung der Iminliganden 36a-j durch Kondensation von Salicylaldehyden mit dem Aminoalkohol (R)-1	103
IV.6.4.1 (1 <i>R</i>)-2-[[2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl}-4-phenyl-phenol 36a	104
IV.6.4.2 (1 <i>R</i>)-2-[[2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl}-4-(4-phenoxyphenyl)phenol 36b	104
IV.6.4.3 (1 <i>R</i>)-4-(4-Chlorphenyl)-2-[[2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl}phenol 36c	105
IV.6.4.4 (1 <i>R</i>)-2-[[2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl}-4-(4-propoxyphenyl)phenol 36d	107
IV.6.4.5 (1 <i>R</i>)-4-(4-Ethoxyphenyl)-2-[[2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl}phenol 36e	108
IV.6.4.6 (1 <i>R</i>)-4-Biphenyl-2-[[2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl}phenol 36f	109
IV.6.4.7 (1 <i>R</i>)-2-[[2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl}-4-(4-methylthiophenyl)-phenol 36g	110
IV.6.4.8 (1 <i>R</i>)-2-[[2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl}-4-(2'-thiophen)phenol 36h	111
IV.6.4.9 (1 <i>R</i>)-2-[[2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl}-4-(3-trifluormethylphenyl)-phenol 36i	112

IV.6.4.10	(1 <i>R</i>)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-{{(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-phenol 36j	114
IV.6.5	A.A.V. zur Darstellung der Iminliganden (<i>R</i>)- und (<i>S</i>)- 37a sowie (<i>R</i>)- 37b durch Kondensation der Salicylaldehyde 35j und 35k mit den Aminoalkoholen (<i>R</i>)- und (<i>S</i>)- 2	115
IV.6.5.1	(2 <i>S</i>)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-{{(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]methyl}-phenol (<i>S</i>)- 37a	116
IV.6.5.2	(2 <i>R</i>)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-{{(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]methyl}-phenol (<i>R</i>)- 37a	117
IV.6.5.3	(2 <i>R</i>)-1-{{(2-Hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]methyl}-2-naphthol (<i>R</i>)- 37b	118
IV.6.6	A.A.V. zur Darstellung der Titan-Bisliganden-Komplexe 38a-k	118
IV.6.6.1	[OC-6-22`-(A,1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)]-Bis-2-{{(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-phenylphenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 38a	119
IV.6.6.2	[OC-6-22`-(A,1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)]-Bis-2-{{(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(4-phenoxyphenyl)phenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 38b	120
IV.6.6.3	[OC-6-22`-(A,1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)]-Bis-4-(4-chlorphenyl)-2-{{(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 38c	122
IV.6.6.4	[OC-6-22`-(A,1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)]-Bis-2-{{(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(4-propoxyphenyl)phenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 38d	123
IV.6.6.5	[OC-6-22`-(A,1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)]-Bis-4-(4-ethoxyphenyl)-2-{{(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 38e	124
IV.6.6.6	[OC-6-22`-(A,1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)]-Bis-4-biphenyl-2-{{(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 38f	126
IV.6.6.7	[OC-6-22`-(A,1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)]-Bis-2-{{(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(4-methylthiophenyl)phenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 38g	127
IV.6.6.8	[OC-6-22`-(A,1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)]-Bis-2-{{(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(2`-thiophen)phenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 38h	128
IV.6.6.9	[OC-6-22`-(A,1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)]-Bis-2-{{(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(3-trifluormethylphenyl)phenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 38i	129
IV.6.6.10	[OC-6-22`-(A,1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)]-Bis-2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)-6-{{(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 38j	131
IV.6.6.11	[OC-6-(2 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)]-Bis-2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)-6-{{(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 38k	132
IV.6.7	Synthese des aminoalkoholderivatisierten Titankomplexes 41	133
IV.6.7.1	(1 <i>R</i>)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-{{(2,2-diphenyl-2-hydroxy-1-(4-trifluormethansulfonylphenyl)ethyl)imino]methyl}phenol (<i>R</i>)- 40	133
IV.6.7.2	[OC-6-22`-(A,1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)]-Bis-2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)-6-{{(2,2-diphenyl-2-hydroxy-1-(4-trifluormethansulfonylphenyl)ethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O} titan(IV) 41	134
IV.6.8	A.A.V. zur Darstellung der chiralen Borverbindungen 42a-f	136
IV.6.8.1	(<i>R,E</i>)-9,11-Di- <i>tert.</i> -butyl-2,4,5,5-tetraphenyl-4,5-dihydrobenzo[<i>h</i>][1,3,6,2]-dioxazaboronin 42a	136

IV.6.8.2	(<i>R,E</i>)-9,11-Di- <i>tert.</i> -butyl-2-(4-ethoxyphenyl)-4,5,5-triphenyl-4,5-dihydrobenzo[<i>h</i>][1,3,6,2]-dioxaboronin 42b	137
IV.6.8.3	(<i>R,E</i>)-9,11-Di- <i>tert.</i> -butyl-2-(4-chlorphenyl)-4,5,5-triphenyl-4,5-dihydrobenzo[<i>h</i>][1,3,6,2]-dioxaboronin 42c	139
IV.6.8.4	(<i>R,E</i>)-9,11-Di- <i>tert.</i> -butyl-2-((<i>E</i>)-oct-1-enyl)-4,5,5-triphenyl-4,5-dihydrobenzo[<i>h</i>][1,3,6,2]-dioxaboronin 42d	140
IV.6.8.5	(<i>R,E</i>)-6-(4-Chlorphenyl)-3,3,4-triphenyl-3,4-dihydronaphtho[1,2- <i>h</i>][1,3,6,2]-dioxaboronin 42e	142
IV.6.8.6	(<i>R,E</i>)-6-(4-Ethoxyphenyl)-3,3,4-triphenyl-3,4-dihydronaphtho[1,2- <i>h</i>][1,3,6,2]-dioxaboronin 42f	143
IV.6.9	Synthese der Borverbindung 46 mit dem achiralen Iminliganden 45	144
IV.6.9.1	2-Amino-2,2-diphenylethanol (Diphenylglycinol) 44	144
IV.6.9.2	2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-{{(2-hydroxy-1,1-diphenylethyl)imino}methyl}phenol 45	145
IV.6.9.3	(<i>E</i>)-4-(9,11-Di- <i>tert.</i> -butyl-5,5-diphenyl-4,5-dihydrobenzo[<i>h</i>][1,3,6,2]dioxaboronin-2-yl)-benzaldehyd 46	146
IV.6.10	Synthese farbloser Dopanden	148
IV.6.10.1	Syntheseversuch von [OC-6-(2 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)]-Bis- {2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)-6-{{(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)amino}methyl}phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) 47	148
IV.6.10.2	(1 <i>R</i>)-(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)-2-hydroxybenzoat (R)- 49	149
IV.6.10.3	Versuch der Komplexierung von (R)- 49 mit Ti(O <i>i</i> Pr) ₄ zum Bisligandenkomplex 50	150
IV.6.10.4	Erster Syntheseversuch von (<i>R</i>)-9,11-Di- <i>tert.</i> -butyl-2,4,5,5-tetraphenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[<i>h</i>][1,3,6,2]dioxaboronin 52	150
IV.6.10.5	Zweiter Syntheseversuch von (<i>R</i>)-9,11-Di- <i>tert.</i> -butyl-2,4,5,5-tetraphenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[<i>h</i>][1,3,6,2]dioxaboronin 52	151
IV.6.10.6	(2 <i>R</i>)-2,4-Di- <i>tert.</i> -butyl-6-{{(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)amino}methyl}phenol 53	151
IV.6.10.7	(<i>R</i>)-9,11-Di- <i>tert.</i> -butyl-2-(4-chlorphenyl)-4,5,5-triphenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[<i>h</i>]-[1,3,6,2]dioxaboronin 54	152
IV.7	Untersuchung von 46 mittels chiraler HPLC	154
IV.8	Mesung der HTP-Werte in ZLI-1695	155
V.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	156
VI.	LITERATURVERZEICHNIS	158
VII.	SPEKTRENANHANG	162
VIII.	DATEN ZUR RÖNTGENSTRUKTURANALYSE	178

I. Einleitung

I.1 Chiralität

Objekte werden allgemein als chiral (Etymologie: *griech.* cheir = Hand) bezeichnet, wenn sie mit ihrem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können. Bereits im Jahr 1884 wurde der Begriff Chiralität von Lord Kelvin¹ geprägt („I call any geometrical figure or group of points `chiral`, and say it has `chirality`, if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought into coincidence with itself.“). Als anschauliches und alltägliches Beispiel sollen hier die linke und die rechte Hand dienen, die sich nicht derart zur Deckung bringen lassen, dass beide Handrücken oder Handflächen in die gleiche Richtung zeigen. Solche Objekte oder auch chemische Verbindungen enthalten keine Drehspiegelachse. Die zueinander spiegelbildlichen Moleküle, die sogenannten Enantiomere (Etymologie: *griech.* enantion = Gegenteil), besitzen gegenüber achiralen Reaktanden die gleichen chemischen Eigenschaften. Auch die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht wird beim Durchqueren der jeweiligen Lösungen der beiden Enantiomere um den gleichen Betrag gedreht. Die spezifischen Drehwerte unterscheiden sich lediglich in ihrem Vorzeichen. Allerdings können deutliche Unterschiede im Hinblick auf die Wechselwirkung der Enantiomere mit ebenfalls chiralen Molekülen auftreten. Diese Wechselwirkung wird als Diastereomerenwechselwirkung bezeichnet. Daher ist es in der Herstellung von Arzneistoffen besonders wichtig zu wissen, um welches Enantiomer es sich handelt, da die physiologischen Wirkungsweisen vollkommen unterschiedlich sein können. Anfang der sechziger Jahre wurde der Wirkstoff von Contergan[®], das Thalidomid, in racemischer Form als Sedativum eingesetzt, wobei das (*S*)-(-)-Enantiomer Missbildungen an den Extremitäten von Embryos verursachte². Möchte man nur ein Enantiomer zu einem bestimmten Zweck erhalten, so müssen aufwendige Verfahren zur Enantiomerentrennung durchgeführt werden. Weitaus elegantere Methoden stellen die „ex-chiral-pool-Synthese“³ und die asymmetrische Synthese dar⁴. Bei der „ex-chiral-pool-Synthese“ werden optisch aktive Naturstoffe verwendet, deren Stereozentren übernommen werden und dadurch die jeweiligen Konfigurationen in den Zielmolekülen erhalten bleiben. In der asymmetrischen Synthese werden chirale, nicht-racemische Substanzen aus achiralen Verbindungen unter intermediärer Verwendung von chiralen, nicht-racemischen Materialien aber ohne Trennprozesse erzeugt. Diese Materialien können z.B. das Lösungsmittel, ein Reaktand oder ein Katalysator sein. So können u.a. enantioselektive Additionen von Diethylzink an Aldehyde⁵ durch chirale Titankomplexe und

asymmetrische Hydrierungen von Doppelbindungen mit chiralen Rhodiumverbindungen⁶ katalysiert werden. In beiden Reaktionen werden chirale Liganden verwendet. Durch die Wechselwirkung des Substrats mit dem Katalysator werden zwei Übergangszustände durchlaufen, die Diastereomere unterschiedlicher Energie darstellen, so dass auch die Aktivierungsenergien, die zu den jeweiligen Produkten führen, unterschiedlich hoch sind. Das Produktverhältnis (Enantiomerenverhältnis) ist somit von der Differenz der Aktivierungsenergien abhängig.

Einen weiteren Bereich, in dem chirale Substanzen besondere Effekte erzielen, findet man in der flüssigkristallinen Phase. Durch den Zusatz geringer Mengen einer optisch aktiven Verbindung können achirale nematische Flüssigkristalle in helical-chirale cholesterische Flüssigkristalle umgewandelt werden⁷ (s. Kapitel II.1.1). Diese sogenannte chirale Induktion wird in verschiedenen Flüssigkristalldisplays (liquid crystal display = LCD) angewendet. Der genaue Ablauf der Chiralitätsübertragung auf die flüssigkristalline Phase zur Ausbildung der chiralen Überstruktur ist bis heute nicht aufgeklärt. Da die chirale Induktion zur Ausbildung cholesterischer Phasen ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit ist, soll nachstehend ein kurzer Überblick der Geschichte, dem Aufbau und den Eigenschaften der drei wichtigsten flüssigkristallinen Phasen, sowie über die Applikationen von Flüssigkristallen und den Methoden zur Charakterisierung cholesterischer Phasen gegeben werden.

I.2 Geschichte und Eigenschaften der Flüssigkristalle

Die Entdeckung des sogenannten cholesterischen Flüssigkristalls ist auf den österreichischen Botaniker F. Reinitzer zurückzuführen. 1888 fand er am Beispiel von Cholesterylbenzoat heraus, dass es Verbindungen gibt, die scheinbar zwei Schmelzpunkte besitzen. Er machte außergewöhnliche Entdeckungen im Hinblick auf das Phasenverhalten sowie der Farbveränderung in Abhängigkeit von der Temperatur. Durch Aufschmelzen ging die Verbindung bei einer Temperatur von 145 °C vom kristallinen Zustand in eine milchig-trübe Flüssigkeit über, welche erst bei 179 °C klar wurde⁸. In einem Brief an O. Lehmann⁹ berichtete Reinitzer detailliert von seinen Beobachtungen. Lehmann führte weitere Nachforschungen zu diesem Thema durch und war der Meinung, dass es sich im Temperaturbereich von 145 °C bis 179 °C um eine Art fließende Kristalle handeln muss¹⁰. Mittlerweile werden Verbindungen mit einem solchen Verhalten als Flüssigkristalle bezeichnet¹¹.

Die flüssigkristalline Phase besitzt eine einzigartige Stellung zwischen der echten Flüssigkeit und dem echten Festkörper. Sie fließt wie Öl, obwohl zugleich eine gewisse Molekülanordnung zu verzeichnen ist. Die Ordnung der Moleküle ist dabei kleiner als in Festkörpern aber dennoch größer als die in Flüssigkeiten¹². Die Molekülgestalt kann einerseits scheiben- oder plattenförmig, d.h. discotisch, andererseits aber auch stäbchenförmig, sprich calamitisch sein. Flüssigkristalle werden darüber hinaus noch in zweiphasige, lyotrope und in einphasige, thermotrope Systeme unterschieden. Lyotrope Flüssigkristalle werden durch das Einwirken von polaren Lösungsmitteln auf amphiphile Verbindungen, wie beispielsweise bestimmte Polypeptide und Tenside erhalten. Die meisten dieser Substanzen erzeugen mit dem Lösungsmittel (z.B. Wasser) einen Zustand mit flüssigkristallinen Eigenschaften. Bei einem Überschuss an Lösungsmittel wird dann oft aus dem lyotropen System eine echte Lösung erhalten. Die thermotropen Systeme können dagegen erhalten werden, wenn man die Kristalle über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt. Ihre Eigenschaften liegen zwischen denen des flüssigen und denen des festen Zustandes und liefern damit zum einen die Beweglichkeit einer isotropen Flüssigkeit und zum anderen die optische Anisotropie eines Kristalls.

Der flüssigkristalline Zustand wird entsprechend der auftretenden Ordnungszustände der Moleküle in verschiedene Phasen unterteilt. Im Wesentlichen differenziert man zwischen drei grundlegenden Phasen. Nach einem Vorschlag von Friedel¹³ werden diese als nematische, smektische und cholesterische Phasen bezeichnet und können sowohl von dem discotischen als auch dem calamitischen Molekültyp gebildet werden.

In Bezug auf die Molekülordnung ist die nematische Phase (Abbildung 1) wohl die einfachste Phase. Beim Schmelzen von Kristallen solcher achiraler Substanzen, die flüssigkristalline Phasen erzeugen können, wird oft zuerst ein Phasenübergang zu einer der smektischen Phasen und beim weiteren Erhitzen zur nematischen Phase beobachtet. Erfolgt eine weitere Temperaturerhöhung, so resultiert der Übergang zur isotrop flüssigen Phase. Die isotrop flüssige Phase zeigt keinerlei Fernordnung, während die nematische Phase eine eindimensionale Ordnung besitzt. Die Moleküle sind über größere Bereiche im Hinblick auf ihre Längsachsen parallel ausgerichtet. Die Symmetrieachse des Flüssigkristalls bezeichnet man als Direktor, während der „lokale“ Direktor der Vektor ist, der die bevorzugte Orientierung der Moleküle in der Umgebung eines beliebigen Punktes repräsentiert. Bereiche in denen keine sprunghaften Änderungen des lokalen Direktors auftreten, nennt man Domänen. Infolge der Anisotropie besitzen Domänen orthogonal und parallel zur optischen

Achse jeweils unterschiedliche Brechungsindices. Brechungsindexsprünge treten an solchen Stellen auf, wo sich unterschiedlich orientierte Domänen berühren. Sie sind für das milchig-trübe Aussehen der nematischen Phase verantwortlich.

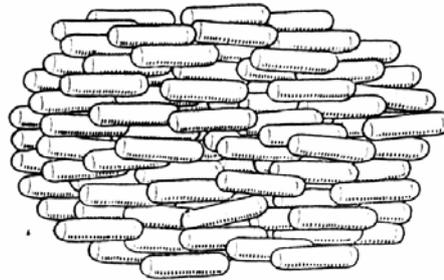


Abbildung 1: Schematische Darstellung der nematischen Phase

In der smektischen Phase (Abbildung 2) liegt ein zweidimensionaler Ordnungsgrad vor. Auch hier sind die Moleküle entsprechend ihrer Längsachsen immer parallel zueinander angeordnet. Jedoch sind im Gegensatz zur nematischen Phase Moleküllagen bzw. -schichten vorhanden, in denen die Moleküle geordnet oder zufällig auftreten können. Damit ist die Molekülordnung größer als in der nematischen Phase und die Viskosität nimmt ebenfalls zu. Die smektische Phase stellt eine hochviskose trübe Flüssigkeit dar. Durch die unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten der Teilchen innerhalb einer Schicht (verdrillte oder gekippte Anordnungen), sind entsprechend viele smektische Unterphasen bekannt. Die wichtigsten Vertreter sind die S_A - bzw. S_C -Phase und in Abbildung 2 dargestellt. Bei der S_A -Phase erkennt man deutlich, dass die Längsachsen der Moleküle in allen Lagen stets vertikal positioniert sind. In der S_C -Phase dagegen liegen die Molekülachsen in einer Lage gekippt jedoch ebenfalls parallel vor. Die S_C -Phase ist wegen ihrer ferroelektrischen Eigenschaften wirtschaftlich gesehen einer der wichtigsten Vertreter der smektischen Phasen. Sie besitzt ein permanentes makroskopisches Dipolmoment, wobei die Ferroelektrizität durch die parallele Anordnung der Dipole erzeugt wird. Nach Anlegen eines Feldes findet eine schnellere Reorientierung der Polarisation statt, was für die Applikation derartiger Verbindungen in LC-Displays mit schnellen Schaltzeiten von großer Bedeutung ist.

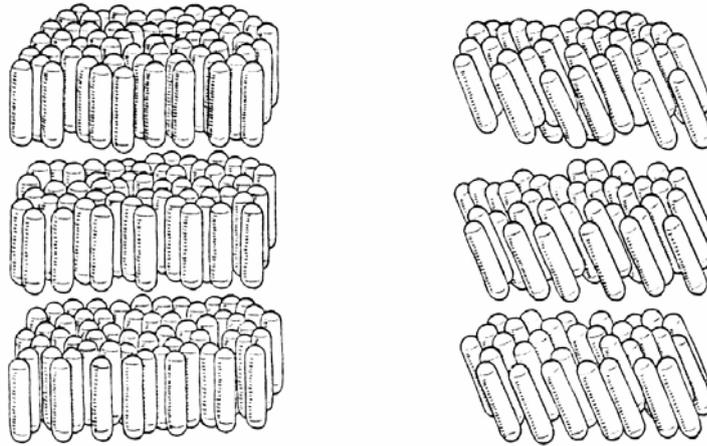


Abbildung 2: Schematische Darstellung der smektischen Phase (S_A und S_C)

Die cholesterische Phase (Abbildung 3) zeichnet sich durch eine helixartige Struktur aus. In einem Modell von de Vries¹⁴ wird die enge Beziehung zwischen der nematischen und der cholesterischen Phase beschrieben. Danach setzt sich die cholesterische Phase aus quasinematischen Schichten zusammen, in denen zwar jeweils die Moleküle - analog zur nematischen Phase - parallel ausgerichtet, die einzelnen Schichten jedoch um einen konstanten Winkel gegeneinander verdreht sind. Es liegt also eine lokale nematische Ordnung vor, wobei aber die Einheitsvektoren der Moleküle nicht fixiert sind, sondern um eine Achse senkrecht zu sich selbst rotieren¹². Der Verlauf dieser lokalen Direktoren bildet somit die Helixstruktur, wenn man beachtet, dass die einzelnen Schichten nicht wirklich existieren. Zur richtigen Beschreibung der tatsächlichen kontinuierlichen Torsion des Flüssigkristalls entlang der optischen Achse, muss der Grenzfall unendlich dünner Schichten angenommen werden. Die cholesterische Phase zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass ihre Moleküle optisch aktiv und damit alle cholesterischen Phasen chiral sind. Um die Verwandtschaft zur nematischen Phase hervorzuheben, wird häufig auch die Bezeichnung „chiral nematisch“ anstelle von cholesterisch verwendet. Werden cholesterische Phasen entgegengesetzten Schraubungssinns miteinander vermischt, so kann es bei einer bestimmten Temperatur zu einer gegenseitigen Aufhebung der Verdrillung kommen. Diese Temperatur wird nematische Temperatur (T_N) genannt und die daraus resultierende „kompensiert“ cholesterische Phase steht in struktureller Analogie zur nematischen Phase.

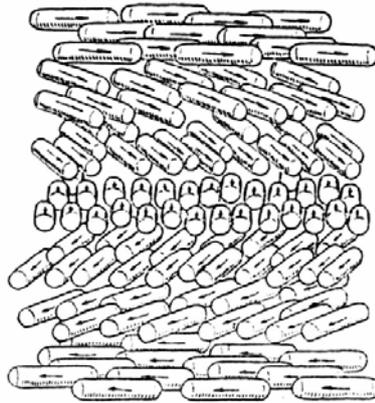


Abbildung 3: Schematische Darstellung der cholesterischen Phase

I.3 Der Flüssigkristall im Alltag

Vor mehr als hundert Jahren wurden Cholesterinderivate als erste bekannte Flüssigkristalle hergestellt. Ihre Erzeugung war verhältnismäßig einfach und sie besaßen ein hohes Verdrillungsvermögen, so dass sie auch heute noch zum Einsatz kommen¹⁵. Von Gattermann et al.¹⁶ wurde das *p*-Azoxyanisol hergestellt, welches die erste vollsynthetische Verbindung darstellte, die flüssigkristallinen Charakter aufwies. Zu Beginn der siebziger Jahre synthetisierten Gray et al.^{17,18} erstmals Flüssigkristalle mit einer nematischen Phase bei Raumtemperatur. Gleichzeitig zeigten diese Verbindungen eine hohe chemische und photochemische Stabilität. Eidenschink et al.¹⁹ entwickelten 1977 Cyanphenylcyclohexane, die bei Raumtemperatur ebenfalls nematische Eigenschaften besaßen.

Obwohl Flüssigkristalle seit mehr als einem Jahrhundert bekannt sind, hat man dennoch erst vor ungefähr 40 Jahren damit angefangen diese zu nutzen und in kommerziellen Geräten, wie z.B. LC-Displays, einzusetzen. Durch die weiterführende Forschung auf diesem Gebiet konnte eine Vielzahl verschiedener Flüssigkristalle entwickelt werden, die in einer breiten Palette von alltäglichen Anwendungsmöglichkeiten mit langer Haltbarkeit bei „vernünftigen“ Betriebstemperaturen eingesetzt wurden. Inzwischen ist der Flüssigkristall aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Cholesterische Flüssigkristalle stellen heutzutage wichtige Materialien dar, die z.B. in Effekt- und Druckfarbstoffen sowie in elektrooptischen Anzeigevorrichtungen verwendet werden. So wurde 1922 von G. Friedel

gezeigt, dass geringe Mengen einer chiralen Substanz in der Lage sind, achiralen flüssigkristallinen Phasen eine chirale Überstruktur zu verleihen¹³. Diese chirale Induktion findet in diversen Flüssigkristalldisplays ihre Anwendung. Im Jahre 1971 legten Schadt und Helfrich²⁰ mit ihrem Prinzip der verdrehten Zelle (TN, twisted nematic) einen weiteren bedeutenden Grundstein für die Verwendung und Entwicklung von Flüssigkristallanzeigen. So werden Flüssigkristalle in Digitalanzeigen eingesetzt, wie man sie z.B. von Uhren, Taschenrechnern, Digitalkameras, digitalen Thermometern, tragbaren DVD-Playern, Laptops und Navigationsgeräten her kennt (Abbildung 4).

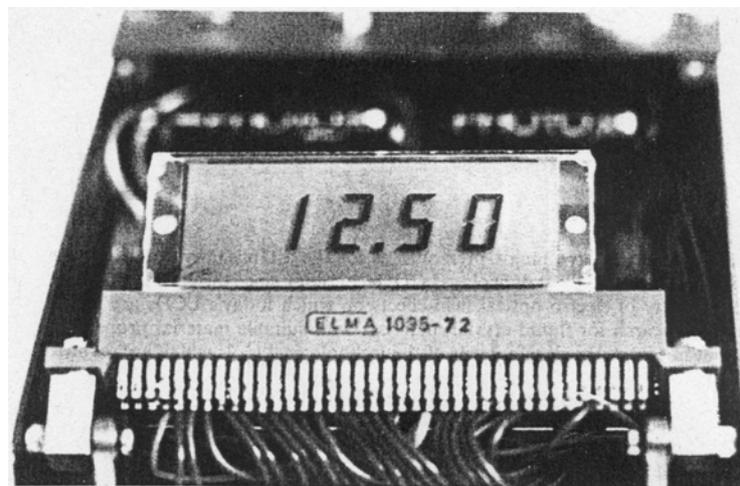


Abbildung 4: Erster Prototyp eines TN-LCD's von 1971 (Hoffmann-La Roche)²¹

Da gerade bei Taschenrechnern oder Armbanduhren keine hohen Spannungen zur Verfügung stehen, greift man hier auf das Prinzip der Verdrehung zurück. Die Ausleuchtung der benötigten Zelle erfolgt durch das vorhandene Umlicht, so dass hierbei keine Ströme fließen und somit praktisch keine Leistung verbraucht wird. Eine 5-6 μm dicke flüssigkristalline nematische Schicht befindet sich zwischen zwei Polarisationsfiltern. Als lichtdurchlässiges Elektrodenmaterial werden Indium-Zinn-Oxid (ITO)-Schichten auf Glas verwendet (Abbildung 5a). Die Elektrodenoberflächen sind derart vorbehandelt, dass die stäbchenförmigen Moleküle der flüssigkristallinen Substanz nahe der Polarisationsfilter parallel zur Polarisationssebene ausgerichtet sind. Die beiden Polarisationsfolien und damit auch die Richtung der nahegelegenen Molekülachsen sind um 90° gegeneinander verdreht. Zwischen den beiden Elektroden ändert sich die Einstellung der Molekülachsen stetig wendeltreppenartig. Fällt das aufgrund des ersten Polarisators linear polarisierte Licht in die

Zelle, so wird die Polarisations Ebene in gleicher Weise beim Durchqueren der flüssigkristallinen Schicht um 90° gedreht, und auch der zweite Polarisationsfilter kann vom Licht passiert werden. Reflektiert man das durchgetretene Licht hinter der Zelle an einem Spiegel, so durchläuft die polarisierte Welle die Zelle in umgekehrter Richtung. Die Anzeige erscheint im spannungslosen Zustand hell. Legt man dagegen eine schwache Spannung ($\approx 1V$) an, so drehen sich die Molekülachsen parallel zur Flächennormalen der Elektrodenoberfläche (Abbildung 5b). Das Licht durchquert die Zelle ohne Drehung der Polarisations Ebene; kann dadurch den zweiten um 90° gedrehten Polarisator nicht passieren und wird folglich am darunterliegenden Spiegel auch nicht mehr reflektiert. Der Flächenbereich erscheint schwarz^{22,23}.

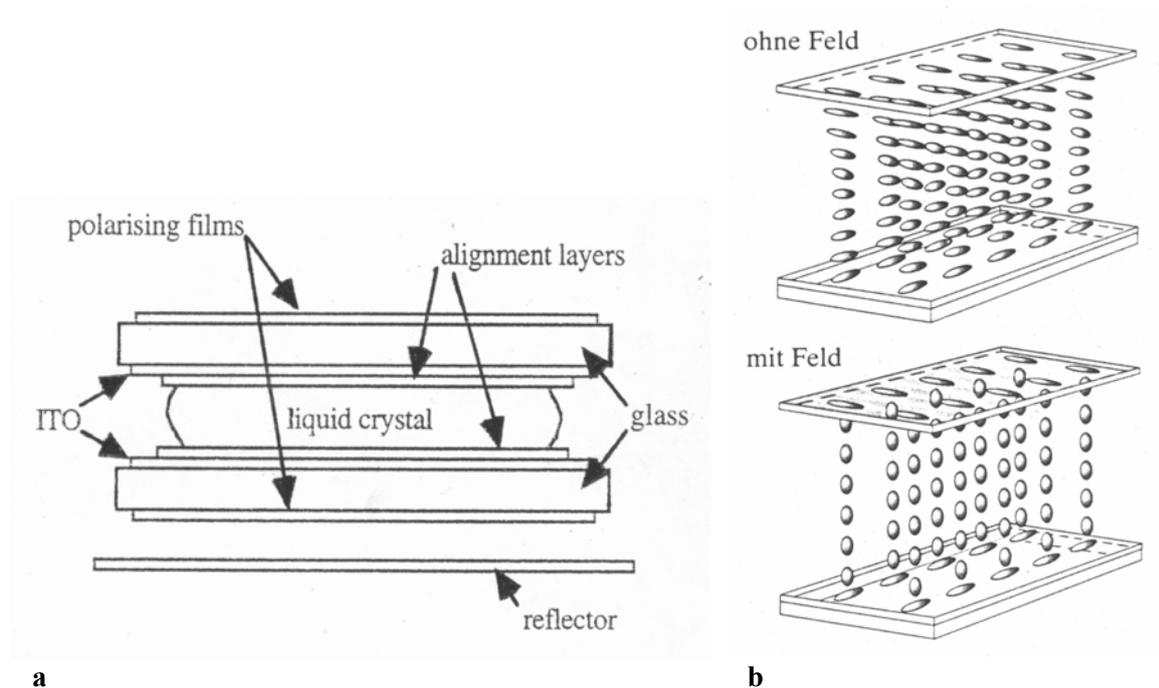


Abbildung 5: a: Aufbau einer LCD; b: feldabhängige Orientierung der Molekülachsen

Die Entwicklung fing mit einfachen, direkt angesteuerten Segmentanzeigen an. Als man jedoch den Informationsgehalt der Anzeigen komplexer gestalten wollte, reichten die gewöhnlichen TN-Zellen nicht mehr aus und man gelangte 1984 zur verbesserten STN-Zelle (Super Twisted Nematic)²⁴. Später wurden dann sogenannte Aktiv-Matrix (AM)-LCD's mit je einem Dünnschichttransistor (thin film transistor, TFT) in Verbindung mit einem Kondensator zur Fixierung der Spannung für jedes Bildelement (Pixel) benutzt^{25,26,27}. So konnte Sharp im Jahre 1986 den ersten 3''-TFT-Bildschirm vorstellen. Aufgrund des aufwändigen Herstellungsprozesses hat man erst 1989 mit der richtigen Produktion von AM-LCD's für

Notebooks begonnen²⁸. 1999 sind insgesamt mehr als zwei Milliarden LCD's hergestellt worden. Dabei werden zunehmend Farbdisplays mit ständig verbesserten Auflösungen und hohen Informationsgehalten für z.B. PC-Monitore entwickelt, die mittlerweile – auch wegen ihres geringen Gewichts, Platzanspruchs und Stromverbrauchs – eine bedeutende Konkurrenz zur gewöhnlichen Kathodenstrahlröhre geworden sind. Über die Technologie der (AM)-LCD's ist es gelungen, Bildschirme zu konstruieren, die wegen ihrer kurzen Schaltzeiten, hohen Kontrasten und verbesserten Blickwinkeln, eine Bildqualität erreichen, welche die der Kathodenstrahlröhre sogar übertrifft²⁹.

I.4 Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten, in Fortführung der Diplomarbeit³⁰, neuartige Metallkomplexe als Dopanden für nematische Flüssigkristalle entwickelt werden. Das Verdrillungsvermögen der neuen Verbindungen sollte in den handelsüblichen nematischen Phasen ZLI-1695 der Firma Merck und MBBA der Firma Aldrich, durch Überführung in eine induziert cholesterische Phase, gemessen und untersucht werden.

Da sich bislang die chiralen Titan-Bisliganden-Komplexe (s. Abbildung 6, Verbindung **3**), die von R. Fleischer³¹ in unserem Arbeitskreis entdeckt und zur enantioselektiven Katalyse eingesetzt worden sind, als sehr gute Verdriller erwiesen haben^{32,33}, sollte die Derivatisierung der beiden darin enthaltenen homochiralen, tridentalen Iminliganden im Vordergrund stehen. In früheren Arbeiten von A. Hahn³² hat sich herausgestellt, dass eine strukturelle Veränderung an den in enantiomerenreiner Form leicht zugänglichen chiralen Strukturelementen der Titankomplexe, den regioisomeren Triphenylethanolaminen **1** und **2** (Abbildung 6), keine Verbesserung des Verdrillungsvermögens erbracht hat. Gerade der Phenylrest am Stereozentrum scheint einen besonderen Einfluss auf die Verdrillungsstärke zu nehmen. Sämtliche Variationen an dieser Einheit führten somit nur zu einer Verschlechterung. Die Messungen wurden in den Nematzen ZLI-1695 und ZLI-1840 der Firma Merck AG sowie in LC 1 der BASF AG durchgeführt.

Deshalb sollte durch Suzuki-Kupplungen die Salicylaldehyd-Einheit in den Iminliganden dieser Komplexe entsprechend modifiziert, und das Hauptaugenmerk aufgrund der molekularen Kompatibilität zum Wirt MBBA auf die gezielte Synthese von Biphenylen gelegt werden.

Ein weiteres Ziel bestand darin, die Iminliganden mit diversen Boronsäuren zu neuartigen Dopanden mit einem tetravalenten Boratom zu kondensieren und diese schließlich ebenfalls zu untersuchen. Da es für die meisten Einsatzgebiete wünschenswert wäre, dass die Dopanden keine Eigenfarbe besitzen, wurden weitere Versuche zur Darstellung farbloser Verbindungen unternommen. So würde z.B. eine Reduktion der Imineinheit zur Beseitigung des Aryl-Imin-Chromophors sowohl im Titankomplex als auch in den borhaltigen Verbindungen führen. Neben den guten Verdrillungseigenschaften und der Synthese farbloser Substanzen, sollte zudem noch durch diverse Substituenten an der Biphenyleinheit der Titanverbindungen eine möglichst gute Löslichkeit im verwendeten Nemat erreicht werden. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Titankomplexe bzw. der Konfiguration des stereogenen Boratoms sollte durch Röntgenstrukturanalysen bzw. mit Hilfe der CD-Spektroskopie erfolgen.

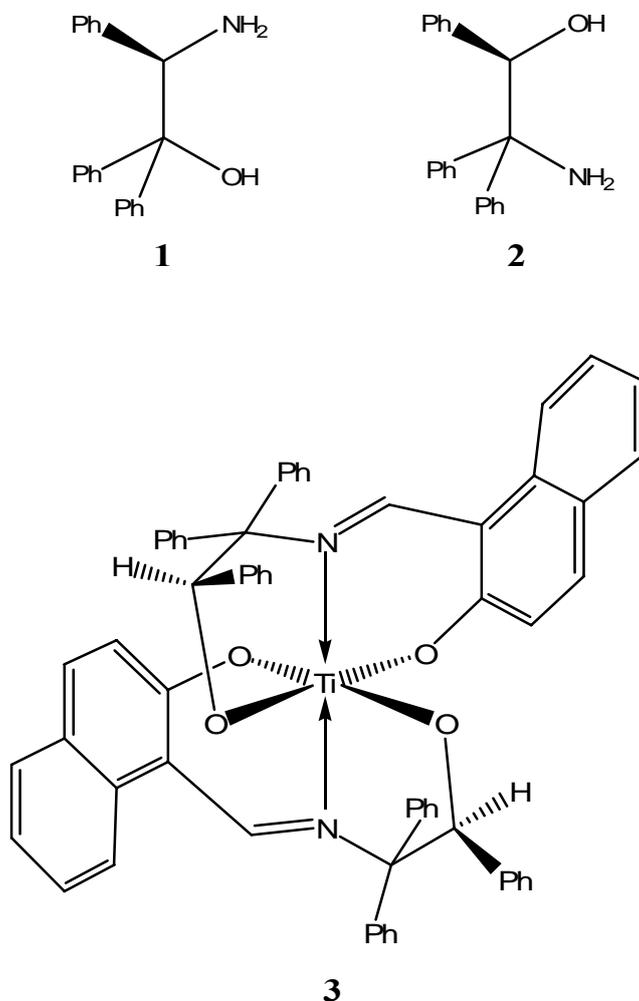


Abbildung 6: Die regioisomeren Triphenylethanolamine 1 und 2; Verbindung 3 als Vertreter der Titankomplexe des Typs L_2^*Ti basierend auf einer chiralen Triphenylethaneinheit

II. Hauptteil

II.1 Theoretische Grundlagen

II.1.1 Induziert cholesterische Phasen durch Zusätze chiraler Dotierstoffe

Eine probate Methode Phasen mit cholesterischer Struktur zu erhalten, stellt das Lösen von chiralen Gastsustanzen (Dotierstoffe/Dopanden) in achiralen nematischen Flüssigkristallen (Wirtsphasen) dar³⁴ (Abbildung 7).

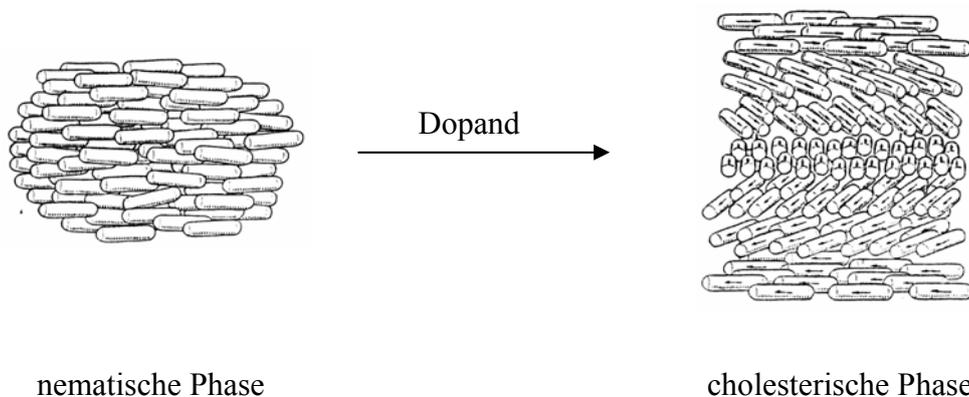


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Überführung einer nematischen Phase in eine cholesterische Phase mit Hilfe eines chiralen Dopanden

Die Beziehung zwischen der nematischen und der cholesterischen Phase wurde schon 1922 von Friedel¹³ beschrieben als er beobachtete, dass bereits kleine Mengen einer chiralen Substanz wie Cholesterylbenzoat, die einer nematischen Phase zugesetzt werden, eine cholesterische Phase erzeugen können. Die auf diesem Wege gebildeten Phasen werden als „induziert“ cholesterische Phasen bezeichnet. Im Hinblick auf die optischen Eigenschaften sind dabei keine Unterschiede zur üblichen cholesterischen Phase zu beobachten. Jedoch sind der Schraubungssinn und die Ganghöhe der Helixstruktur nicht nur von der optisch aktiven Verbindung abhängig, wie es bei der rein cholesterischen Phase der Fall ist, sondern auch von den Molekülen des Wirtes und des Mischungsverhältnisses. Die chiralen Zusätze selbst müssen dabei keine flüssigkristallinen Phasen ausbilden können. So wurde 50 Jahre später von Buckingham et al.³⁵ gezeigt, dass geringe Mengen von z.B. D-Weinsäure, die selbst nicht flüssigkristallin ist, in der Lage sind, eine nematische Phase kontinuierlich in eine cholesterische zu überführen. Auch Stegemeyer et al.³⁶ arbeiteten mit Substanzen, die selbst

keine Flüssigkristalle bilden können. Im Gegensatz dazu verwendeten Baessler und Labes³⁷ optisch aktive Verbindungen, die selbst cholesterische Phasen erzeugen. Um ein Maß für die Effizienz von Dotierstoffen (Dopanden), d.h. ihr Verdrillungsvermögen zu erhalten, wurde von Finkelmann und Stegemeyer³⁸ der sogenannte HTP-Wert (helical twisting power) eingeführt, auf dessen Definition und Bestimmung in Kapitel II.1.2 näher eingegangen werden soll.

Verdrillung und Gangart der erzeugten Helix sind stark von der Chiralität, Zusammensetzung und Geometrie bzw. dem Aufbau des Dotierstoffes abhängig. Es wird angenommen, dass eine strukturelle Übereinstimmung zwischen den Molekülen der Wirtsphase und den zugesetzten Dopanden das Ausmaß der Verdrillung in dem Sinne erhöhen kann, dass durch eine entsprechend günstigere molekulare Orientierung der Teilchen, eine Chiralitätsübertragung gefördert wird. Dazu wurden in den vergangenen 30 Jahren einige theoretische Modelle zur cholesterischen bzw. induziert cholesterischen Phase aufgestellt, von denen hier einige kurz vorgestellt werden sollen. Es sei jedoch an dieser Stelle erwähnt, dass es bis heute mit einem solchen Modell noch niemandem gelungen ist, die Ganghöhe und/oder deren Temperaturabhängigkeit eindeutig zu prognostizieren.

So wird in dem theoretischen Ansatz von Keating³⁹ behauptet, dass die Verdrillung eine Folge von thermisch angeregten, anharmonischen Torsionsschwingungen der Teilchen in den quasinematischen Schichten sei, was wiederum eine temperaturabhängige Untersuchung der Ganghöhe erlauben würde. Da aber nach dieser Theorie die Ganghöhe der Helix antiproportional zur Temperatur sein soll, können einige experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeiten mit ihr nicht erklärt bzw. in Einklang gebracht werden. Von Goossens⁴⁰ wurde der erste molekularstatistische Ansatz aufgestellt, der später von Finkelmann und Stegemeyer³⁸ für cholesterische Mischphasen erweitert wurde. Weitere Versuche, die Verdrillung von induziert cholesterischen Phasen vorauszusagen, liefern so genannte Packungsmodelle. Mit ihnen werden begünstigte Molekülanordnungen benachbarter Teilchen unter Rücksichtnahme auf das räumliche Milieu aufgestellt, um daraus Rückschlüsse auf den Schraubungssinn und die Ganghöhe zu ziehen. Für Dopanden wie z.B. Cholesterylester mit langen Esterketten in β -Position haben Baessler und Labes³⁷ ein Packungsmodell in cholesterischen Phasen entwickelt. Hier wird angenommen, dass ein stereogenes Kohlenstoffatom lediglich dann eine Verdrillung hervorrufen kann, wenn an diesem lange Flügelgruppen (Seitenketten) gebunden sind. Dabei soll die Verdrillung

proportional zur Länge der Seitenkette sein. Die Esterkette steht in einem Winkel von ungefähr 5° zur Steroidebene und etwa im Winkel von 10° zur langen Achse des Steroidgerüsts. Somit bildet sie mit dem Cholesterylstammgerüst einen Teil einer linksgewundenen Helix. Aufgrund der bevorzugten parallelen Orientierung der Teilchen und der Voraussetzung, dass die gebildete Anordnung unpolar ist, resultieren die in Abbildung 8 dargestellten Ausrichtungsvarianten zweier Cholesterylnonanoatmoleküle. Die Pfeile stellen die Esterketten dar, und das Steroidgerüst wird durch ein Rechteck schematisch wiedergegeben. Zeigen die Esterketten zum Betrachter, so wird dies durch einen verbreiterten Pfeil symbolisiert. Andersherum sollen die Estergruppen vom Betrachter abgewandt sein. Die ersten beiden Orientierungen in Abbildung 8 b) ergeben jeweils eine linkshändige Schraube, wobei sich die Verdrillung infolge der Orientierungsfernordnung in der Phase fortsetzt und eine linksgängige makroskopische Helix liefern soll. Die Ausrichtungen 3 und 4 dagegen führen zu keiner Verdrillung.

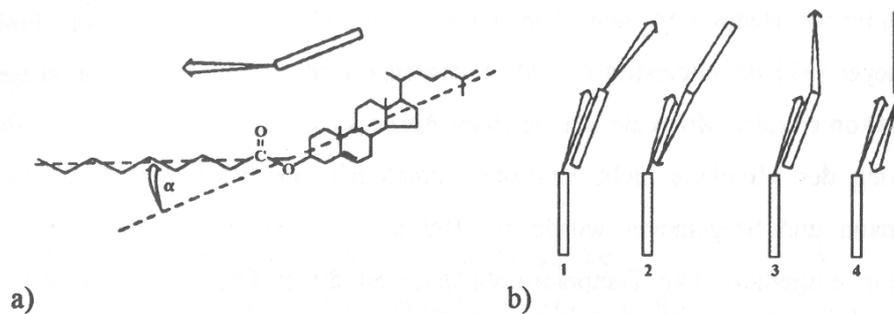


Abbildung 8: a) α : Winkel zwischen der Esterkette und der langen Achse des Steroidgerüsts

b) Schematische Darstellung der vier Ausrichtungsvarianten zweier benachbarter Cholesterylnonanoatmoleküle⁴¹

Im Jahre 1983 entwickelten Gottarelli et al.⁴² ein Modell für inhärent dissymmetrische Verbindungen mit Arylstrukturelementen. Danach findet eine Chiralitätsübertragung der Dotierstoffe auf Wirtsmoleküle statt, die chirale Konformere in racemischer Form enthalten, welche wiederum ineinander übergehen können. Durch Anlagerung der Dopanden findet nach Gottarelli bei den Wirtsmolekülen eine Verschiebung des Enantiomerenverhältnisses statt. Es wird ein Enantiomerenüberschuss erzeugt, der dann aufgrund einer Aggregatisierung die Helixstruktur der cholesterischen Phase generiert. Untermauert wurde dieses Modell anhand von Messungen, die an Systemen durchgeführt wurden, bei denen die Wirtsphasen ein Biphenylstrukturelement besaßen und als Dopanden Binaphthylderivate mit zwei zueinander

verdrillten aromatischen Teilbereichen eingesetzt wurden. Die Helizität der Gastmoleküle entlang der Aryl-Aryl-Bindung soll der Helizität der induziert cholesterischen Phase entsprechen. Daraus folgt, dass bei den Wirtsmolekülen ein Enantiomerenüberschuss vorliegt, deren Biphenylstrukturelemente entlang der langen Achse die gleiche Helizität wie die induziert cholesterische Phase besitzen. Diese Verschiebung des Enantiomerenverhältnisses soll durch die Dotierstoffe erzeugt werden, die mit ihren Aryl-Aryl-Bindungen parallel zu denen der Biphenylstrukturelemente orientiert sind. Als Beweis dafür, dass bei den Wirtsmolekülen durch den Zusatz von Gastmolekülen ein Enantiomerenüberschuss entsteht, wurden von Gottarelli et al.⁴³ spezifische Drehwerte von Binaphthylderivaten in Lösungsmitteln mit Biphenylstrukturelementen gemessen. Dabei wurde beobachtet, dass die optische Aktivität in derartigen Lösungsmitteln allgemein höher ist, da ein Enantiomerenüberschuss bei den Lösungsmittelmolekülen mit dem Biphenylstrukturelement erzeugt wurde.

Das Modell von Shi und Chen⁴⁴, welches 1995 entwickelt wurde, beruht auf sterischen Effekten und gilt für Moleküle mit chiralen Zentren. Es wurden chirale Naphthyl- bzw. Phenylethylester und Phenylethylamide in den Flüssigkristallen N-1 und N-2 vermessen. Dabei sollen drei Substituenten am asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatom für die Induktion verantwortlich sein. Der erste Substituent wird „regid core“ genannt. Er stellt zwei über eine Acetylengruppe verbundene aromatische Einheiten dar und bewirkt eine Orientierung des Gastmoleküls in der quasinematischen Schicht. Die zweite Gruppe, ein aromatischer Rest, liegt in derselben quasinematischen Schicht wie die erste und wird als „anchoring plane“ bezeichnet. Durch den dritten Substituenten, einer Methylgruppe, die so genannte „twisting group“, sollen sich in der nächsten Schicht („top nematic“) die Lösungsmittelmoleküle nicht mehr parallel zum ersten Substituenten, dem „regid core“ ausrichten können (Abbildung 9). Der Drehsinn der induzierten Helix lässt sich über den sich daraus ergebenden Twistwinkel ableiten.

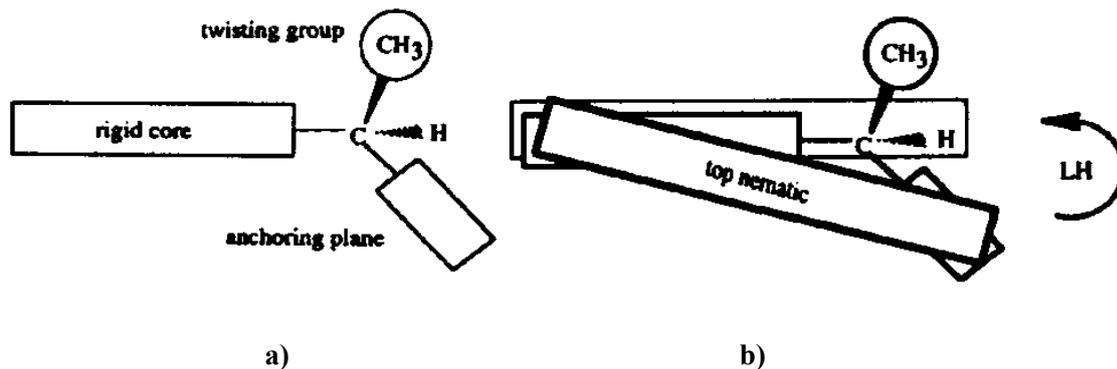


Abbildung 9: a) schematische Darstellung eines (*S*)-konfigurierten Dopanden nach dem Modell von Shi und Chen
 b) linkshändige Verdrillung der quasinematischen Schichten durch den Dopanden⁴¹

Die von Seebach et al. entwickelten Weinsäurederivate, so genannte TADDOLe ($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol), erwiesen sich als relativ gute Dotierstoffe. Sie konnten ausgehend von (*R,R*)-Weinsäuredimethylester durch Acetalisierung und anschließende Grignardreaktion erhalten werden^{34,45}. Diverse Metallkomplexe solcher Liganden wurden in einer Reihe von enantioselektiven Reaktionen eingesetzt⁴⁶. 1997 wurden dann schließlich die TADDOLe erstmals als chirale Gäste in den nematischen Phasen ZLI-1695 und K 15 der Firma Merck eingesetzt und erzielten dabei teilweise sehr hohe HTP-Werte. Mit Hilfe eines Fluorenylidenderivates mit zwei Tetrakis(2-naphthylmethanol)-Einheiten konnte in der flüssigkristallinen Phase K 15 der bislang höchste, veröffentlichte HTP-Wert von $534 \mu\text{m}^{-1}$ gemessen werden. Wie schon anhand der Doktorarbeit von A. Hahn³² gezeigt wurde, erwiesen sich die von R. Fleischer³¹ ursprünglich entwickelten Titankomplexe, die auch als Katalysatoren in enantioselektiven Reaktionen getestet worden sind, ebenfalls als sehr gute Dopanden. Mit dem Naphthylderivat **3** (Abbildung 10) konnte in dem Merck-Nematzen ZLI-1695 ein HTP-Wert von $250 \mu\text{m}^{-1}$ verzeichnet werden.

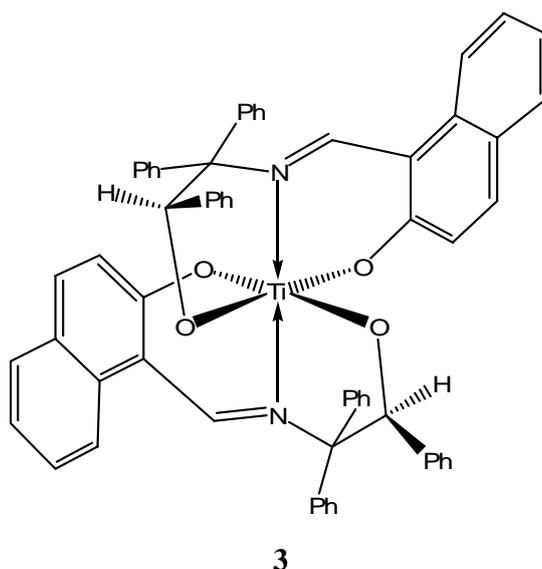


Abbildung 10: Molekülstruktur des Naphthylderivates 3

Diese chiralen, meridional konfigurierten, oktaedrischen Bisliganden-Komplexe lassen sich aus den regioisomeren Aminoalkoholen 2-Amino-1,1,2-triphenylethanol **1**⁴⁷ und 2-Amino-1,2,2-triphenylethanol **2**⁴⁸ ableiten. In einer Kondensationsreaktion der Aminoalkohole mit diversen Salicylaldehyden werden homochirale, tridentale Iminliganden gebildet, die sich dann mit Titantetraisopropoxid zu den jeweiligen Titanverbindungen komplexieren lassen.

Die Aminoalkohole dienen damit als Träger der chiralen Information. Da jeweils beide Konfigurationsisomere hergestellt werden können (Abbildung 11), sind nicht nur regioisomere sondern auch enantiomere Titankomplexe zugänglich, wodurch wiederum der Schraubungssinn der induziert cholesterischen Phase frei wählbar wird.

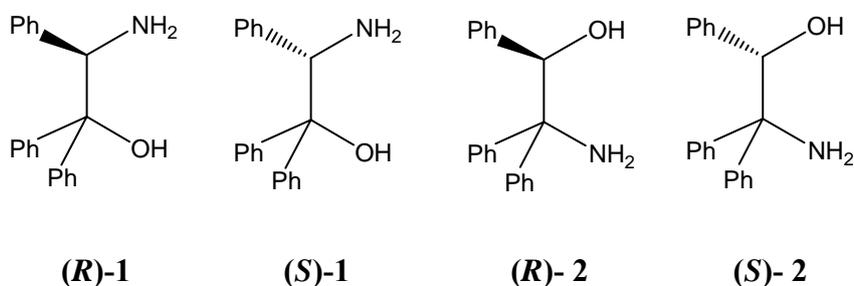


Abbildung 11: Konfigurationsisomere der Aminoalkohole 1 und 2

II.1.2 Bestimmung der Ganghöhe cholesterischer Phasen nach der Grandjean-Cano-Methode

Die Ganghöhe p (engl.: pitch) beschreibt die Strecke, die der Direktor der Wirtsmoleküle für eine Drehung um 360° entlang einer Achse senkrecht zu sich selbst zurücklegt (Abbildung 12). Betrachtet man die sich daraus ergebende Helixstruktur von vorn nach hinten entlang dieser Achse, so ergibt sich daraus ihr Schraubungssinn. Dabei werden die rechts- oder linksgewundenen Formen entsprechend als P- bzw. M-Helices bezeichnet. Die Händigkeit ist u.a. von der absoluten Konfiguration des Dotierstoffes abhängig⁴⁹. So induzieren die beiden Enantiomere einer chiralen Substanz cholesterische Phasen mit entgegengesetzter Schraubung.

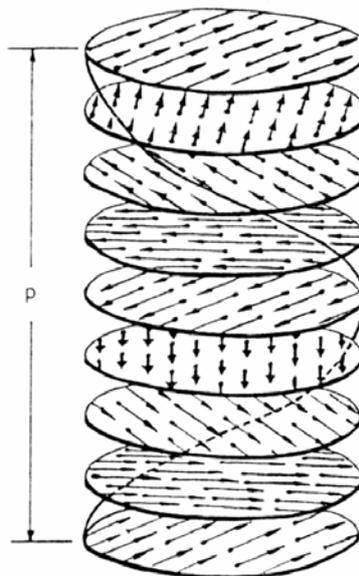


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer cholesterischen Phase mit deren Helixstruktur

Nach Cano und Grandjean^{50,51} werden zur Bestimmung der Ganghöhe charakteristische, sprunghafte Änderungen des Brechungsindex ausgenutzt, die in Zellen auftauchen, in denen die flüssigkristalline Phase mit der Helixachse senkrecht zu den beiden gegenüberliegenden Zellbegrenzungen steht. Damit sich eine fortlaufende Änderung der Schichtdicke innerhalb der Zelle ergibt, müssen die Zellwände einen Winkel zueinander einschließen. In der Praxis könnte das so aussehen, dass man eine cholesterische Phase zwischen zwei keilförmig angeordneten Glasplatten bringt (Keilspalt) (Abbildung13).

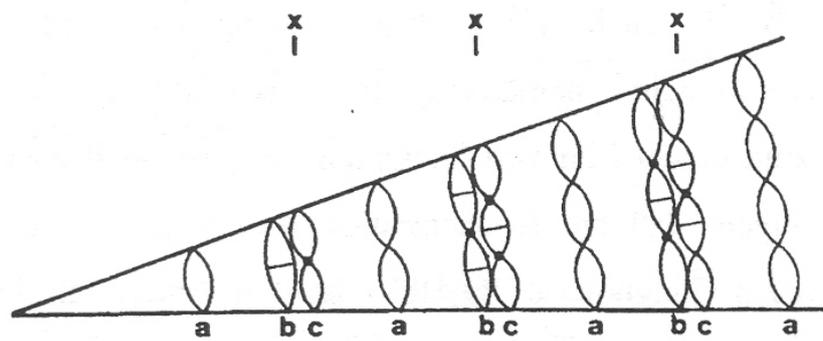


Abbildung 13: Keilspaltanordnung zweier Glasplatten mit einer cholesterischen Phase³²

Betrachtet man das System unter einem Polarisationsmikroskop, so können die Brechungsindexsprünge als Disklinationslinien (x) in gleichen Abständen lokalisiert werden, aus denen bei bekanntem Winkel zwischen den Glasplatten die Ganghöhe ermittelt werden kann. Durch gründliches Reiben der Glasflächen mit z.B. einem Zellstofftuch wird zuvor erreicht, dass sich die Moleküle planar in Reibrichtung an der Grenzfläche zwischen dem Glas und der Mesophase ausrichten, so dass die Helixachse orthogonal auf der Oberfläche steht. Die Gleichgewichtsganghöhe kann nur an Stellen auftreten, an denen die Schichtdicke einem ganzzahligen Vielfachen der halben Ganghöhe entspricht. Man spricht hier von ungestörten Helices (**a**). Dazwischen müssen die Helices entweder gestaucht oder gestreckt vorliegen. Wird eine Helix bei zunehmender Schichtdicke weiter gestreckt, so ist es ab einem bestimmten Punkt energetisch vorteilhafter, eine halbe Umdrehung mehr auszubilden. Hieraus entsteht dann wiederum eine Helixstruktur mit einer Stauchung, die mit der Schichtdicke abnimmt. Der erwähnte Brechungsindexsprung wird beim direkten Übergang von einer gestreckten Helix (**b**) zu einer gestauchten Helix (**c**) hervorgerufen, das heißt, wo eine gestreckte und eine gestauchte Helix unmittelbar nebeneinander koexistieren. Es bilden sich Punktdisklinationen, die dadurch verursacht werden, dass Moleküle aneinander stoßen, die um einen rechten Winkel zueinander verdreht sind. Bei der eigentlichen Messung wird jedoch anstelle der Keilspaltanordnung ein Tropfen einer cholesterischen Phase auf eine planare Glasplatte (meist ein Objektträger) gegeben. Auf diesen Probentropfen wird dann eine plankonvexe Linse mit bekanntem Linsenradius gelegt. Die Oberflächen dieser Glasgeräte sind z.B. mit einem Polyimidfilm beschichtet und werden vor jeder Messung ebenfalls mit Zellstofftüchern unidirektional gerieben, damit auch hier eine Ausrichtung der Molekülachsen in Reibrichtung in der Nähe der Glasflächen gewährleistet ist. Unter dem Polarisationsmikroskop werden die Disklinationslinien als konzentrisches Ringsystem

betrachtet, die dem Ort gleicher Schichtdicke folgen. Die Änderung der Schichtdicke zweier benachbarter Ringe entspricht der halben Ganghöhe und kann nach Abbildung 14 bzw. Gleichung 1 berechnet werden.

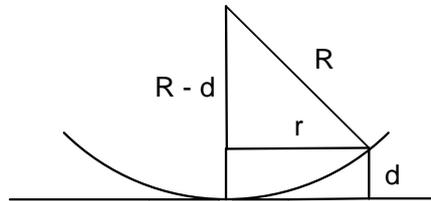


Abbildung 14: Skizze zur Ermittlung der Ganghöhe

$$(R - d)^2 + r^2 = R^2 \quad \text{Gleichung (1)}$$

R = Krümmungsradius der plankonvexen Linse

r = Radius der Disklinationenlinien

d = Schichtdicke

Aus dem Satz des Pythagoras (Gleichung 1) und mit $d \ll 2R$ ergibt sich folgende Gleichung 2 zur Berechnung der Ganghöhe:

$$p = \Delta r^2 / R \quad \text{Gleichung (2)}$$

p = pitch (Ganghöhe)

Δr^2 = Differenz zwischen den Radianquadraten zweier benachbarter Disklinationenlinien

Der Helixdreh Sinn kann über Referenzmessungen durch Zusätze von Substanzen wie L(+)-Mandelsäure, bei denen die induzierte Händigkeit der Helix bekannt ist, ermittelt werden. Eine weitere Möglichkeit bietet das Drehen am Analysator des Mikroskops. Wird dieser im Uhrzeigersinn zu größeren Winkeln gedreht und wandern dabei die Interferenzringe nach innen, so ist die Helix rechtsgängig; wandern sie nach außen, so liegt eine linksgewundene Helixstruktur vor.

Aus der ermittelten Ganghöhe p kann dann die Verdrillungsstärke β , welche auch als HTP-Wert (helical twisting power) bezeichnet wird, berechnet werden. Die Verdrillungsstärke wurde erstmals von Sackmann et al.⁵² sowie Baessler und Labes⁵³ untersucht und stellt eine Möglichkeit dar, die Effizienz eines Dopanden, d.h. sein Verdrillungsvermögen zu quantifizieren. Dabei ist die Ganghöhe der induzierten cholesterischen Phase umgekehrt proportional zur Konzentration der eingesetzten optisch aktiven Substanz.

$$c \sim \frac{1}{p} \quad \text{Gleichung (3)}$$

Diese Beziehung gilt aber lediglich für kleine Konzentrationen, da nur so gewährleistet werden kann, dass die Induktion der cholesterischen Phase ausschließlich über die Wechselwirkung der chiralen Gastmoleküle mit den Wirtsmolekülen erfolgt. Bei Konzentrationen kleiner als 10 Mol-% kann eine Linearität zur Änderung der Ganghöhe angenommen werden.

Daraus folgt:

$$c \cdot \beta = \frac{1}{p} \quad \text{Gleichung (4)}$$

$$\text{bzw. } \Rightarrow \text{ HTP} = \frac{1}{c \cdot p} \quad \text{Gleichung (5)}$$

Finkelmann und Stegemeyer³⁸ ermittelten die Ganghöhe mit der Grandjean-Cano-Methode und den entsprechenden HTP-Wert aus der Steigung der Auftragung vom Kehrwert der Ganghöhe ($1/p$) gegen den Molenbruch. Analog wurden auch in dieser Arbeit die Verdrillungsstärken bestimmt.

Eine weitere Methode ist die so genannte „Dropletmethode“, bei der man eine cholesterische Phase in Glycerin suspendiert. Es bilden sich Flüssigkristalltropfen (Droplets), die im Glycerin diffundieren. Unter dem Mikroskop sind dann Spiralen oder sogar nahezu konzentrische Ringe aus dunklen bzw. hellen Linien zu beobachten, deren Abstände ungefähr der halben Ganghöhe ($p/2$) der Helix entsprechen. Das Vorzeichen kann daraus jedoch nicht ermittelt werden, weil bei der gleichen Probe sowohl linksgängige als auch rechtsgängige Spiralen auftreten können. Zur Bestimmung der Händigkeit müssen dann Mischungen mit Substanzen bekannten Drehsinns erzeugt werden. Erhöht man daraufhin sukzessiv die Menge der neuen Substanz in den Mischungen und erhält dabei immer kleiner werdende Abstände zwischen den Linien, so kann man daraus schlussfolgern, dass beide Substanzen denselben Drehsinn induzieren. Hierzu sind eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden^{54,55}.

Bringt man nach der Fingerprintmethode eine Probe zwischen zwei Glasplatten mit homeotroper Oberflächenbehandlung, die z.B. durch eine Lecithinbeschichtung erhalten wird, so entstehen bei bestimmten Schichtdicken cholesterische Texturen, die teilweise an Fingerabdrücke erinnern. Unter einem Mikroskop können Domänen mit charakteristischen, nahezu parallelen Streifenmustern beobachtet werden. Die Distanz zwischen den Linien wird von einigen Autoren⁵⁶ ebenfalls als halbe Ganghöhe ($p/2$) definiert.

Neben den bereits aufgeführten, auf polarisationsmikroskopischen Analysen basierenden Methoden zur Bestimmung der Ganghöhe, seien noch einige spektroskopische Techniken kurz erwähnt.

Bereits vor mehr als 80 Jahren bestimmte Friedel¹³ die Händigkeit der cholesterischen Helix aus dem Vorzeichen des reflektierten circular polarisierten Lichts. Ferguson⁵⁷ machte mit Hilfe des Helixmodells von Oseen⁵⁸ und de Vries¹⁴ die Entdeckung, dass bei Verwendung eines parallelen Lichtstrahls, der wiederum parallel zur Helixachse ausgerichtet ist, eine cholesterische Phase Licht mit der Wellenlänge λ_0 reflektieren kann, die proportional zu ihrer Ganghöhe ist.

$$\lambda_0 = \bar{n} p \quad \text{Gleichung (6)}$$

\bar{n} = mittlerer Brechungsindex

Stegemeyer et al.^{36,59,60,61,62} ermittelten zur Bestimmung kleinerer Ganghöhen die Reflexionswellenlänge über die optische Rotationsdispersion (ORD). Dabei untersuchten sie die optische Drehung in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Für relativ große Ganghöhen schlugen Baessler und Labes⁶³ vor, das durchfallende Licht zu vermessen. Diese Technik ist im infraroten Bereich besonders geeignet.

Über die Infrarot-Rotationsdispersion (IRD) analysierten Schrader et al.^{64,65} cholesterische Helixstrukturen mit Ganghöhen von 10^{-1} - 10^{-2} μm . Bei linkshändigen Helixstrukturen resultieren positive Reflexions-Cotton-Effekte während man umgekehrt aus rechtshändigen Helices negative Effekte erhält.

II.2 Synthesen

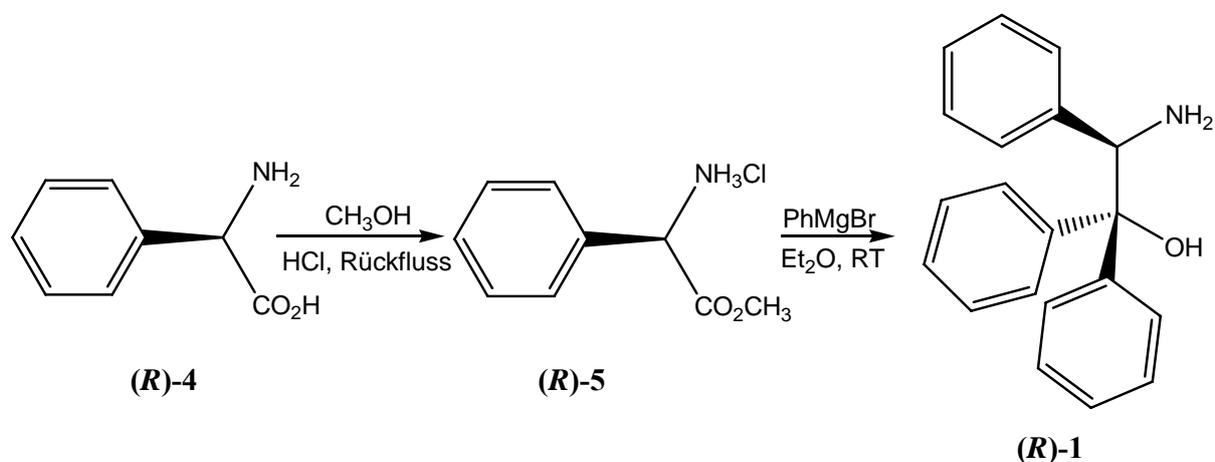
II.2.1 Darstellung der regioisomeren Ethanolamine **1** und **2**

II.2.1.1 Darstellung des (*R*)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (*R*)-**1**

Das Triphenylethanolamin **1** wurde in enantiomerenreiner Form erstmals von McKenzie⁴⁷ synthetisiert. Als Träger der chiralen Information kam diese Verbindung bereits in allylischen Oxidationsreaktionen⁶⁶ und enantioselektiven Ketonreduktionen^{67,68,69,70,71} zum Einsatz. Auch in unserem Arbeitskreis wurde **1** als chiraler Zusatz in der Reformatsky-Reaktion von Benzaldehyd mit Methylbromdifluoracetat verwendet⁷². R. Fleischer³¹ gelang es Verbindung **1** und sein Regioisomer **2** in diverse Alkoxyiminliganden zu überführen (s. Abschnitt II.2.3). Nach Komplexierung dieser chiralen, dreizähligen Liganden am Ti(IV)-Atom wurden die jeweiligen Komplexe in der katalytischen, asymmetrischen Addition von Diethylzink an Benzaldehyd getestet. Desweiteren wurde in unserer Arbeitsgruppe von W. Kotter⁷³ ausgehend von **1** ein Titan(IV)-Komplex dargestellt, der von ihm als Katalysator in einer neuartigen, dynamisch kinetischen Racematspaltung verwendet wurde. So konnten in Kohlenstoff-Allylierungsreaktionen mit racemischen Silylethern von Indan und Tetrahydronaphthalin hohe Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse erzielt werden.

Auch in dieser Arbeit wurde **1** nach Schema 1 in zwei Schritten dargestellt. Dabei ist enantiomerenreines (*R*)-Phenylglycin (*R*)-**4** mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol zum (*R*)-Phenylglycinmethylester-Hydrochlorid (*R*)-**5** umgesetzt worden. Nach anschließender

Grignard-Reaktion mit einem Überschuss von Phenylmagnesiumbromid wurde der Aminoalkohol **(R)-1** mit 63 %iger Ausbeute als weißer Feststoff isoliert.



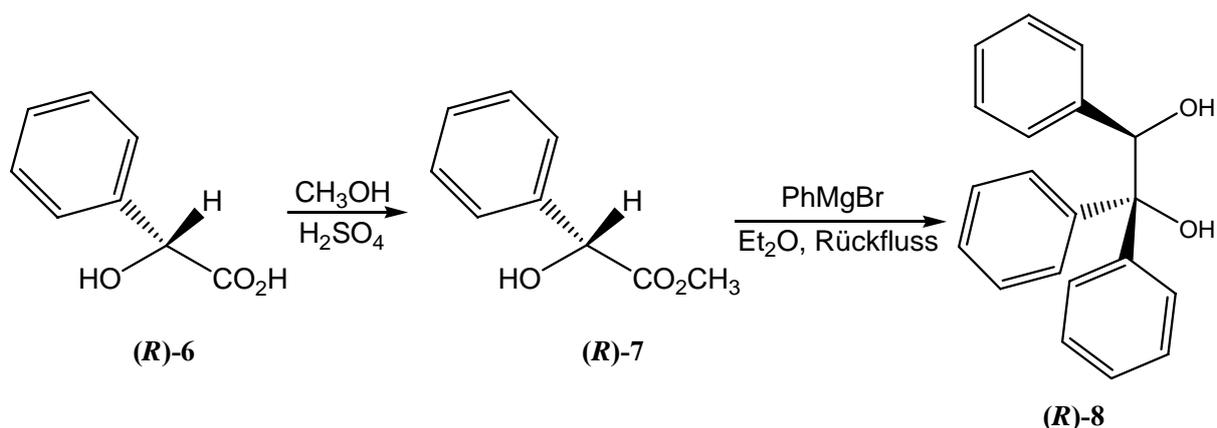
Schema 1: Zweistufige Synthese des β -Aminoalkohols **(R)-1**

II.2.1.2 Darstellung des (1*R*)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanol **(R)-2**

In Anlehnung an meine Diplomarbeit³⁰ wurden erstmals chirale Borverbindungen synthetisiert, die als neuartige Substanzklasse ebenfalls in nematischen Phasen vermessen werden sollten. Ferner eröffnete diese Verbindungsklasse weitere Reduktionsversuche zur Herstellung möglicher farbloser Dopanden. Da sich jedoch die benötigten Boronsäuren nicht mit den von **(R)-1** abgeleiteten Iminen zur Reaktion bringen lassen, musste auch das zu **1** regioisomere Ethanolamin **2** nach einer Vorschrift von R. Fleischer³¹ dargestellt werden. Dies war zudem interessant, um Rückschlüsse auf den Einfluss der Dopandenstruktur in den nematischen Wirten ziehen zu können.

Darstellung des (2*R*)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiols **(R)-8**

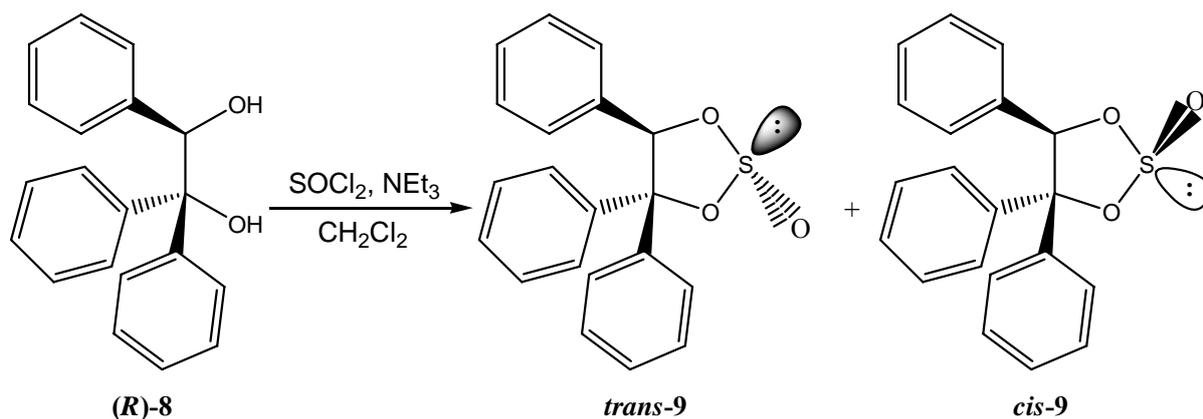
Die Synthese des (2*R*)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiols **(R)-8** - einer Vorstufe des Aminoalkohols - ausgehend von (*R*)-Mandelsäure **(R)-6** ist in Schema 2 dargestellt. Dabei wurde **(R)-6** zunächst säurekatalysiert in absolutem Methanol verestert, so dass der erhaltene Methylester **(R)-7** in einer Grignard-Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid in das Diol **(R)-8** überführt werden konnte^{74,31}.



Schema 2: Darstellung des (2R)-1,1,2-Triphenyl-1,2-ethandiols (R)-8

Darstellung der diastereomeren cyclischen Sulfite *trans*- und *cis*-9

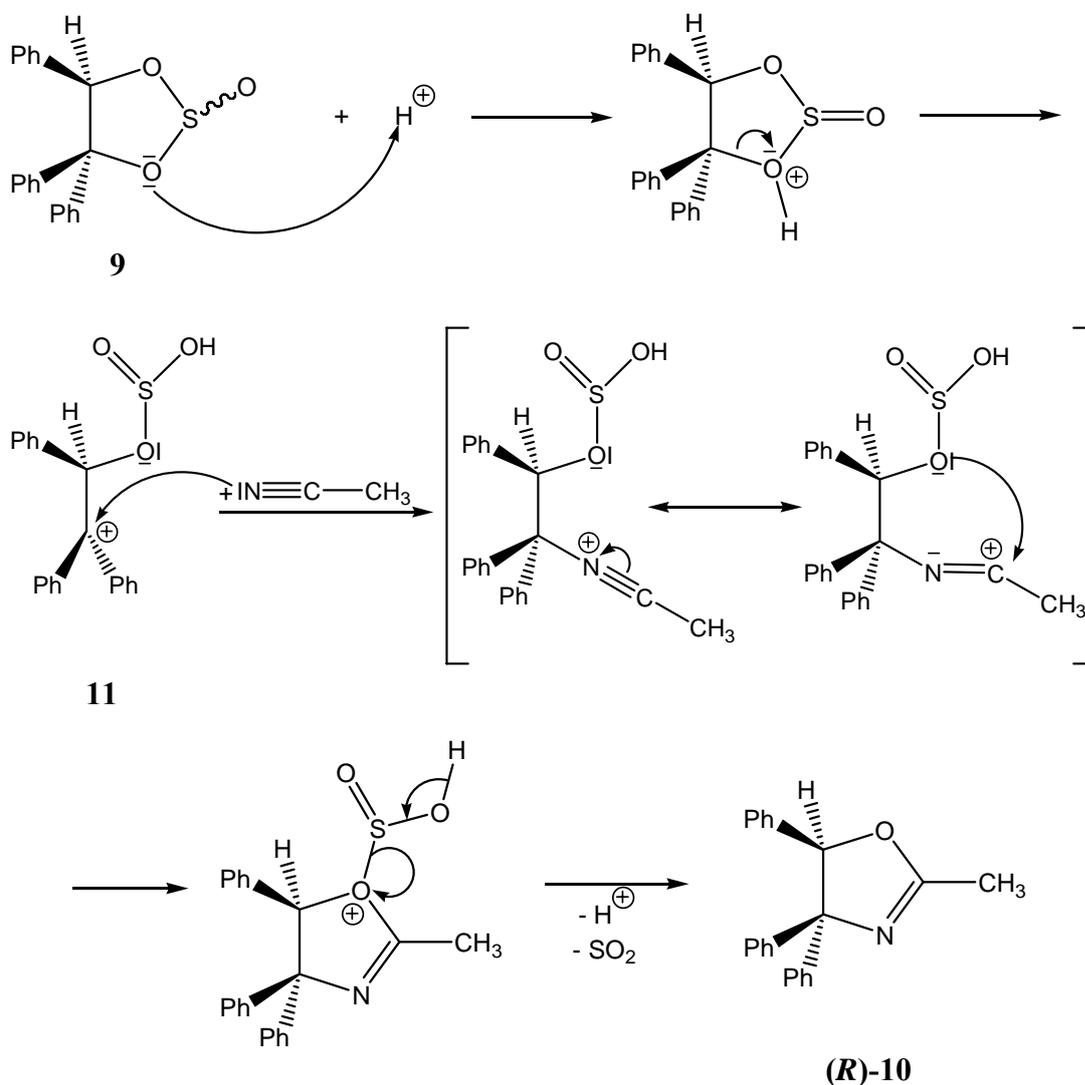
Im weiteren Verlauf wurde (R)-8 in einer Kondensationsreaktion mit äquimolaren Mengen an Thionylchlorid zu den beiden diastereomeren cyclischen Sulfiten *trans*- und *cis*-9 umgesetzt (Schema 3). Der erste Kondensationsschritt wird vermutlich von der sekundären OH-Gruppe ausgehen, da die tertiäre infolge der beiden sterisch anspruchsvollen Phenylgruppen räumlich mehr abgeschirmt ist. Zusätzlich wird die Nucleophilie am Sauerstoffatom durch die jeweils negativen induktiven Effekte der beiden Phenylsubstituenten abgeschwächt. Die cyclischen Sulfite stellen formal doppelte Ester der schwefligen Säure dar, bei denen eine Inversion des freien Elektronenpaares nicht stattfinden kann. Die Diastereomere *trans*- und *cis*-9 liegen in einem Verhältnis von 90:10 vor⁷⁵. Im Hauptdiastereomer stehen dabei der doppelt gebundene Sauerstoff und der Aromat am Stereozentrum in *trans*-Stellung zueinander. Aufgrund möglicher intermolekularer Reaktionen, die zur Bildung acyclischer Sulfite führen können, wurde die Reaktion in hoher Verdünnung durchgeführt. Da die Sulfite stark säureempfindlich sind, diente ein Überschuss an Triethylamin als Base, um die bei der Reaktion abgespaltene Säure unter Bildung des Hydrochlorids abzufangen. Weiterhin wird dadurch eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Produktseite gewährleistet. Da eine Diastereomerentrennung für die weitere Umsetzung nicht notwendig war, wurde an dieser Stelle lediglich eine Gesamtausbeute ermittelt, die bei 77 % lag.



Schema 3: Synthese der cyclischen Sulfite *trans*-/*cis*-9

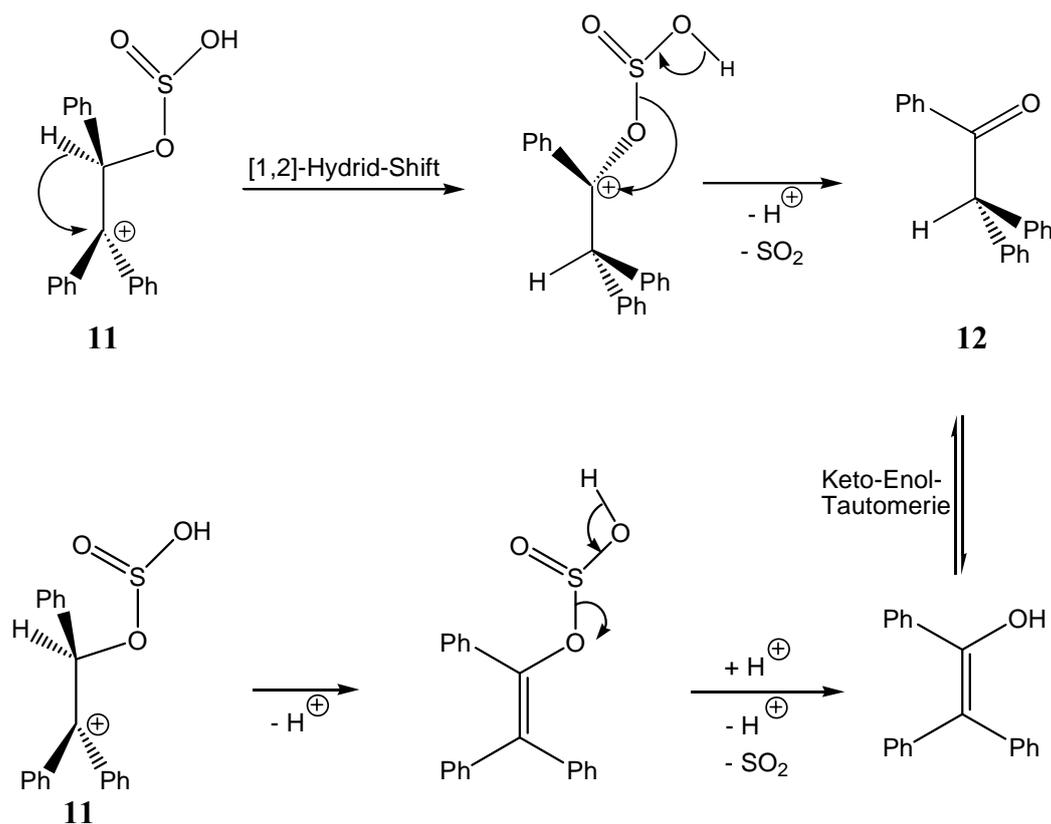
Überführung von 9 in das (5R)-2-Methyl-4,4,5-triphenyl-4,5-dihydro-oxazol (R)-10 und anschließende Hydrolyse zum Aminoalkohol (R)-2

Der Mechanismus zur Bildung des Oxazols **(R)-10** ist in Schema 4 dargestellt. Bei dieser neuen Variante der Ritter-Reaktion^{76,77} wird durch langsame Zugabe von Trifluormethansulfonsäure bei einer Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Ring zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffatom der vormals tertiären Alkoholeinheit des Diols **(R)-8** gespalten, wodurch ein Carbeniumion **11** gebildet wird, an das sich das eingesetzte Acetonitril anlagert. Durch den nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms der vormals sekundären Alkoholfunktion des Diols **(R)-8** auf das Azavinylkation erfolgt der Ringschluss zum Oxoniumion, dem Schwefeldioxid austritt, wodurch sich das Oxazol **(R)-10** bildet. Aufgrund der Abspaltung der Schwefel-Sauerstoffeinheit des cyclischen Sulfits wird das dort ursprünglich vorliegende Stereozentrum entfernt, so dass auf eine vorherige Diastereomerentrennung verzichtet werden konnte.



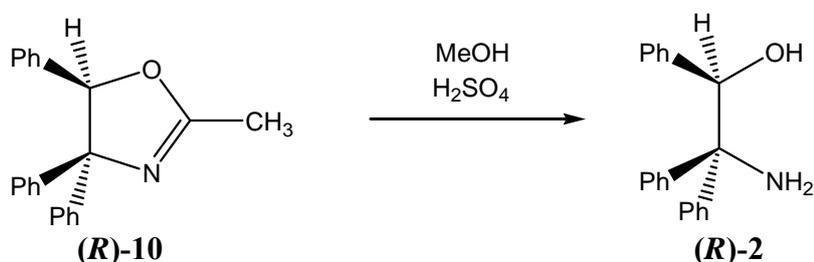
Schema 4: Mechanismus zur Entstehung des Heterocyclus (R)-10⁷⁸

Die Reaktion lieferte **(R)-10** mit einer Ausbeute von 61 %, wobei über NMR-spektroskopische Untersuchungen geringe Mengen des Nebenproduktes Benzhydrylphenylketon **12** nachgewiesen werden konnten. Die Konkurrenzreaktion verläuft wegen der stark sauren Bedingungen ausgehend vom Diphenylalkylcarbeniumion **11** über einen [1,2]-Hydridshift mit anschließender Schwefeldioxidabspaltung (Schema 5). Alternativ könnte auch zunächst eine Eliminierung stattfinden, so dass nach der Schwefeldioxidabspaltung ein Enol gebildet wird, welches durch eine Keto-Enol-Tautomerie im Gleichgewicht mit **12** steht.



Schema 5: Vorschläge für mögliche Konkurrenzreaktionen zur Bildung von **12**⁷⁸

Die weitere Umsetzung zum Aminoalkohol (**R**)-**2** erfolgt durch Methanolyse von (**R**)-**10**. Wegen der hohen Stabilität des Heterocyclus (**R**)-**10** erforderte diese Reaktion ein mehrtägiges Erhitzen in Methanol unter Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure (Schema 6). Zur Reinigung wurde aus Toluol umkristallisiert; das gewünschte Produkt wurde mit 84 %iger Ausbeute erhalten.



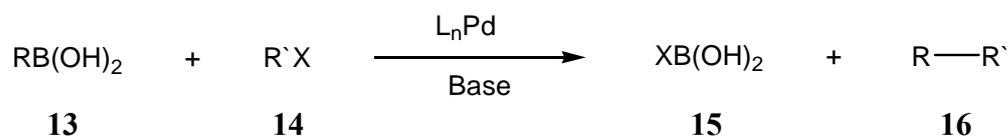
Schema 6: Methanolyse von (**R**)-**10** zum Ethanolamin (**R**)-**2**

Das (**S**)-konfigurierte Enantiomer (**S**)-**2** wurde analog aus (**S**)-Mandelsäure hergestellt.

II.2.2 Darstellung von Salicylaldehyden über Suzuki-Reaktionen mit Boronsäuren

Für die Darstellung der Iminliganden via Kondensationsreaktion mit dem Aminoalkohol **1** wurde eine Reihe neuartiger aromatischer 2-Hydroxyaldehyde hergestellt, so dass Dopanden mit verlängerten Flügelgruppen erhalten werden konnten. Die übrigen verwendeten Salicylaldehyde sind käuflich.

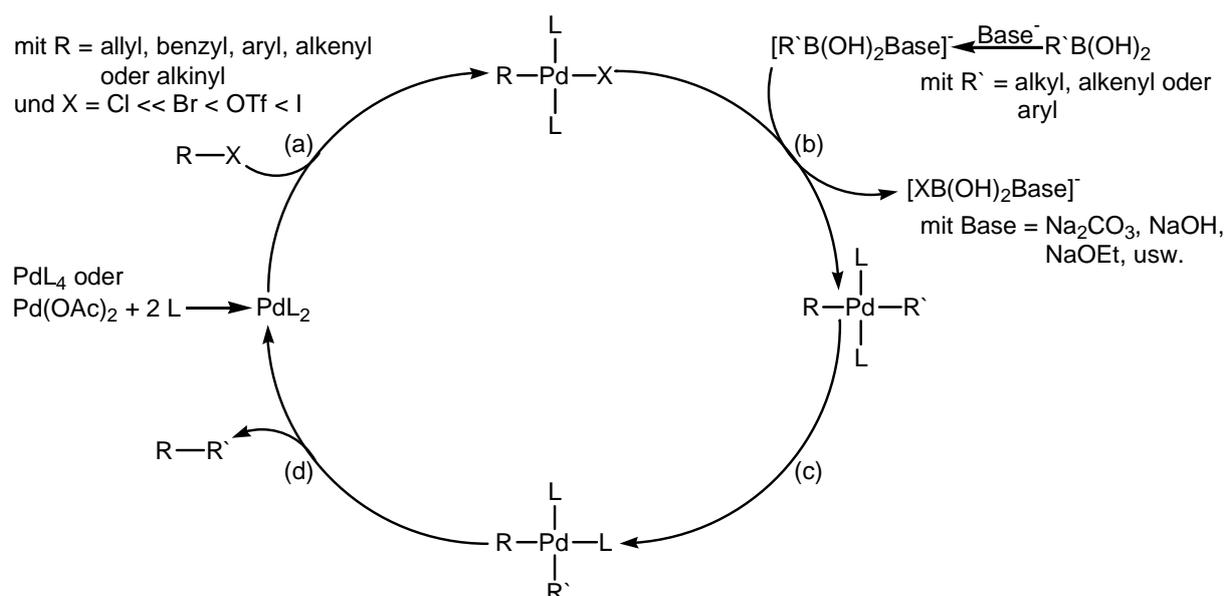
Inhärent dissymmetrische Verbindungen (wie z.B. Biphenyl- und Diazocinderivate) weisen in bestimmten nematischen Phasen hohe Verdrillungsstärken auf, wenn die geometrischen Faktoren zwischen nematischem Wirt und dem chiralen Gast kompatibel sind¹². Die Darstellung solcher Biaryl-derivate oder auch alkylierter Salicylaldehyde mit Biphenylstruktur erfolgte über die Suzuki-Kupplung. Im Allgemeinen werden bei dieser Pd-katalysierten Kreuzkupplung Aryl-, Alkenyl- oder Alkynylhalogenide mit Organoboranverbindungen zur Reaktion gebracht (Schema 7).



Schema 7: Reaktionsgleichung zur Suzuki-Kupplung

In den meisten Fällen handelt es sich bei den Organoboranverbindungen um Boronsäuren, welche relativ leicht zu handhaben, thermoresistent und zudem luft- bzw. wasserstabil sind. Durch die Umsetzung mit einer Base erhält man eine aktivierte Boronsäure (Boronatanion) mit einem tervalentem Boratom⁷⁹.

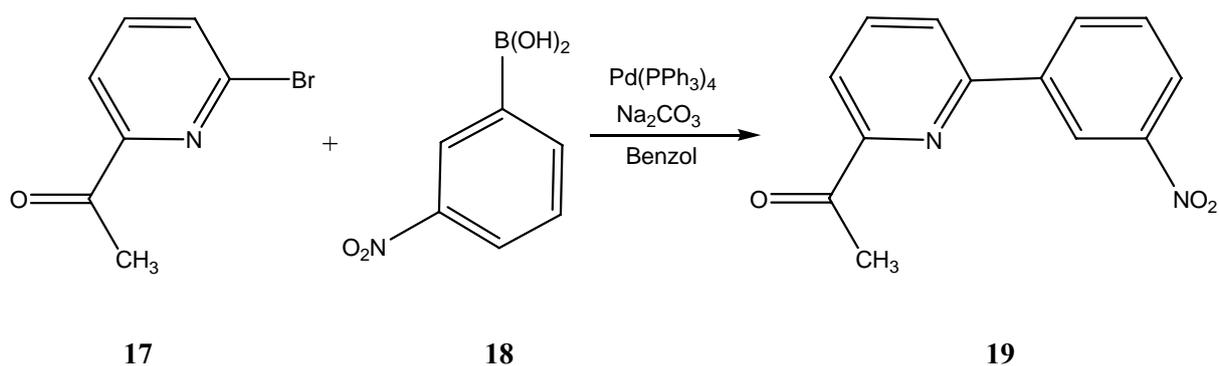
In den vergangenen Jahren haben neben der Suzuki-Reaktion noch eine Reihe weitere Pd-katalysierte C-C-Verknüpfungsreaktionen in der organischen Chemie eine große Bedeutung erlangt. Der Mechanismus der Suzuki-Kupplung lässt sich, ähnlich wie bei den eng verwandten Stille- und Heck-Kupplungen durch einen Katalysezyklus, wie er in Schema 8 dargestellt ist, erklären⁸⁰.



Schema 8: Katalysezyklus der Suzuki-Kupplungsreaktion

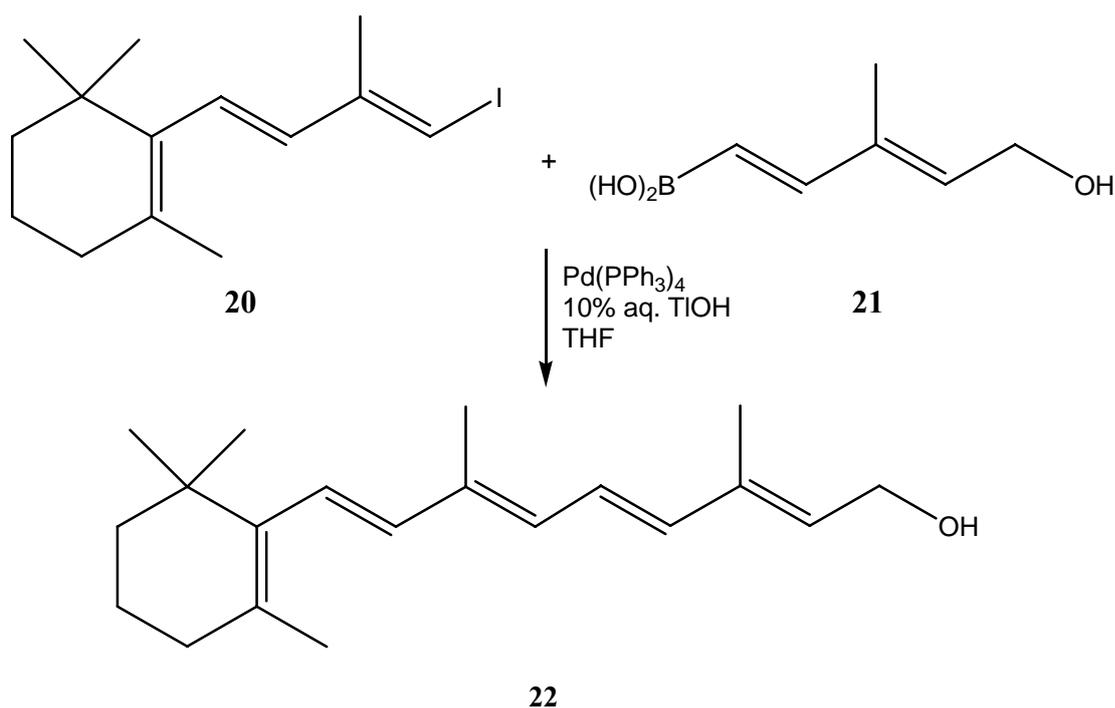
Analog zu der Heck-Reaktion, beginnt auch die Suzuki-Reaktion mit einer oxidativen Addition, bei der das Halogenid mit dem Palladium(0)-Komplex unter Bildung einer Palladium(II)-Spezies umgesetzt wird (a). Oft ist die oxidative Addition der für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit relevante Schritt. Während in der Heck-Kupplung eine syn-Addition eines Alkens folgt, findet in der Suzuki-Reaktion ein X/R'-Austausch, das heißt eine Transmetallierung statt. Hier wird der Rest R' von der aktivierten Boronsäure auf das Palladium unter Bildung derjenigen Palladium(II)-Spezies übertragen, die nun die zu kuppelnden Einheiten R und R' trägt (b). Nach darauffolgender trans \rightarrow cis-Umlagerung (c) schließt eine reduktive Eliminierung zum Substitutionsprodukt unter Wiedergewinnung des Katalysators den Cyclus (d)⁸⁰.

Weitere Vorteile der Suzuki-Kupplung sind die relativ geringe Toxizität der Reagenzien, die hohe Selektivität der Kreuzkupplung, die leichte Zugänglichkeit der benötigten Boronsäuren über z.B. Hydroborierung und Haloborierung, sowie die in Schema 9 dargestellte Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen⁷⁹.



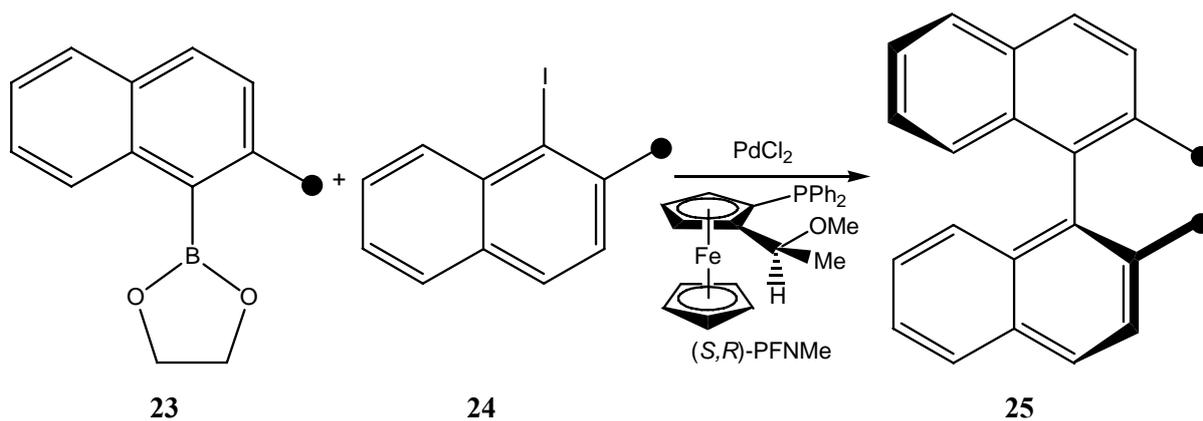
Schema 9: Suzuki-Kupplung in Anwesenheit anderer funktioneller Gruppen

Ein probates Mittel zur stereoselektiven Synthese von konjugierten Dienen **22** stellt die Kupplung von Alkenylboronsäuren **21** mit Alkenylhalogeniden **20** dar, die unter Retention erfolgt und somit nur ein Produkt liefern kann (Schema 10)⁷⁹.



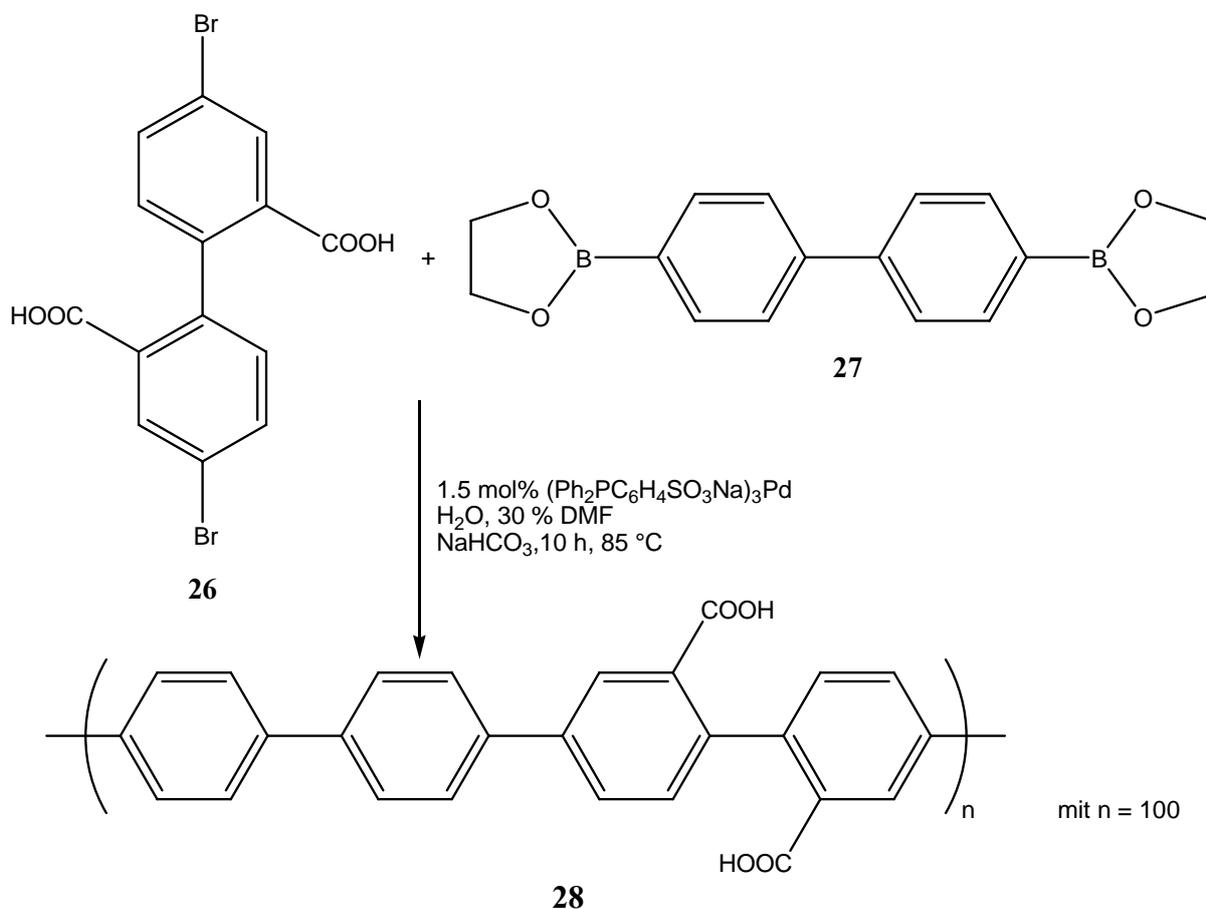
Schema 10: Darstellung des Retinols **22**

Die Anwendung von chiralen Katalysatoren ermöglicht in der asymmetrischen Variante der Suzuki-Reaktion eine enantioselective Darstellung von Binaphthylverbindungen **25** (Schema 11)⁷⁹.



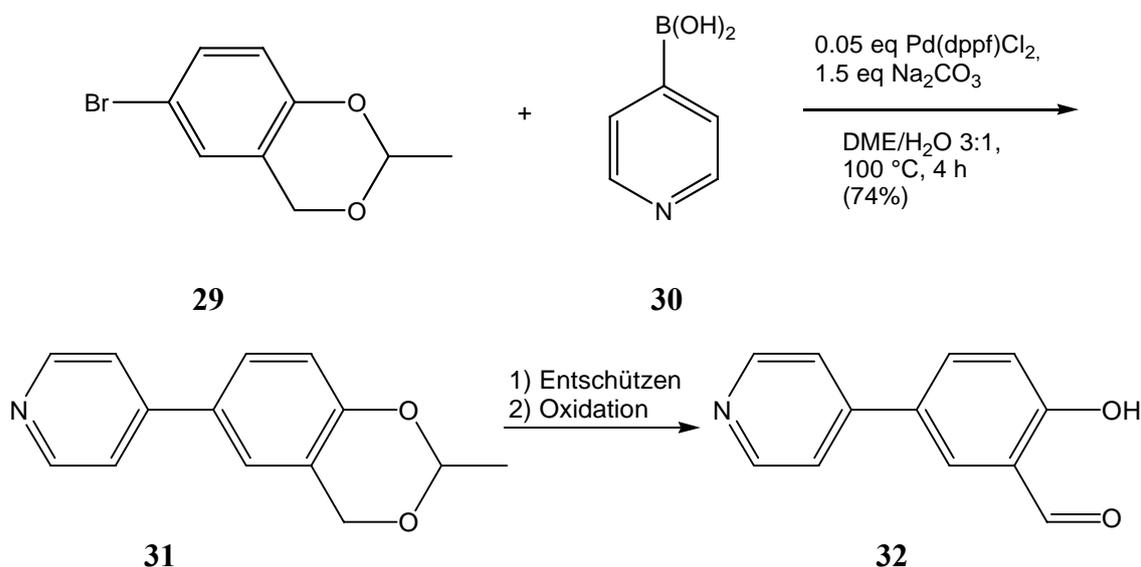
Schema 11: Enantioselektive Darstellung des Binaphthylens 25

Desweiteren lassen sich durch die Kupplung von Arylboronsäuren mit Arylhalogeniden Biphenylene synthetisieren. Bei entsprechend disubstituierten Aromaten **26** und **27** können mit Hilfe der Suzuki-Kupplung sogar Polyphenylenpolymere **28** erzeugt werden (Schema 12). Polyphenylenpolymere sind starre, stäbchenförmige Moleküle mit einer Reihe von interessanten technischen Eigenschaften⁷⁹.



Schema 12: Mehrfache Kupplung zum Polyphenylenpolymer 28

Wie bereits in meiner Diplomarbeit³⁰ angeführt wurde, konnte nach einer Vorschrift von G. A. Morris und S. T. Nguyen⁸¹ der Salicylaldehyd **35a** mit einer Biphenyleinheit hergestellt werden. G. A. Morris und S. T. Nguyen beschreiben in ihrer Publikation verschiedene Versuche, den 5-(4-Pyridyl)salicylaldehyd **32** in einer möglichst ökonomischen Weise zu erzeugen. Dabei sollte dieser in wenigen Syntheseschritten und akzeptablen Ausbeuten zugänglich sein. Nach der Durchführung einer Kreuzkupplung mit dem Katalysator 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-palladium(II)-chlorid ($\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$), der käuflichen Pyridin-4-boronsäure **30** und der Arylhalogenidkomponente **29** konnte das Zwischenprodukt **31** mit 74 %iger Ausbeute erhalten werden, welches nach Entschützen und darauffolgender Oxidation einer Hydroxylgruppe zur Aldehydfunktion zum gewünschten Produkt **32** umgewandelt wurde (Schema 13).

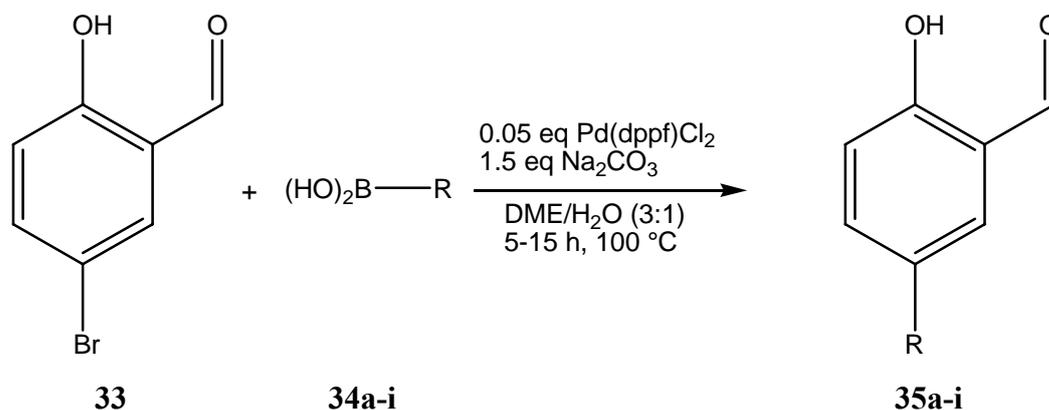


Schema 13: Dreistufige Darstellung des Biarylaldehyds **32 über eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung mit der geschützten Arylhalogenidkomponente **29****

Aufgrund der oben erwähnten Toleranz dieser C-C-Verknüpfungsmethode gegenüber anderen funktionellen Gruppen (u.a. auch die OH-Gruppe), konnten die Autoren die Kupplung auch direkt mit 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd **33** und Pyridin-4-boronsäure **30** ausführen. Die Vorteile bestehen darin, dass hier auch der Aldehyd kommerziell erhältlich ist, und dass die letzten beiden Reaktionsritte überflüssig werden. Das Endprodukt ließ sich somit in nur einer Stufe mit 67 %iger Ausbeute herstellen.

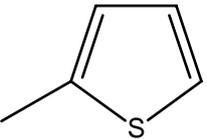
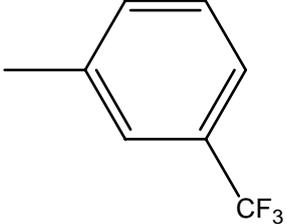
In Analogie zu Lit.⁸¹ wurden entsprechend dem nachstehenden Reaktionsschema 14 die in Tabelle 1 aufgeführten Kupplungsprodukte **35a-i** synthetisiert. Dabei ist stets 5-Brom-2-

hydroxybenzaldehyd **33** in Gegenwart von 5 mol-% des Pd-Katalysators in einem DME/Wasser-Gemisch im Verhältnis von 3:1 mit diversen Boronsäuren **34a-i** durch fünf- bis fünfzehnständiges Erhitzen unter Rückfluss umgesetzt worden. Die verwendeten Boronsäuren, die Reaktionszeiten und die erzielten Ausbeuten sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgelistet.



Schema 14: Synthese der aromatischen 2-Hydroxyaldehyde **35a-i**

Tabelle 1: Zur Synthese der aromatischen 2-Hydroxyaldehyde **35a-i**

<i>R</i>	<i>Boronsäure</i>	<i>Reaktionszeit</i>	<i>Produkt</i>	<i>Ausbeute/Umsatz</i>
Ph	34a	5 h	35a	68 %
4-PhO-C ₆ H ₄	34b	5 h	35b	13 %
4-Cl-C ₆ H ₄	34c	15 h	35c	51 %
4-PrO-C ₆ H ₄	34d	7 h	35d	11 %
4-EtO-C ₆ H ₄	34e	7 h	35e	10 %
4-Ph-C ₆ H ₄	34f	7 h	35f	10 % Umsatz
4-MeS-C ₆ H ₄	34g	15 h	35g	23 %
	34h	5 h	35h	82 %
	34i	5 h	35i	48 %

Die Aufarbeitungen dieser neuartigen Salicylaldehyde erwiesen sich als relativ kompliziert. In allen Fällen wurde in Anlehnung an Lit.⁸¹ eine säulenchromatographische Reinigung durchgeführt. Speziell bei den Verbindungen **35d** und **35e** sind einige Nebenprodukte entstanden und die Verunreinigungen zeigten ein ähnliches Laufverhalten wie das Produkt, so dass jeweils zweimal chromatographiert werden musste, was sich wiederum in den moderaten Ausbeuten bemerkbar macht. Die Verbindung **35f** konnte nicht in reiner Form isoliert werden und wurde im nächsten Reaktionsschritt als Rohprodukt eingesetzt.

II.2.3 Kondensationsreaktion der regioisomeren Aminoalkohole **1** und **2** mit Salicylaldehyden zu homochiralen, tridentalen Iminliganden

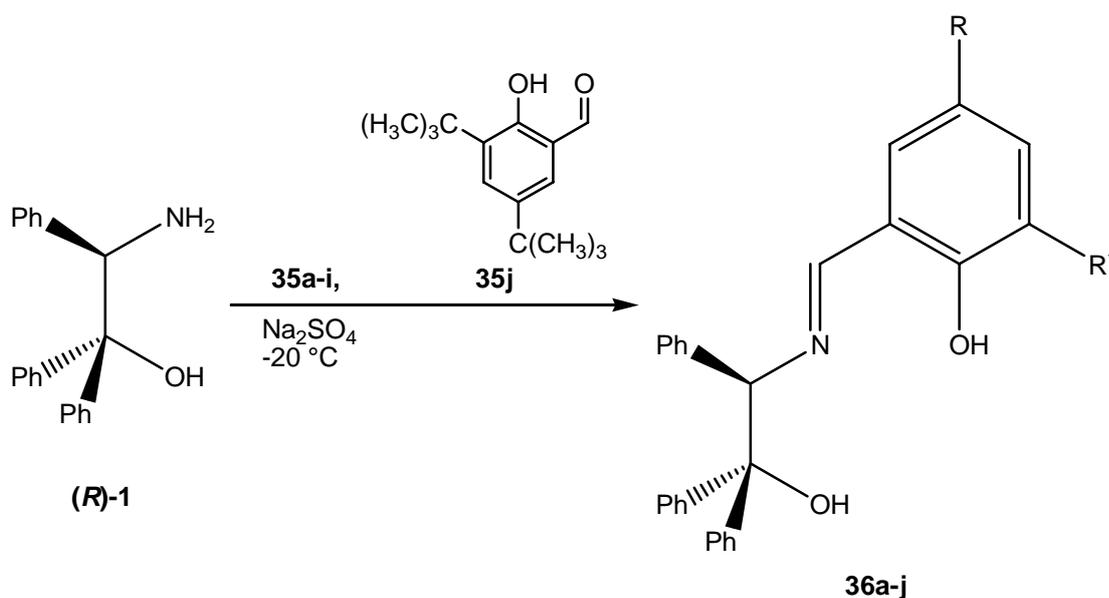
Bei den Iminkondensationen einiger über die Suzuki-Kupplung hergestellter Biphenylderivate mit dem Aminoalkohol **2** trat als Problem die Abspaltung von Benzaldehyd auf. Diese Fragmentierung konnte bereits in meiner Diplomarbeit³⁰ anhand spektroskopischer Daten nachgewiesen werden. Das ¹H-NMR-Spektrum enthielt zu wenig Signale für die aromatischen Protonen und das Signal für die Hydroxygruppe der Aminoalkoholeinheit tauchte ebenfalls im Spektrum nicht auf. Massenspektrometrisch wurden nur M⁺-Peaks erhalten, die exakt um die Molmasse von Benzaldehyd zu niedrig waren. Solche Proben besaßen stets einen typischen, marzipanartigen Geruch. Aus diesem Grund wurde zur Herstellung der Titankomplexe mit den über die Suzuki-Kupplung eingeführten verlängerten Flügelgruppen immer die zu **2** regioisomere Verbindung **1** verwendet.

Bei der Iminkondensation wurde als Trockenmittel wasserfreies Natriumsulfat eingesetzt, um das entstehende Reaktionswasser zu binden. Die Reaktion ist unter Verwendung des Aminoalkohols **1** als Nucleophil stark temperaturempfindlich, da durch die neu geknüpfte Imindoppelbindung eine Tautomerie am Stickstoffatom stattfinden kann. Durch diesen Prozess geht das Stereozentrum verloren, so dass eine Temperaturkontrolle bei -20 °C nötig war. Der zu **1** isomere Aminoalkohol **2** besitzt diese Problematik nicht, da hier durch das Vorhandensein eines zweiten Phenylsubstituenten am Kohlenstoffatom welches die Aminogruppe trägt, eine Tautomerisierung durch die zweite mögliche Konjugation der Imindoppelbindung nicht eintreten kann. Hier musste sogar in den meisten Fällen wegen des sterischen Einflusses der beiden geminalen Phenylgruppen auf die Aminofunktion als Nucleophil die Kondensation bei höheren Temperaturen stattfinden. Die

Versuchsdurchführungen wurden in Anlehnung an Arbeitsvorschriften aus Lit.^{31,32} vorgenommen. Da die Aminoalkohole nur schlecht in reinem Methanol löslich sind, diente in beiden Reaktionen stets ein Dichlormethan-Methanol-Gemisch als Lösungsmittel. Der Aldehyd wurde jedoch, wenn die Löslichkeit es zuließ, in reinem Methanol oder ebenfalls mit einem Zusatz an Dichlormethan als Cosolvens aufgenommen.

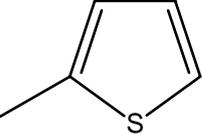
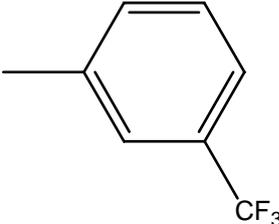
II.2.3.1 Darstellung der Iminliganden basierend auf (*R*)-1

Durch die langsame Zugabe von angesetzten Lösungen der Aldehyde **35a-i**, sowie des käuflichen Aldehyds **35j** zu jeweils einer auf -20 °C abgekühlten Lösung des Ethanolamins (*R*)-1, kam es zu einer spontanen Gelbfärbung infolge der Bildung der neuen Schiffschen Basen **36a-i** sowie der bereits literaturbekannten Verbindung **36j**³¹ (Schema15). Die Reaktionszeit betrug 48 Stunden. Im Falle des Imins **36j**, dessen Titankomplex in unserem Arbeitskreis schon als Katalysator in der enantioselektiven Synthese zum Einsatz gekommen ist, wurde der Ansatz 72 Stunden gerührt. Da diese Imine bei höheren Temperaturen nicht stabil sind, kam eine Umkristallisation als Aufarbeitungsvariante nicht in Frage. Die Liganden **36a**, **36b**, **36f** und **36g** wurden wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit als Rohprodukte weiter umgesetzt, während die Verbindungen **36c**, **36d**, **36e**, **36h** und **36i** durch Rühren in *n*-Pentan und anschließender Filtration isoliert werden konnten. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte auch **36j** in reiner Form erhalten werden. Die Umsätze lt. ¹H-NMR-Spektren bzw. Ausbeuten betragen zwischen 21 und 98 % und sind in Tabelle 2 aufgeführt.



Schema 15: Synthese der Iminliganden basierend auf (*R*)-1

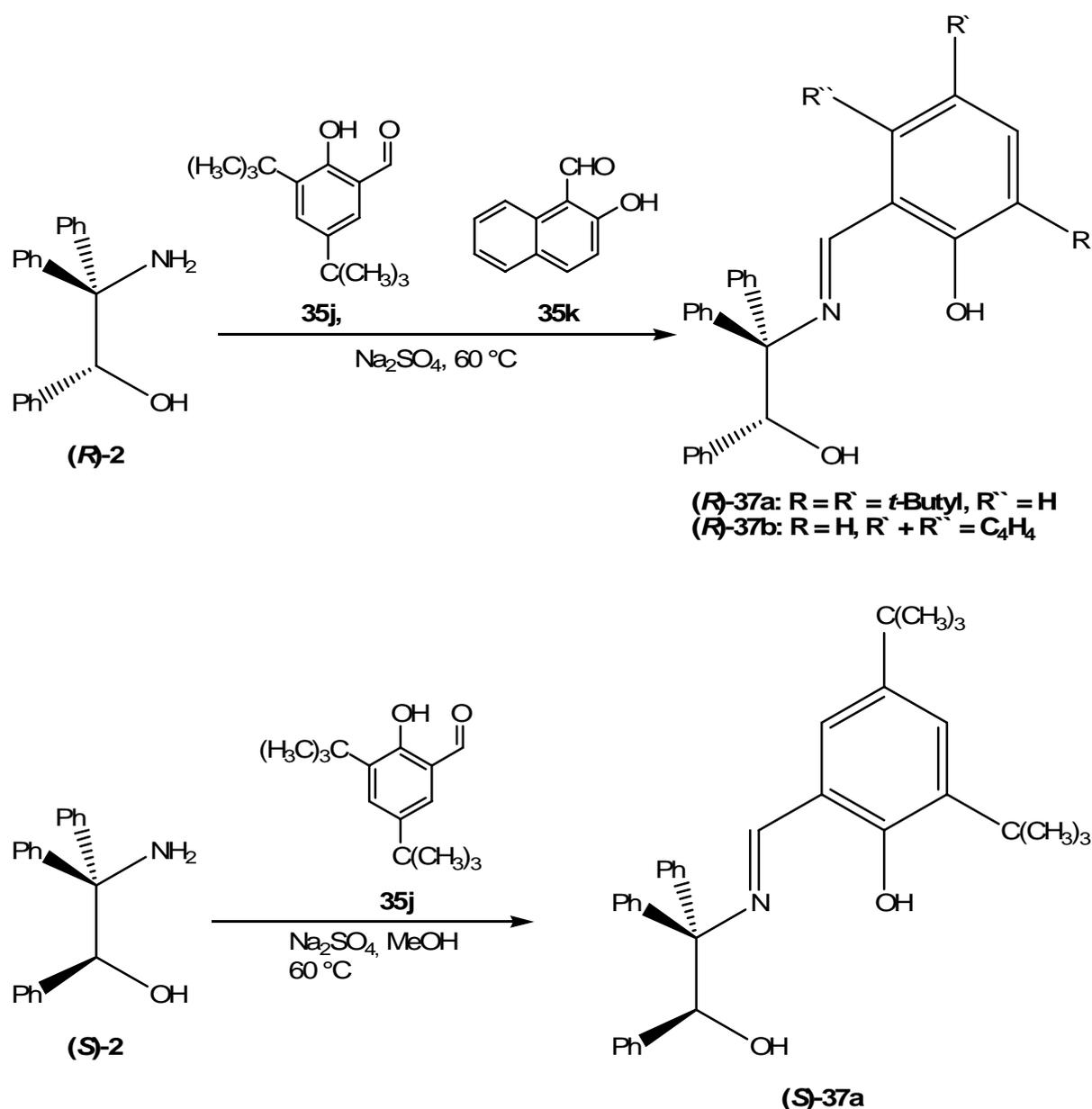
Tabelle 2: Zur Synthese der Iminliganden basierend auf (R)-1

<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>Aldehyd</i>	<i>Imin</i>	<i>Ausbeute/Umsatz</i>
Ph	H	35a	36a	68 % Umsatz
4-PhO-C ₆ H ₄	H	35b	36b	43 % Umsatz
4-Cl-C ₆ H ₄	H	35c	36c	51 %
4-PrO-C ₆ H ₄	H	35d	36d	83 %
4-EtO-C ₆ H ₄	H	35e	36e	91 %
4-Ph-C ₆ H ₄	H	35f	36f	21 % Umsatz
4-MeS-C ₆ H ₄	H	35g	36g	98 % Umsatz
	H	35h	36h	94 %
	H	35i	36i	98 %
<i>t</i> -Butyl	<i>t</i> -Butyl	35j	36j	87 %

II.2.3.2 Darstellung der Iminliganden basierend auf 2

Da sich jedoch die aus dem Ethanolamin **1** abgeleiteten Imine nicht zu chiralen Borverbindungen als eine weitere mögliche Substanzklasse für den Einsatz als Dopanden umsetzen ließen, musste hier Verbindung **2** mit den kommerziell erhältlichen Salicylaldehyden **35j** und **35k** zur Reaktion gebracht werden, bei denen eine Fragmentierung unter Abspaltung von Benzaldehyd bislang nicht zu beobachten war. Mit einem aus dem *di-tert.*-Butyl-Derivat (**S**)-**37a** abgeleiteten regioisomeren Titankomplex soll an einer anderen Stelle (s. Kapitel II.2.6.1) ein Versuch zur Darstellung eines farblosen Dopanden beschrieben werden.

Nach Arbeitsvorschriften aus Lit.³¹ wurden unter Verwendung von **2** die Reaktionsansätze nach der Aldehydzugabe bei 60 °C unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (Schema16). Die Reaktionszeiten für die literaturbekannten *di-tert.*-Butyl-Derivate (**R**)- und (**S**)-**37a** betragen je 12 Stunden, während der Ansatz beim ebenfalls bekannten Naphthylderivat (**R**)-**37b** 13 Stunden gerührt hat. Die Rohprodukte wurden alle chromatographiert und die Ausbeuten betragen 69, 57 und 81 %. Im Falle von (**R**)- und (**S**)-**37a** diente nur Methanol als Lösungsmittel. Der Titankomplex von **37a** ist von B. Mai⁸² als Katalysator in der enantioselektiven Torgov-Cyclisierung eingesetzt worden. Auch der Komplex von (**S**)-**37b** wurde, wie eingangs bereits erwähnt, von A. Hahn³² als Dopand bei der BASF AG in den Nematen ZLI-1840, LC1 und ZLI-1695 vermessen und erzielte dabei ungewöhnlich hohe HTP-Werte bis zu 250 μm^{-1} .



Schema 16: Synthese der Iminliganden basierend auf (*R*)- und (*S*)-**2**

II.2.4 Darstellung der Titan(IV)-Bisligandenkomplexe als chirale Dopanden

Abgeleitet von β -Aminoalkoholen sind in den vergangenen Jahren eine Reihe von Imin-Alkoxytitan-Komplexen in der enantioselektiven Katalyse eingesetzt worden. Sie fanden ihre Anwendung z.B. in der Addition von Diketenen an Aldehyden^{83,84,85} oder in Trimethylsilylcyanierungen^{86,87,88}.

II.2.4.1 Darstellung der Titankomplexe basierend auf 36a-j und (S)-37a

In Anlehnung an Lit.³¹ wurden die chiralen Bisligandenkomplexe **38a-k** des Typs L_2^*Ti durch eine 2:1-Umsetzung der in Kapitel II.2.3 vorgestellten homochiralen, tridentalen Iminen **36a-j** und **(S)-37a** mit Orthotitansäuretetraisopropylester erhalten. Der Ligand wurde unter Schutzgasatmosphäre in absolutem Dichlormethan vorgelegt, so dass die Titankomponente bei Raumtemperatur über eine Serumkappe injiziert werden konnte. In den meisten Fällen ist die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt worden. Bei dieser Umesterung werden vier Äquivalente 2-Propanol freigesetzt; die meist hellgelbe Iminlösung wird orangebraun.

Die Iminliganden komplexieren am Titan(IV)-Atom zu einem meridional konfigurierten, oktaedrischen Bisligandenkomplex. In Abbildung 15 ist das Zentralatom mit seinen sechs Koordinationsstellen schematisch abgebildet. Die Sauerstoffatome der Liganden umgeben das Titan quadratisch planar, während die beiden Stickstoffatome die vertikale Bezugsachse des Oktaeders bilden. Diese einkernigen Komplexe sind damit koordinativ abgesättigt, und das Titan besitzt nun die Elektronenkonfiguration $[Ar] 3d^{10} 4s^2$. Die Verbindungen zeichnen sich durch ihre relativ hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit aus, was unter anderem auch auf die abgeschlossenen 3d- und 4s-Orbitale zurückzuführen ist.

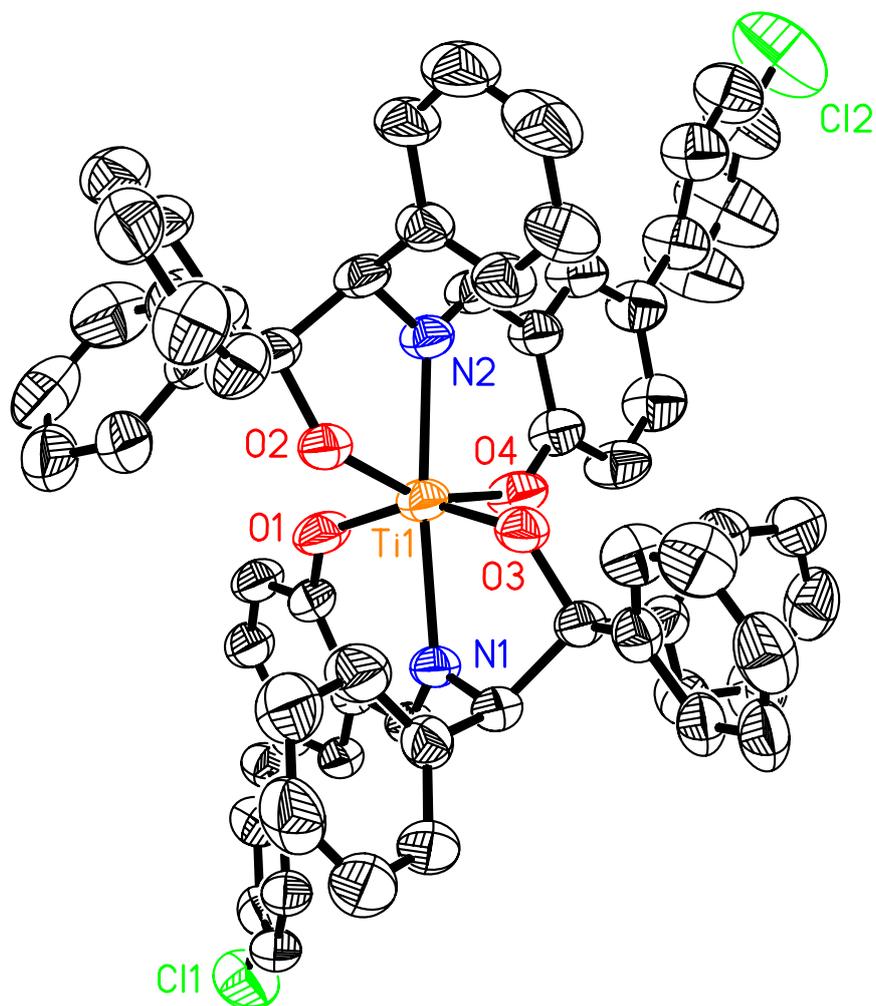


Abbildung 16: Kristallstruktur des Komplexes **38c**

Um auch Informationen über die absolute Konfiguration der anderen Titanverbindungen zu erhalten, wurden von den Komplexen **38b-e**, sowie **38j** die CD-Spektren in Acetonitril aufgenommen und miteinander verglichen (Abbildung 17)⁹⁰. Durch die Komplexierung der beiden monomeren Iminchromophore am Titan können diese in Wechselwirkung zueinander treten. Es kommt zu einer Dipol-Dipol-Kopplung ihrer beiden Übergangsdipolmomente, wodurch man im CD-Spektrum ein CD-Couplet sieht⁹¹. Da in den Iminliganden prinzipiell mehrere Übergänge möglich sind, kann man davon ausgehen, dass auch mehrere CD-Couplets auftreten. Wie man anhand der Spektren deutlich erkennt, zeigen alle vermessenen Komplexe, basierend auf dem Aminoalkohol (**R**)-**1**, die gleichen Effekte wie **38c**. Daraus lässt

sich schlussfolgern, dass diese Verbindungen auch die gleiche absolute Konfiguration besitzen, die bereits bei dem Vertreter **38c** mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte. Im Folgenden soll lediglich auf den langwelligsten Übergang der beiden Iminchromophore näher eingegangen werden. Alle Spektren liefern für den langwelligsten Übergang ein negatives Couplet. Der positive kurzwelligere Bereich liegt zwischen ca. 360 und 380 nm, während der negative langwelligere Bereich zwischen ca. 425 und 450 nm wiederzufinden ist. Das negative CD-Couplet ist ein Indiz dafür, dass die beiden Iminchromophore mit ihren Übergangsdipolmomenten μ_1 und μ_2 eine linkshelicale Anordnung (d.h. gegen den Uhrzeigersinn) im Komplex einnehmen und damit einen negativen Dihedralwinkel einschließen. Dieses Resultat entspricht auch der oben bereits erwähnten Strukturzuordnung von **38c**, die ebenfalls eine (A)-Konfiguration (anti-clockwise) ergeben hat.

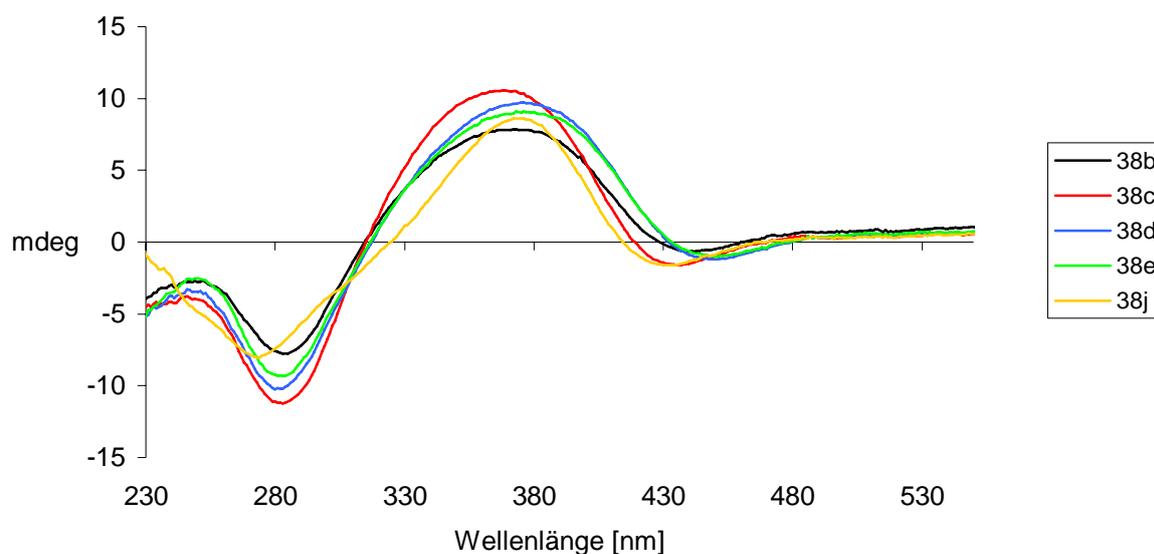
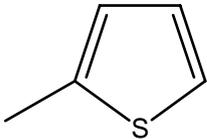
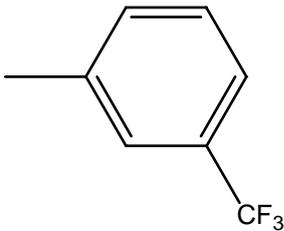


Abbildung 17: CD-Spektren der Titankomplexe 38b-e und 38j

Die Entstehung der Titankomplexe konnte spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden. In allen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren fällt besonders die durch die Komplexierung hervorgerufene Tieffeldverschiebung des Signals für das Iminproton auf. Zudem ändert sich in der Regel auch die chemische Verschiebung des Signals für das benzyliche Proton am Triphenylethangerüst von ca. 5.5 auf 6.4 ppm. Speziell in den Spektren der Biaryl-derivate war nun bei ca. 5.5 ppm ein Dublett für zwei ortho-phenolato-Protonen mit Kopplungskonstanten von etwa 8.7 Hz zu erkennen. Massenspektrometrisch wurden die Komplexe wegen ihrer hohen Molekulargewichte mit der verhältnismäßig schonenden FAB-Methode untersucht. So konnten die Molekülonen mit einer typischen Intensitätsverteilung, die durch die unterschiedliche prozentuale Verteilung der natürlich vorkommenden Titanisotope hervorgerufen wird, detektiert werden. Alle Titankomplexe zeichnen sich durch relativ hohe spezifische Drehwerte zwischen $+671^\circ$ und $+890^\circ$ aus, die jeweils in Chloroform mit einer Konzentration von $c = 1$ und bei einer Temperatur von 20°C gemessen worden sind. Die einzigen Ausnahmen stellen die beiden *t*-Butyl-Derivate **38j** und **38k** mit Drehwerten von $+353^\circ$ und -93° dar, die entsprechend nicht aus einer Biarylsalicylaldehyd-Einheit bestehen. Desweiteren stellt **38k** eine zu den anderen Komplexen regioisomere Verbindung dar, was wiederum eine Erklärung für den deutlich niedrigeren Drehwert sein könnte. Das negative Vorzeichen resultiert aus der Verwendung des (*S*)-konfigurierten Ethanolamins (*S*)-**2**. Die Ansätze wurden sechs bis acht Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Lediglich die Verbindungen **38d**, **38h** und **38i** konnten nach 72-, 96- und 24-stündigem Rühren bereits bei Raumtemperatur synthetisiert werden. In den meisten Fällen wurde das Rohprodukt chromatographiert. Bei Verbindung **38b** ist im Laufe der Reaktion das Imin teilweise hydrolysiert, so dass wieder der Salicylaldehyd entstanden ist und somit nach zweimaliger Säulenchromatographie zusätzlich eine Bisulfit-Addition durch Extraktion einer etherischen Lösung des Rohproduktes mit einer gesättigten Natriumhydrogensulfitlösung durchgeführt werden musste. Nach anschließender Umkristallisation aus Methanol konnte das Produkt noch mit 18 %iger Ausbeute isoliert werden. Bei **38e** wurde das nach der Chromatographie noch enthaltene Imin durch Rühren in *n*-Pentan mit anschließender Filtration entfernt. Die Verbindungen **38f** und **38g** konnten zwar spektroskopisch eindeutig nachgewiesen, aber trotz diverser Aufarbeitungsmethoden nicht in reiner Form isoliert werden. Die Verbindung **38j** wurde durch Umkristallisation aus einem Methanol-Chloroform-Gemisch (2:1) erhalten³¹. In Schema 17 sind die synthetisierten Komplexe ausgehend von den Iminen **36a-j** und (*S*)-**37a** aufgeführt. Tabelle 3 liefert die dazugehörigen strukturellen Informationen, sowie die erzielten Ausbeuten im Überblick.

Tabelle 3: Zur Synthese der Titankomplexe

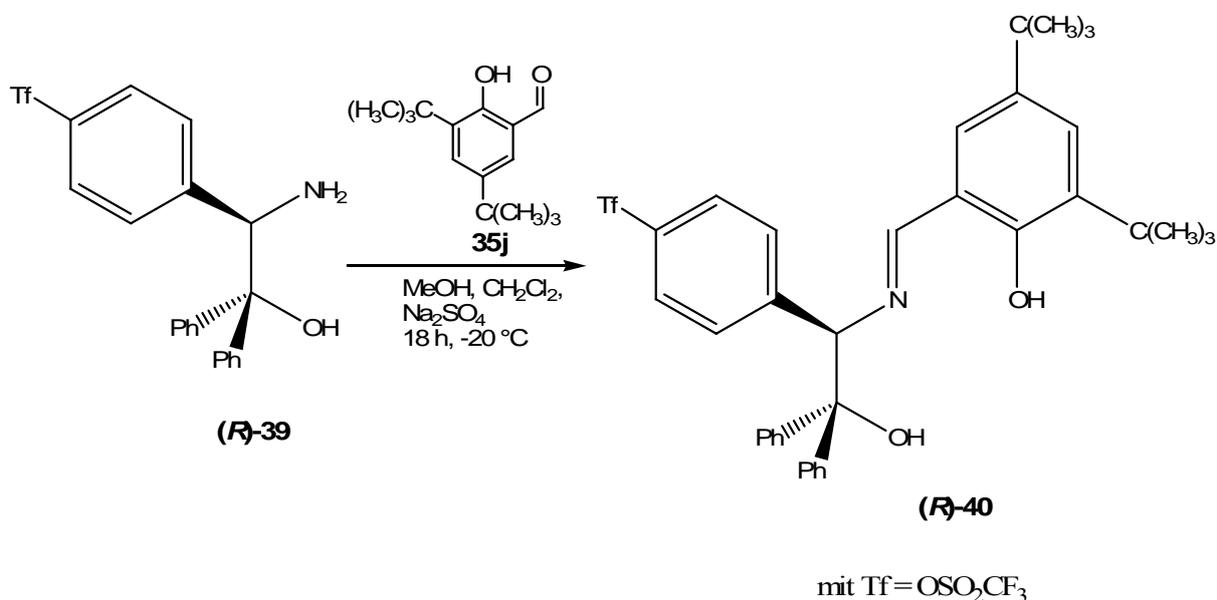
<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>Imin</i>	<i>Komplex</i>	<i>Ausbeute/Umsatz</i>
Ph	H	36a	38a	48 %
4-PhO-C ₆ H ₄	H	36b	38b	18 %
4-Cl-C ₆ H ₄	H	36c	38c	53 %
4-PrO-C ₆ H ₄	H	36d	38d	51 %
4-EtO-C ₆ H ₄	H	36e	38e	49 %
4-Ph-C ₆ H ₄	H	36f	38f	nicht bestimmt
4-MeS-C ₆ H ₄	H	36g	38g	59 % Umsatz
	H	36h	38h	75 %
	H	36i	38i	63 %
<i>t</i> -Butyl	<i>t</i> -Butyl	36j	38j	82 %
		(S)-37a	38k	57 %

II.2.4.2 Darstellung des Titankomplexes 41 mit derivatisierter Aminoalkoholkomponente

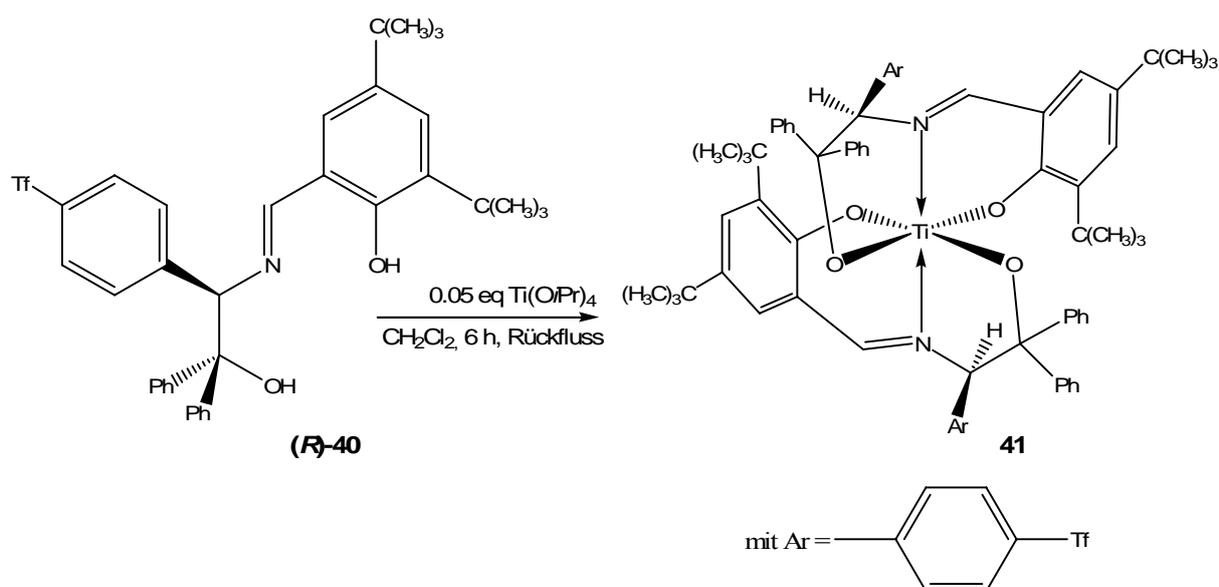
Um Informationen über die strukturellen Einflüsse der Dopanden auf die nematische Wirtsphase zu erhalten, wurde anstelle der Salicylaldehydeinheit auch der Aminoalkohol derivatisiert. Die Intention bestand darin herauszufinden, welches Strukturelement im Molekülaufbau besonderen Einfluss auf die Verdrillereigenschaften hat. Auf diese Weise wäre ein gezieltes Ligandendesign für bestimmte Mesophasen denkbar. Möglicherweise ließen sich dadurch sogar in absehbarer Zeit die für entsprechenden Applikationen benötigten HTP-Werte einstellen.

Darstellung des Imins (R)-40

Von M. Sigloch wurde der abgewandelte Aminoalkohol **(R)-39** zur Verfügung gestellt. Die Synthesevorschrift dieser Verbindung kann seiner Diplomarbeit⁹² entnommen werden. Die eigentliche Kondensationsreaktion zum Imin ist analog zu der in Kapitel II.2.3 bzw. II.2.3.1 vorgestellten Synthese der Iminliganden ausgehend vom Aminoalkohol **(R)-1** durchgeführt worden. Nachdem der Aminoalkohol zusammen mit dem Trockenmittel im Methanol-Dichlormethan-Cosolvensgemisch bei -20 °C mit einer methanolischen Lösung des Salicylaldehyds **35j** versetzt worden war und 18 Stunden bei dieser Temperatur gerührt hatte, konnte nach Filtration und Abkondensation bei jeweils 0 °C das Imin **(R)-40** durch säulenchromatographische Reinigung mit einer Ausbeute von 95 % isoliert werden (Schema 18).

**Schema 18: Synthese des Imins (R)-40***Komplexierung des Imins (R)-40 mit Ti(OiPr)₄*

Die Komplexierungsreaktion erfolgte ebenfalls, wie schon in Kapitel II.2.4.1 beschrieben worden ist, durch eine 2:1-Umsetzung des Liganden **(R)-40** mit Titan-tetraisopropoxid (Schema 19). Nachdem die Titankomponente bei Raumtemperatur injiziert wurde, konnte der Komplex **41** durch sechsstündiges Erhitzen unter Rückfluss in absolutem Dichlormethan mittels anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung als gelber Feststoff erhalten werden. Die Ausbeute betrug 14 %.



Schema 19: Synthese des Komplexes 41

II.2.5 Darstellung chiraler Borverbindungen

II.2.5.1 Darstellung von Borverbindungen basierend auf chiralen Iminen

Zur Synthese dieser neuartigen Verbindungen wurden die chiralen Dihydroxyimine **(R)-37a** und **(R)-37b**, basierend auf dem Ethanolamin **(R)-2**, mit 1.5 Äquivalenten verschiedener Boronsäuren umgesetzt. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Veresterung der Boronsäure an den beiden OH-gruppen des Dihydroxyimins (Schema 20). Die Ansätze wurden in absolutem Toluol durchgeführt, und als Trockenmittel diente gemörsertes Molekularsieb 4 Å. Die Reaktionslösungen sind drei bis vier Stunden zum Sieden erhitzt worden. Verbindung **42a** konnte nach Umkristallisation aus einem *n*-Hexan/Toluol-Gemisch (1:1) isoliert werden. Beim Rohprodukt von **42b** ist durch zweimaliges Umfällen (aus 1.: *n*-Hexan/Toluol (2:1), 2.: *n*-Hexan) die Boronsäure abfiltriert worden. Der Rückstand wurde anschließend säulenchromatographisch weiter aufgearbeitet. Nach Evaporation der Produktfraktionen erhielt man jedoch einen ölig bis harzigen Bodensatz, der in Anlehnung an Lit.⁹³, in der die kristallisationsinduzierte asymmetrische Transformation als Technik für die Kontrolle der Heteroatomkonfiguration an diastereomeren Borverbindungen untersucht wurde, in *n*-Hexan aufgenommen und am Rotationsverdampfer bei 45 °C langsam wieder

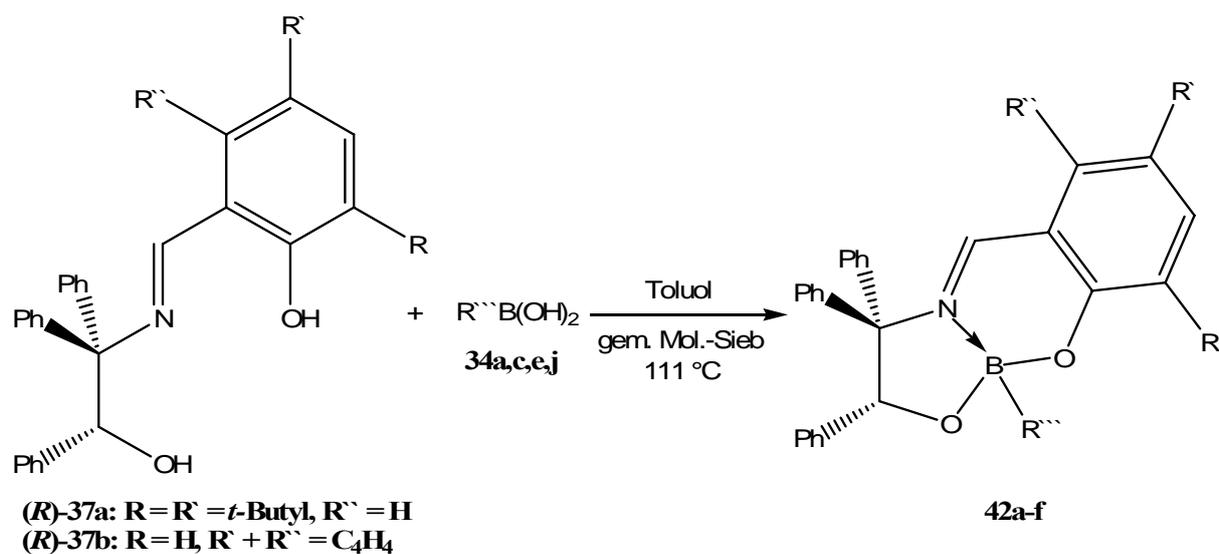
vom Lösungsmittel befreit wurde. Auf diese Weise erhielt man ein feines, hellgelbes Pulver. Die Substanzen **42c** und **42d** konnten jeweils durch einmalige Säulenchromatographie erhalten werden, während **42e** noch aus *n*-Hexan umgefällt werden musste und **42f** trotz diverser Aufarbeitungsmethoden nicht in reiner Form isoliert werden konnte. In den meisten Fällen wurden jedoch nur moderate Ausbeuten erzielt (Tabelle 4), was wahrscheinlich auch auf das leicht saure Molekularsieb und die hohen Reaktionstemperaturen, unter denen die Umsetzung stattfinden musste, zurückzuführen ist. Auch hier konnten die Produkte sowohl NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch charakterisiert werden. Als Ionisierungsmethode für das Massenspektrum wurde erneut die FAB-Variante gewählt. Dabei zeigten die Peaks für das Molekülion stets die durch die beiden natürlich vorkommenden Borisotope charakteristische Intensitätsverteilung. In allen ¹H-NMR-Spektren kann man in dem Bereich von 6.2-6.7 ppm jeweils ein stark verbreitertes Singulett oder Dublett erkennen, was sehr wahrscheinlich auf einen dynamischen Effekt zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurden mit der Verbindung **42a** temperaturabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Vergleicht man die Spektren miteinander, die bei 298 bzw. 223 K aufgenommen worden sind (s. Kapitel VII), so kann man im aromatischen Bereich feststellen, dass es infolge der Temperaturniedrigung zu einer deutlichen Strukturierung der Signale kommt. Anhand des Aufspaltungsmusters können zwei der insgesamt vier unsubstituierten Phenylringe einem ABCDE-System zugeordnet werden, während die übrigen beiden Phenylringe dem üblichen [AB]₂C-System unterliegen. Dieses Phänomen lässt vermuten, dass die beiden geminalen Phenylringe, die nach Molekülmodellen zu urteilen sich räumlich am nächsten stehen, durch gegenseitige sterische Hinderung in ihrer Rotationsfreiheit eingeschränkt sind.

=> Zuordnung der beiden Phenylringe von **42a** zum ABCDE-System im

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz) gemessen bei 223 K:

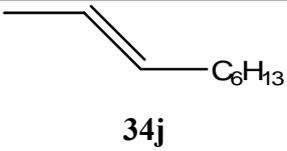
-δ = 5.69 [d, J = 7.9 Hz, 1 H, A], 6.62 [d, J = 7.8 Hz, 1 H, E], 6.77-6.82 [t, 1 H, B], 6.77-6.82 [t, 1 H, D], 7.09-7.12 [t, 1H, C]

-δ = 6.55 [d, J = 7.5 Hz, 1 H, A], 7.18-7.25 [t, 1 H, B], 7.36 [t, J = 7.2 Hz, 1 H, C], 7.51 [t, J = 7.5 Hz, 1 H, D], 7.73 [d, J = 7.8 Hz, 1 H, E]



Schema 20: Synthese der chiralen Borverbindungen

Tabelle 4: Zur Synthese der chiralen Borverbindungen

<i>Imin</i>	<i>R''' in 34a,c,e,j</i>	<i>Borverbindung</i>	<i>Ausbeute/Umsatz</i>
(R)-37a	Ph, 34a	42a	35 %
(R)-37a	4-EtO-C ₆ H ₄ , 34e	42b	19 %
(R)-37a	4-Cl-C ₆ H ₄ , 34c	42c	38 %
(R)-37a	 34j	42d	37 %
(R)-37b	4-Cl-C ₆ H ₄ , 34c	42e	17 %
(R)-37b	4-EtO-C ₆ H ₄ , 34e	42f	48 % Umsatz

Durch die Veresterung an den beiden OH-Gruppen sowie durch die koordinative Bindung des freien Elektronenpaares vom Imin-Stickstoff entsteht ein tetravalentes Boratom. Wegen der festgelegten Konfiguration am Stereozentrum des Imins wären theoretisch nur noch zwei Diastereomere denkbar. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren taucht jeder Signalsatz jedoch nur einmal auf, was wiederum darauf schließen lässt, dass durch das vorgegebene Stereozentrum im Liganden nur eine definierte Konfiguration am quarternären Boratom generiert wird. In den Abbildungen 18 und 19 sind die Kristallstrukturen des Vertreters **42c** dargestellt, anhand derer erstmals die absolute Konfiguration einer Verbindung mit einem konfigurativ stabilen Boratom bestimmt werden konnte.

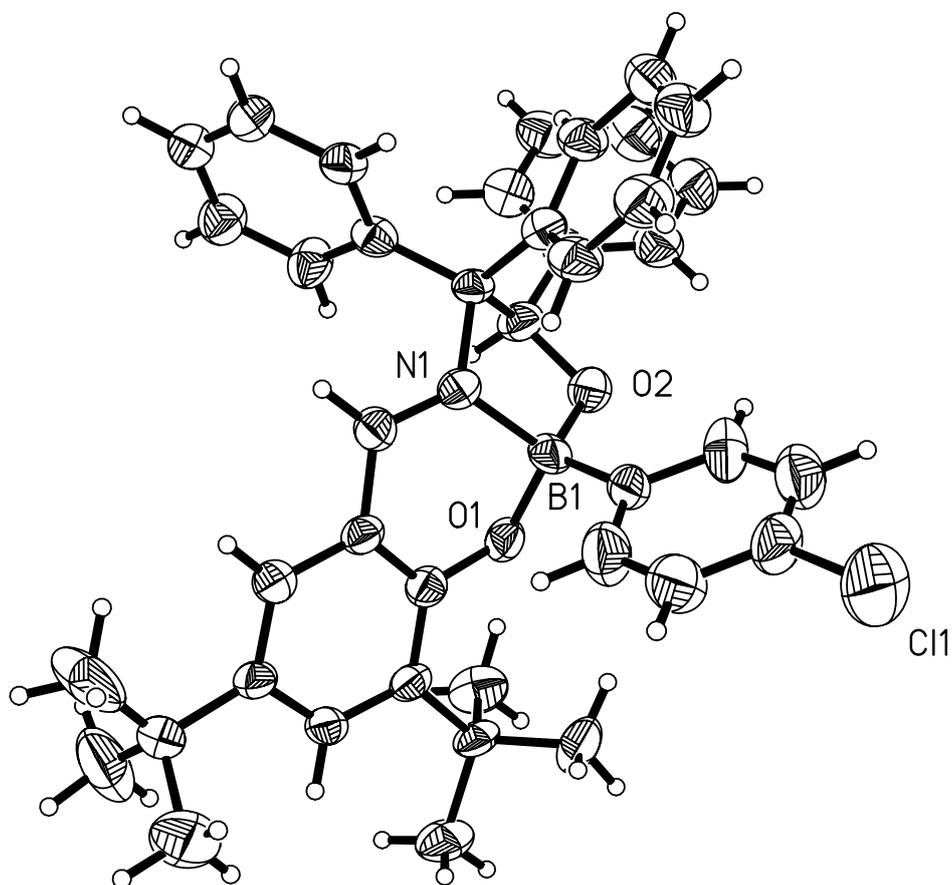


Abbildung 18: 1. Kristallstruktur von **42c**

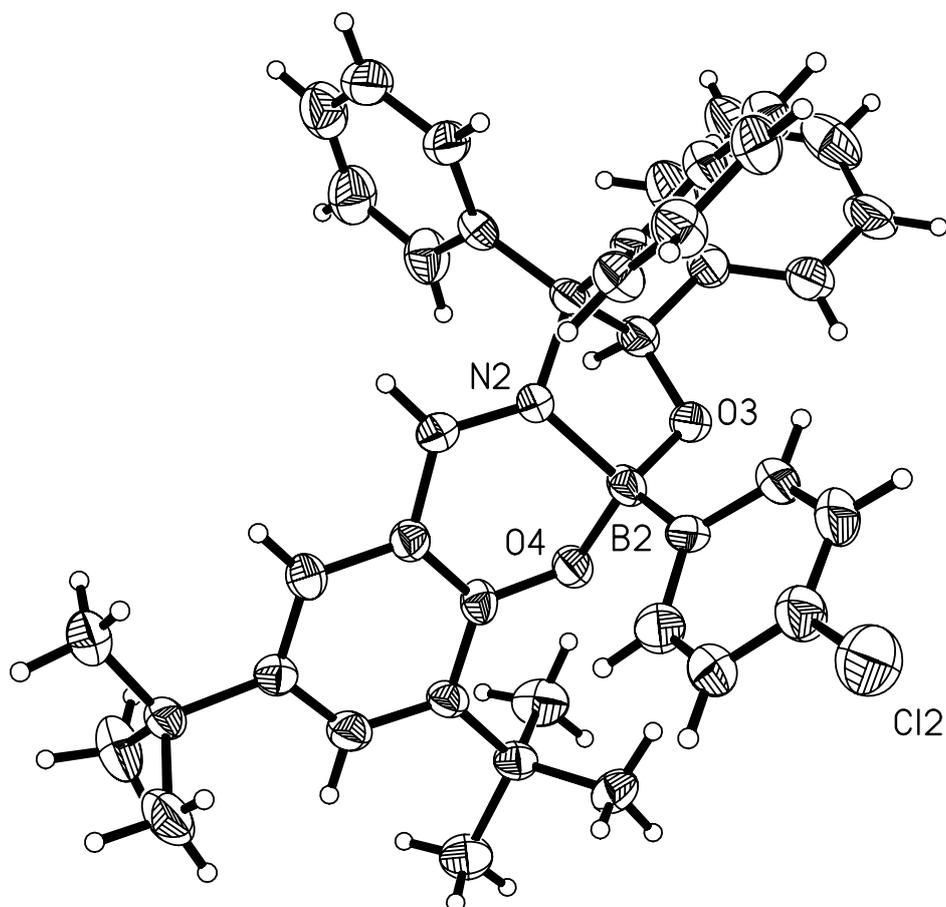
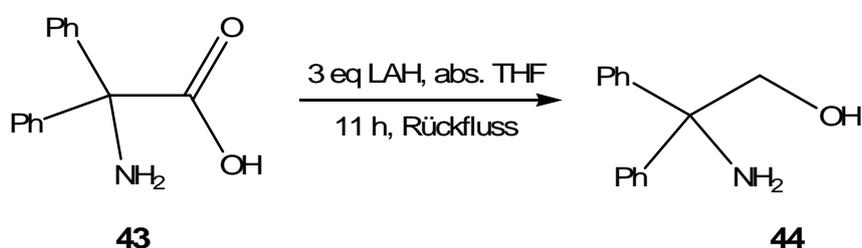


Abbildung 19: 2. Kristallstruktur von **42c**

In beiden Kristallstrukturen von **42c**, mit ihren räumlich leicht unterschiedlichen Anordnungen der Aminoalkoholeinheit, kann man deutlich erkennen, dass das chirale Boratom die (*R*)-Konfiguration besitzt. Das Stereozentrum in der Aminoalkoholkomponente ist ebenfalls (*R*)-konfiguriert und bedingt durch die Synthese bereits vorgegeben. Die Daten zur Röntgenstrukturanalyse befinden sich in Kapitel VIII.

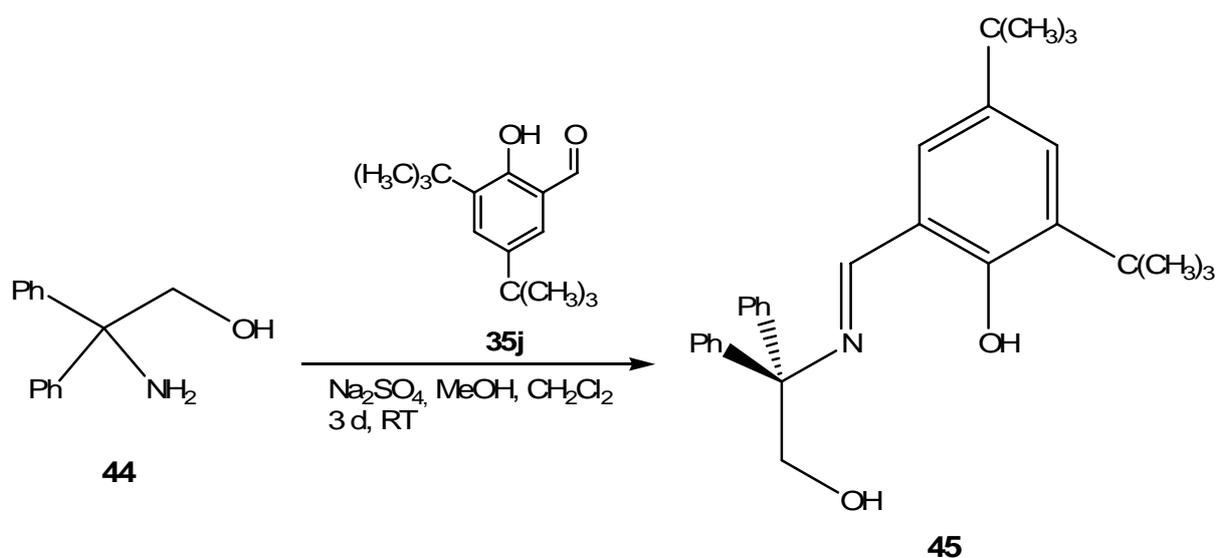
II.2.5.2 Darstellung der Borverbindung 46 basierend auf dem achiralen Imin 45

Interessant war nun an dieser Stelle herauszufinden, ob die Konfiguration am stereogenen Boratom wirklich durch die chirale Information des Liganden beeinflusst wird, oder ob das Diastereomer, das zum stabileren Kristallgitter gehört, durch langsames Evaporieren bzw. Umfällen in hoher Selektivität wegen der Thermodynamik des Phasengleichgewichts erhalten werden kann^{93,94}. Da die N-B-Bindung lediglich koordinativer Natur ist, könnte entweder das stereogene Bor gegenüber dem Gleichgewicht mit der nicht-chiralen trivalenten Borspezies resistent sein, oder das Gleichgewicht wird durch den Ligandeneinfluss bzw. die kristallisationsinduzierte asymmetrische Transformation auf die Seite des tetravalenten Bors verschoben. Deshalb sollte, ausgehend von einem Aminoalkohol ohne Stereozentrum, eine weitere Borverbindung synthetisiert und zudem mittels chiraler HPLC untersucht werden. In Analogie zu einer Arbeitsvorschrift von R. M. Devant⁹⁵, wurde α,α -Diphenylglycin **43** mit Lithiumaluminiumhydrid zu einem Aminoalkohol **44** ohne Stereozentrum reduziert. Nach elfstündigem Erhitzen unter Rückfluss in absolutem THF konnte das Produkt durch Umkristallisation aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch (1:1) mit einer Ausbeute von 63 % erhalten werden (Schema 21).



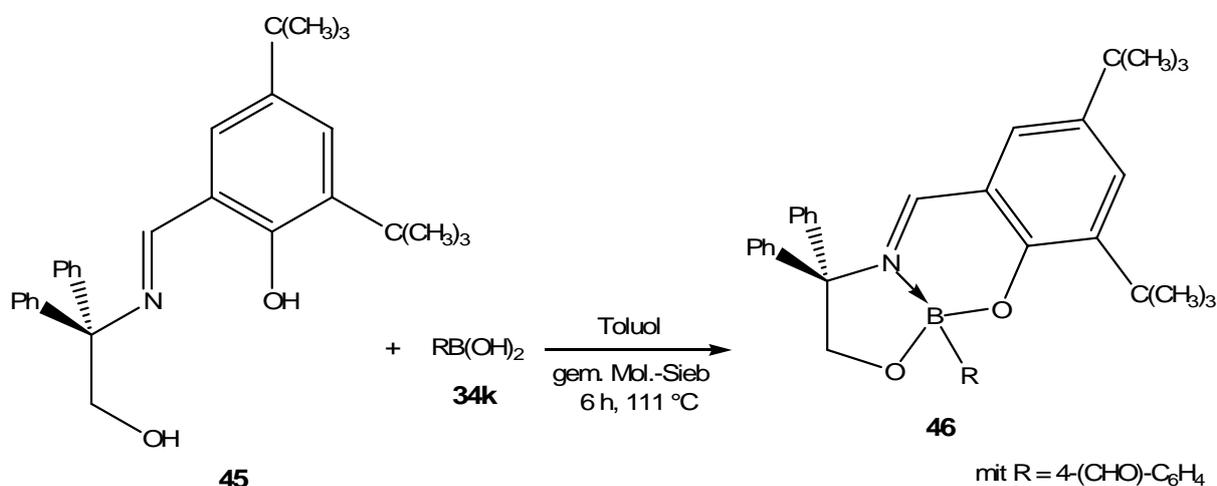
Schema 21: Synthese des Diphenylglycinols 44

In Schema 22 ist die Synthese des achiralen Liganden **45** aufgeführt. Das Imin wurde wie seine chiralen Verwandten, basierend auf dem Ethanolamin (*R*)-**2**, in einem Methylenchlorid-Methanol-Lösungsmittelgemisch dargestellt. Dabei ist der Aminoalkohol zusammen mit dem Natriumsulfat in diesem Cosolvens vorgelegt und der Salicylaldehyd **35j** – gelöst in reinem Methanol – bei Raumtemperatur langsam über die Serumkappe hinzugespritzt worden. Die einzige Abweichung bestand in der Reaktionstemperatur, insofern als versucht wurde, einen möglichst hohen Umsatz schon bei Raumtemperatur zu erzielen. Nach dreitägigem Rühren wurde das Rohprodukt chromatographiert und die Zielverbindung **45** mit einer Ausbeute von 96 % isoliert.



Schema 22: Synthese des achiralen Imins **45**

Auch die entsprechende Borverbindung wurde, wie in Schema 23 abgebildet, nach der allgemeinen Versuchsvorschrift für die diastereomeren Vertreter dargestellt. So wurde das Imin **45**, zusammen mit einem 1.5-fachen Überschuss an **34k** (4-Formylphenylboronsäure) und gemörstertem Molekularsieb 4 Å in absolutem Toluol sechs Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach anschließender Säulenchromatographie wurde das Lösungsmittel der produkthaltigen Fraktionen im Vakuum entfernt. Man erhielt erneut einen ölig-harzigen Rückstand wie bei Verbindung **42b**, so dass auch dieser in *n*-Hexan aufgenommen und bei 45 °C wieder langsam evaporiert werden musste⁹³. Auf diese Weise wurde ein hellgelbes Pulver von **46** mit 12 %iger Ausbeute erhalten.



Schema 23: Synthese der Borverbindung **46**

Die Verbindung **46** ist im Forschungszentrum Jülich in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. J. Pietruszka mittels chiraler HPLC untersucht worden. Es ergab sich das Problem, dass die Substanz in Lösung offensichtlich instabil ist und sich nach einiger Zeit zersetzt hat, so dass nur wenig Zeit für die Messung blieb.

Auch wenn man mit den gewählten Einstellungen bei dieser Substanz keine optimale Basislinientrennung erreichen konnte, geht dennoch aus dem Chromatogramm und dem daraus errechneten Enantiomerenüberschuss eindeutig hervor, dass die Verbindung **46** als Racemat vorliegt. Die Tatsache, dass es bei der chiralen HPLC zu einer Auftrennung der Enantiomeren kommt, ist neben der Röntgenstruktur nochmal ein eindeutiger Beweis dafür, dass es sich an dieser Stelle tatsächlich um ein tetravalentes Boratom handelt. Damit lässt sich aus den oben angeführten Überlegungen schlussfolgern, dass die Konfiguration am stereogenen Boratom der Verbindungen **42a-f** tatsächlich durch die bereits vorhandene stereochemische Information der Imine **(R)-37a** und **(R)-37b** generiert wird. Denn liegt dagegen wie im Imin **45** kein Chiralitätszentrum vor, so entsteht **46** als Enantiomerenpaar im Verhältnis 1:1.

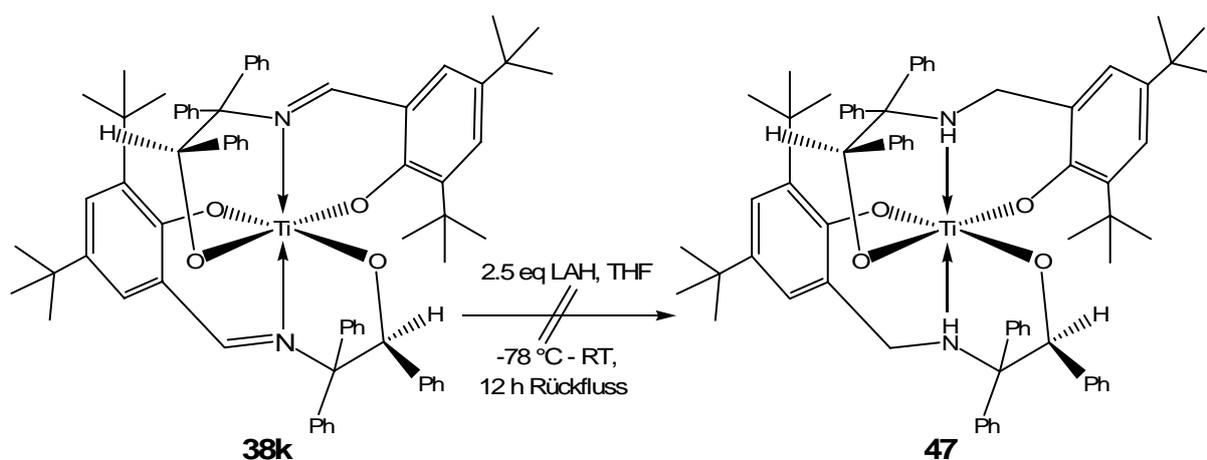
II.2.6 Darstellung farbloser Dopanden

Da in allen bisher synthetisierten Verbindungen, die als Dopand in nematischen Phasen eingesetzt werden sollen, jeweils ein Aryl-Imin-Chromophor vorhanden ist, besitzen diese stets eine hellgelbe bis gelbbraune Eigenfarbe. Dies ist jedoch in der Regel für den angestrebten Einsatz der Verbindungen in technischen Gerätschaften, wie eben z.B. elektrooptischen Anzeigevorrichtungen, ein großer Nachteil. Denn löst man die chiralen Gastmoleküle in den entsprechenden Mesophasen, so färbt sich auch die induziert cholesterische Phase gelb, wodurch bei bestimmten Applikationen Probleme entstehen. Aus diesem Grund ist bereits in Vorarbeiten von A. Hahn³² versucht worden, die Iminbindung zu reduzieren und damit den Chromophor zu beseitigen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass eine Hydrierung in Isopropanol mit 10 Mol-% Pd/C unter Normaldruck nicht stattfindet. Auch der Ansatz im Autoklaven unter Druck mit 10 Mol-% Pd/C, sowie der Versuch die Iminbindung in Isopropanol mit Natriumborhydrid zu reduzieren, blieben erfolglos und lieferten nur Zersetzungsprodukte. In meiner Diplomarbeit³⁰ wurde deshalb auf weitere Reduktionsansätze von monomeren Iminen verzichtet und stattdessen der Versuch

unternommen, die Iminbindung im stabileren, nicht hydrolyseempfindlichen Komplex zu entfernen. Hierbei wurde jedoch beobachtet, dass die Iminbindung in der Titanverbindung gegenüber einem Überschuss an Natriumborhydrid in Methanol, sowohl bei Raumtemperatur als auch nach fünfständigem Erhitzen zum Sieden, resistent ist und lediglich das Edukt zurückgewonnen werden konnte. Auch der Versuch einer nucleophilen Addition von *n*-Butyllithium an die Imindoppelbindung führte bei Temperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von bis zu 96 Stunden nicht zu dem gewünschten Produkt.

II.2.6.1 Darstellungsversuch eines farblosen Titankomplexes durch Reduktion mit LAH

Aufgrund der oben angeführten Erkenntnisse wurde in dieser Arbeit dazu übergegangen, das Imin im stabilen Komplex mit einer drastischeren Methode zu reduzieren. Hierzu wurde der unter Verwendung des Imins (**S**)-**37a** (basierend auf dem Ethanolamin (**S**)-**2**) hergestellte Komplex **38k** (s. Kapitel II.2.4.1) nach Schema 24 in Tetrahydrofuran bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2.5 Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Aber selbst nach Auftauen auf Raumtemperatur und zusätzlichem zwölfständigen Erhitzen unter Rückfluss ließen NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten nicht auf einen Umsatz zum Produkt **47** schließen.



Schema 24: Syntheseversuch des farblosen Titankomplexes **47**

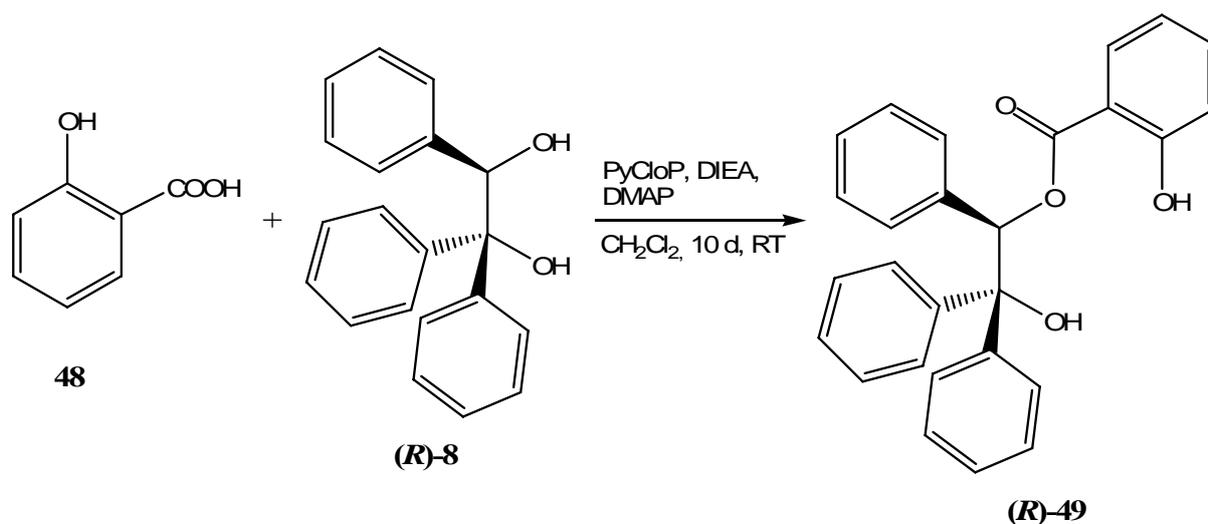
II.2.6.2 Darstellungsversuch eines farblosen Komplexes über einen farblosen Liganden

Als alternatives Synthesekonzept zur Darstellung farbloser Dopanden wurde auf die Beseitigung der bereits vorhandenen Imineinheit verzichtet und stattdessen der Versuch unternommen, einen Ester als Liganden darzustellen.

Darstellung des Esters (R)-49 als farbloser Ligand

Zur Synthese des Esters **(R)-49** wurde das Kupplungsreagenz Chlortripyrrolidino-phosphoniumhexafluorophosphat (kurz: PyCloP) verwendet. Dieses Halogenophosphoniumsalz eignet sich in hervorragender Weise zur Knüpfung von Amidbindungen und wird deshalb häufig in der Peptidchemie eingesetzt. Dieses Aktivierungsreagenz zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es leicht in einer „Eintopf“-Reaktion mit Hilfe einer Base ohne zusätzliche Voraktivierung und mit in der Peptidchemie gebräuchlichen Standardlösungsmitteln verwendet werden kann. Die weiteren Vorteile bestehen darin, dass der Einsatz des Reagenzes meistens gute Umsätze mit sich bringt und dass sich auch leicht Veresterungen damit durchführen lassen. In meiner Diplomarbeit³⁰ ist der von J. Coste, E. Frérot und P. Jouin⁹⁶ postulierte Aktivierungsmechanismus für N-geschützte Aminosäuren unter Verwendung von PyCloP beschrieben und mechanistisch dargestellt worden.

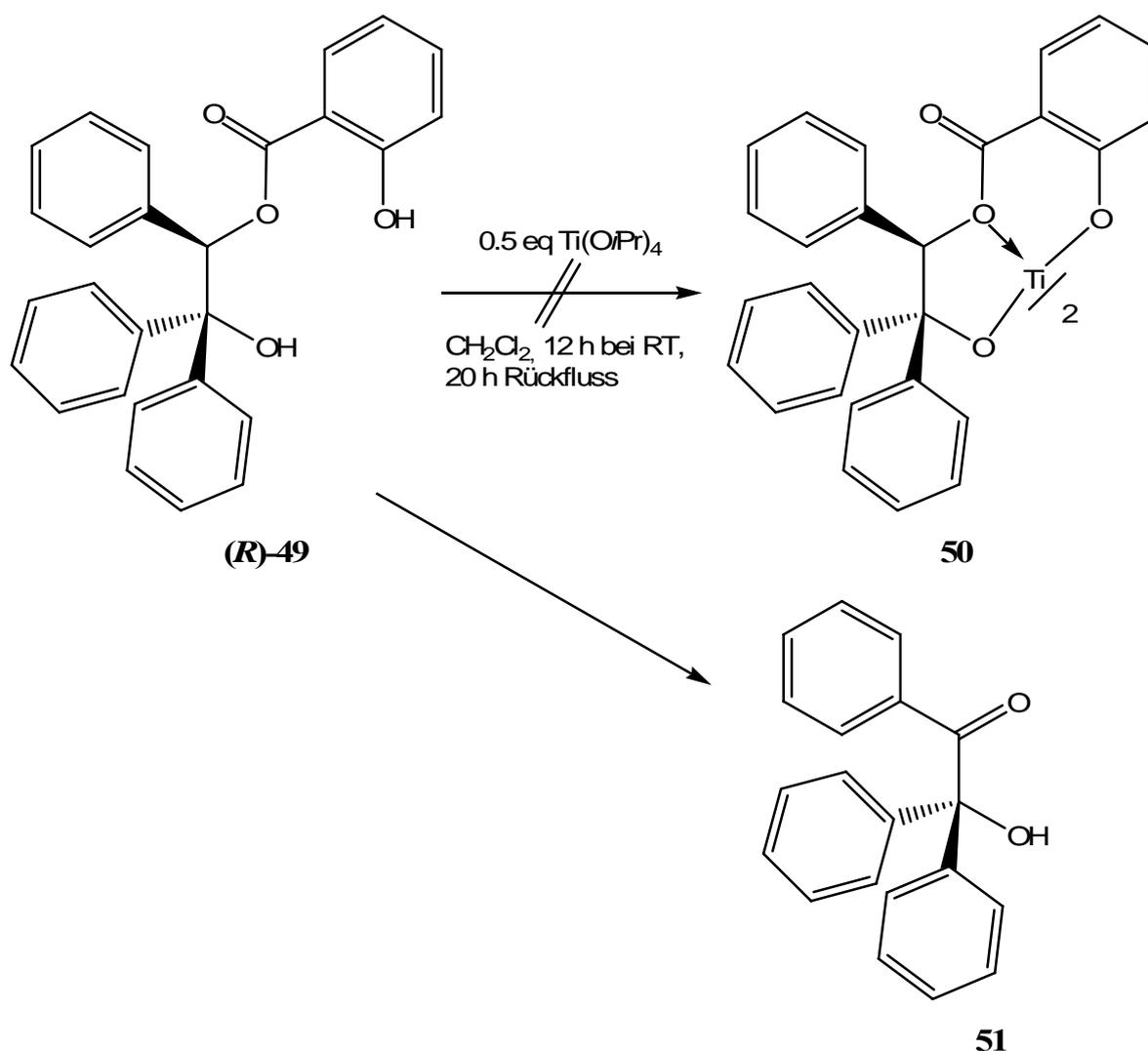
So wurde nach Schema 25 Salicylsäure **48** mit dem in Kapitel II.2.1.2 vorgestellten Diol **(R)-8** in absolutem Methylenchlorid unter Zuhilfenahme des Kupplungsreagenzes, zwei Äquivalenten Diisopropylethylamin und katalytischen Mengen DMAP durch zehntägiges Rühren bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde das Produkt **(R)-49** mit einer Ausbeute von 65 % erhalten.



Schema 25: Synthese des farblosen Liganden **(R)-49**

*Komplexierungsversuch von **(R)-49** mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$*

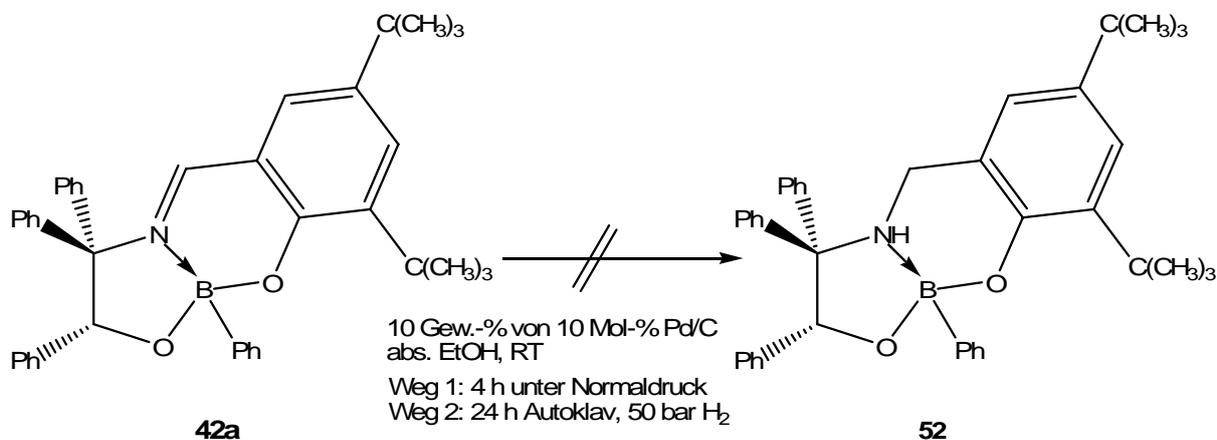
Der entsprechende Titankomplex **50** sollte in Analogie zur Synthese der Iminbisligandenkomplexe aus Kapitel II.2.4.1 dargestellt werden. So wurde anstelle eines Imins nun der Ester **(R)-49** in Dichlormethan vorgelegt und mit 0.5 Äquivalenten Titan-tetraisopropoxid bei Raumtemperatur versetzt. Nachdem der Ansatz zwölf Stunden bei dieser Temperatur gerührt hatte und über Dünnschichtchromatographie kein Umsatz zu verzeichnen war, wurde noch zwanzig Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach anschließender chromatographischer Aufarbeitung mit Chloroform als Laufmittel, konnte lediglich das Edukt **(R)-49** und das Keton **51** als Zersetzungsprodukt (Schema 26) isoliert und NMR-spektroskopisch erfasst werden.

Schema 26: Syntheseversuch des farblosen Komplexes **50**

II.2.6.3 Darstellungsversuche einer farblosen Borverbindung durch Hydrierung

Da sich, wie eingangs in diesem Kapitel erwähnt, weder die monomeren Imine³² noch die daraus erzeugten Titankomplexe reduzieren lassen wurde nun versucht, das Imin in der Borverbindung **42a** zu hydrieren. Die Intention bestand darin, dass die Imineinheit in der Verbindung **42a** stabiler ist als im ungebundenen Zustand, jedoch reaktionsfreudiger hinsichtlich der Hydrierung als sein nahezu inertes Analogon im Titankomplex. So wurde **42a** zusammen mit 10 Gew.-% von 10 % Palladium auf Kohle in trockenem Ethanol vier Stunden bei Raumtemperatur hydriert. Nach einer dünnschichtchromatographischen Umsatzkontrolle ist dabei keine neue Verbindung entstanden. Weiterhin konnte auch keine Entfärbung der Lösung beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde der gleiche Ansatz unter drastischeren

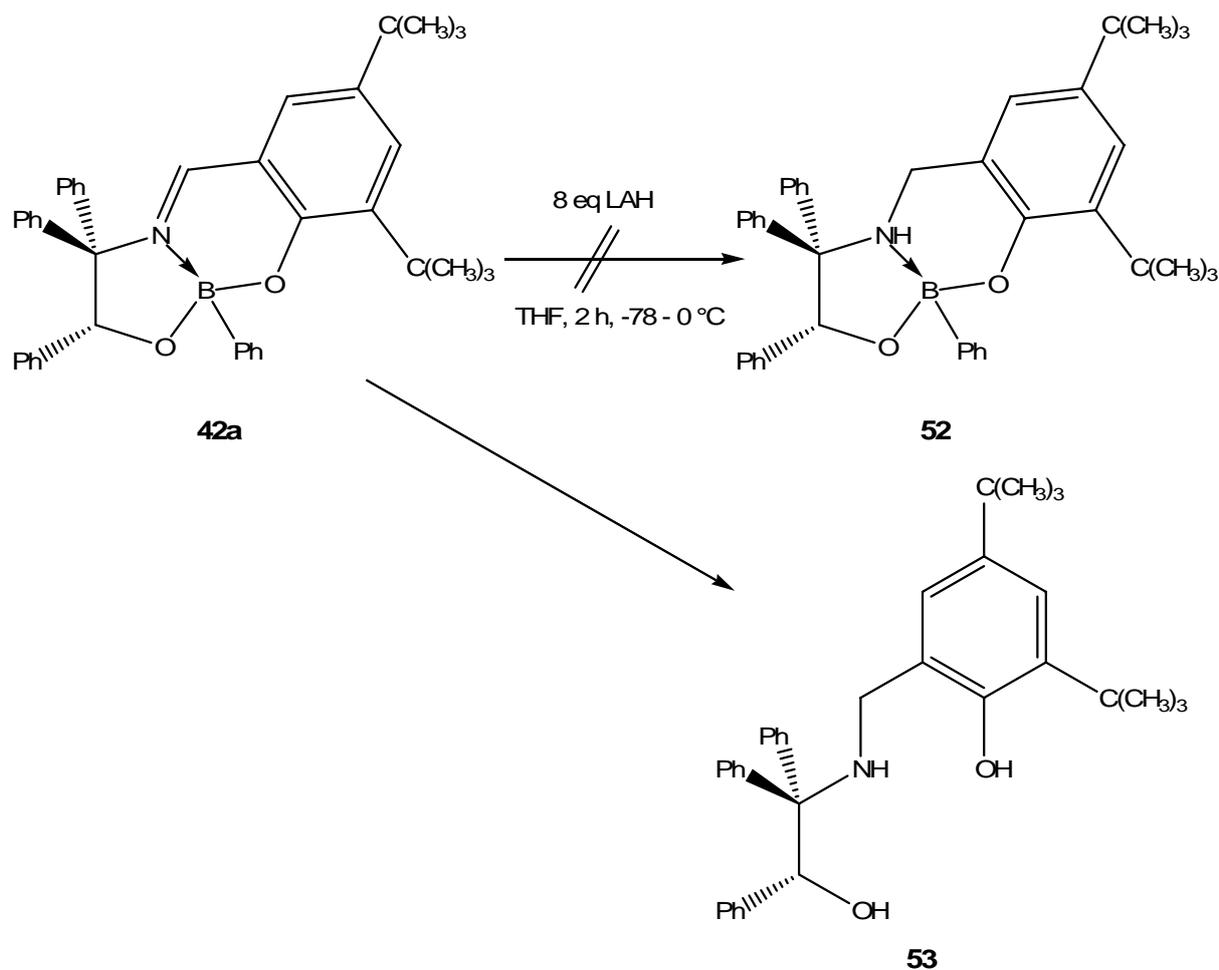
Bedingungen, d.h. für 24 Stunden im Autoklaven unter 50 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Aber auch nach dieser Methode ließen NMR-spektroskopische Daten nicht auf das gewünschte Produkt **52** schließen (Schema 27).



Schema 27: Syntheseversuch der farblosen Borverbindung **52** durch Hydrierung

II.2.6.4 Darstellungsversuch einer farblosen Borverbindung durch Reduktion mit LAH

Da auch die Imineinheit in den Borverbindungen ziemlich stabil und reaktionsträge in Bezug auf die katalytische Hydrierung zu sein scheint, wurde als eine weitere Alternative zur Beseitigung des Chromophors die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, wie sie auch schon in Kapitel II.2.6.1 am Bisligandenkomplex **38k** getestet wurde, in Erwägung gezogen. Zu einer auf -78 °C abgekühlten Suspension von acht Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Tetrahydrofuran wurde nun die Borverbindung **42a** - ebenfalls gelöst in absolutem Tetrahydrofuran - langsam zugespritzt. Als der Ansatz nach ca. einer Stunde auf 0 °C erwärmt wurde, kam es zur spontanen Entfärbung der ursprünglich gelblichen Lösung. Nach einer weiteren Rührzeit von einer Stunde bei 0 °C, wurde schließlich hydrolysiert, säulenchromatographisch aufgearbeitet und der erhaltene weiße Feststoff spektroskopisch untersucht. Sowohl aus dem ¹H-NMR- als auch aus dem Massenspektrum konnte abgeleitet werden, dass die neue farblose Verbindung kein Bor mehr enthielt und es sich lediglich um das in Schema 28 aufgeführte sekundäre Amin **53**, sprich den reduzierten Iminliganden handelt.

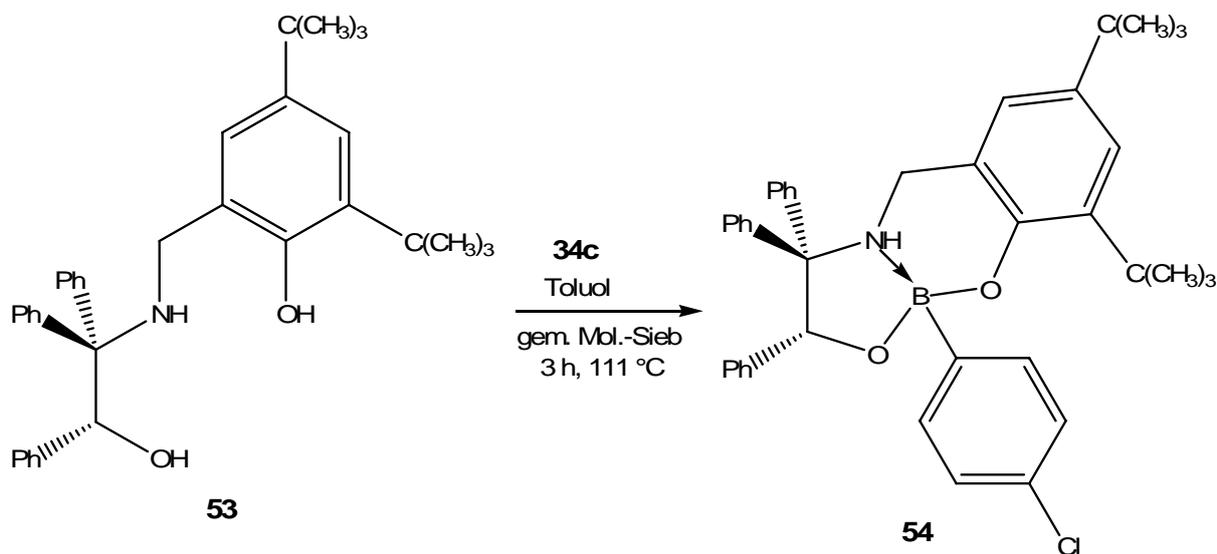


Schema 28: Syntheseversuch der farblosen Borverbindung **52** durch Reduktion mit LAH

II.2.6.5 Darstellung einer farblosen Borverbindung durch die Umsetzung von **53** mit der Boronsäure **34c**

Um nun doch noch zu der gewünschten farblosen Borverbindung zu gelangen, lag der Versuch nahe, das reduzierte Imin **53** aus Schema 28 mit einer Boronsäure umzusetzen. Als Boronsäure wurde die Verbindung **34c** gewählt (Schema 29). Bei der Reaktionsdurchführung hielt man sich an die allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der in Kapitel II.2.5.1 vorgestellten iminhaltigen Borverbindungen **42a-f**. Die Reaktionszeit lag in diesem Fall bei drei Stunden. Nach zwei aufeinanderfolgend durchgeführten Säulenchromatographien mit unterschiedlichen Laufmitteln konnte das Produkt **54** als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 49 % isoliert und somit auch NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Damit konnte die angestrebte farblose Verbindung zwar nur über Umwege, d.h. durch ungewollte Verseifung des Boronsäureesters hergestellt werden, aber

man hat dennoch einen Weg gefunden die Imindoppelbindung schonend zu reduzieren, ohne dadurch noch weitere Zersetzungsprodukte zu erhalten. In weiterführenden Arbeiten könnte man dazu übergehen, die LAH-Reduktion der iminhaltigen Borverbindungen zu optimieren, oder direkt ein sekundäres Amin wie **53** zu synthetisieren, um dieses anschließend mit Boronsäuren zu verestern.



Schema 29: Synthese der farblosen Borverbindung **54**

II.3 Messung und Diskussion der HTP-Werte

Die HTP-Werte sind im Allgemeinen nicht nur von der Struktur des Dopanden, sondern auch von der des nematischen Wirtes abhängig. So sind in dieser Arbeit drei nematische Phasen verwendet worden, die sich in signifikanter Weise bezüglich ihrer Geometrie, chemischen Zusammensetzung und ihren funktionellen Gruppen unterscheiden. Da natürlich ein großes Interesse in der Entwicklung anwendungsorientierter Dopanden bestand, sind diese vorzugsweise in kommerziell erhältlichen Nematoren vermessen worden. Der Nemat MBBA ist eine Reinsubstanz bestehend aus *N*-(4-Methoxybenzyliden)-4-butylanilin (Abkürzung: MBBA) und wurde über die Firma Aldrich bezogen. Dagegen stellt die nematische Phase ZLI-1695 der Firma Merck KGaA (Darmstadt) eine Mischung aus vier alkylsubstituierten Bicyclohexylcarbonitrilen dar. Die Alkylketten sind unverzweigt, und der nematische Temperaturbereich liegt zwischen 13 °C und 72 °C (Abbildung 20). Die flüssigkristalline Substanz ZLI-1840 - ebenfalls von der Firma Merck KGaA (Darmstadt) - ist eine Mischung

aus acht Cyclohexylphenyl- bzw. Cyclohexyl-biphenylderivaten mit endständigen Cyanid- und Alkylresten (meist Pentyl).

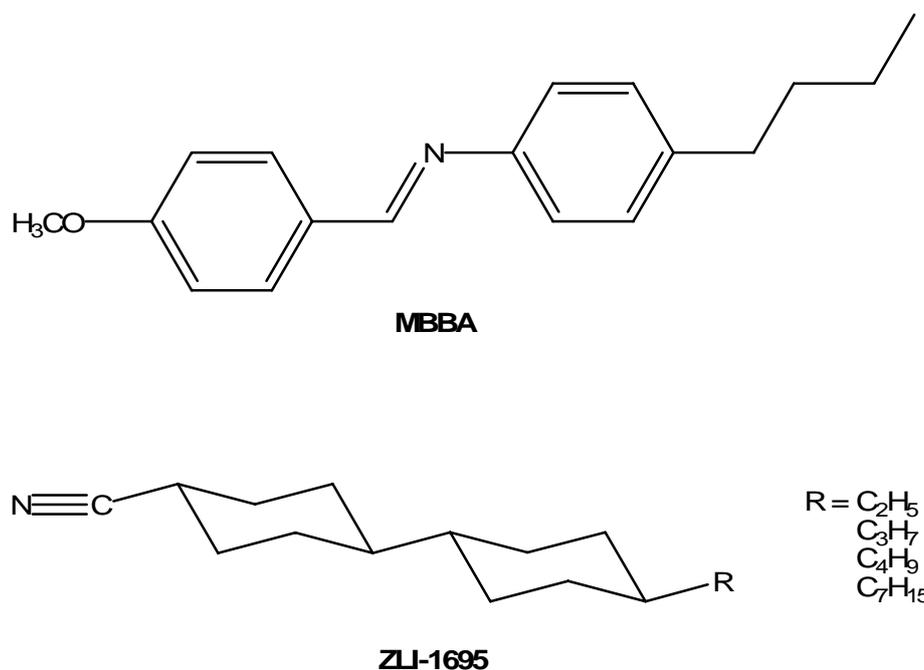


Abbildung 20: Die nematische Phasen MBBA und ZLI-1695

Die Titanverbindungen **38a-e** und **38j** sind von Frau Prof. Dr. C. Kryschi am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg primär in MBBA vermessen worden. Die Komplexe wurden in unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-4} Molfraktionen im Nemat gelöst und die HTP-Werte nach der Grandjean-Cano-Methode (s. Kapitel II.1.2) ermittelt^{50,51}. Die $1/p$ -Werte wurden bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und die HTP-Werte gemäß den Gleichungen 4 und 5 über die Steigung der Auftragung von $1/p$ gegen die Molfraktion erhalten. Die Vorzeichen der Werte sind durch Beobachtung der Änderung der Disklinationsringgröße unter dem Polarisationsmikroskop ermittelt worden, nachdem man den Analysator im Uhrzeigersinn gegen die Richtung des Polarisators gedreht hatte⁹⁷. Die rechts- bzw. linkshändigen Helices sind durch positive oder negative Werte charakterisiert (Tabelle 5).

Tabelle 5: HTP-Werte von 38a in ZLI-1695 und 38a-e bzw. 38j in MBBA (aus Erlangen)

<i>Komplex</i>	<i>Nemat</i>	<i>HTP</i> [μm^{-1}]
38a	ZLI-1695	-311
38a	MBBA	-400
38b	MBBA	-500
38c	MBBA	-560
38d	MBBA	-450
38e	MBBA	-740
38j	MBBA	+480

Die Verbindungen **38b-e**, sowie **38h** und **38i** sind von mir im Fachbereich Chemie - Physikalische Chemie der Universität Kaiserslautern mit freundlicher Unterstützung von Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball und unter Bereitstellung seiner in Kapitel IV.8 angeführten Gerätschaften im Nemat ZLI-1695 vermessen worden. Die digitale Bildauswertung zur Ermittlung der Helixganhöhe erfolgte mit einem von Herrn Dr. Schulze geschriebenen Computerprogramm, das die Bestimmung der Abstände zwischen Disklinationenlinien aus den digitalisierten Bildern (s. digitalisierte Bildaufnahmen von Texturen eines Titankomplexes in ZLI-1695 unter dem Polarisationsmikroskop in Abbildung 21) ermöglicht und wurde von Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball selbst vorgenommen. Die Vorzeichen der HTP-Werte wurden über den Farbwechsel, der sich durch Drehung des Analysators am Mikroskop ergab, bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: HTP-Werte von 38b-e bzw. 38h und 38i in ZLI-1695 (aus Kaiserslautern)

<i>Komplex</i>	<i>Nemat</i>	<i>HTP</i> [μm^{-1}]
38b	ZLI-1695	+63
38c	ZLI-1695	+101
38d	ZLI-1695	+83
38e	ZLI-1695	+76
38h	ZLI-1695	+131
38i	ZLI-1695	+115

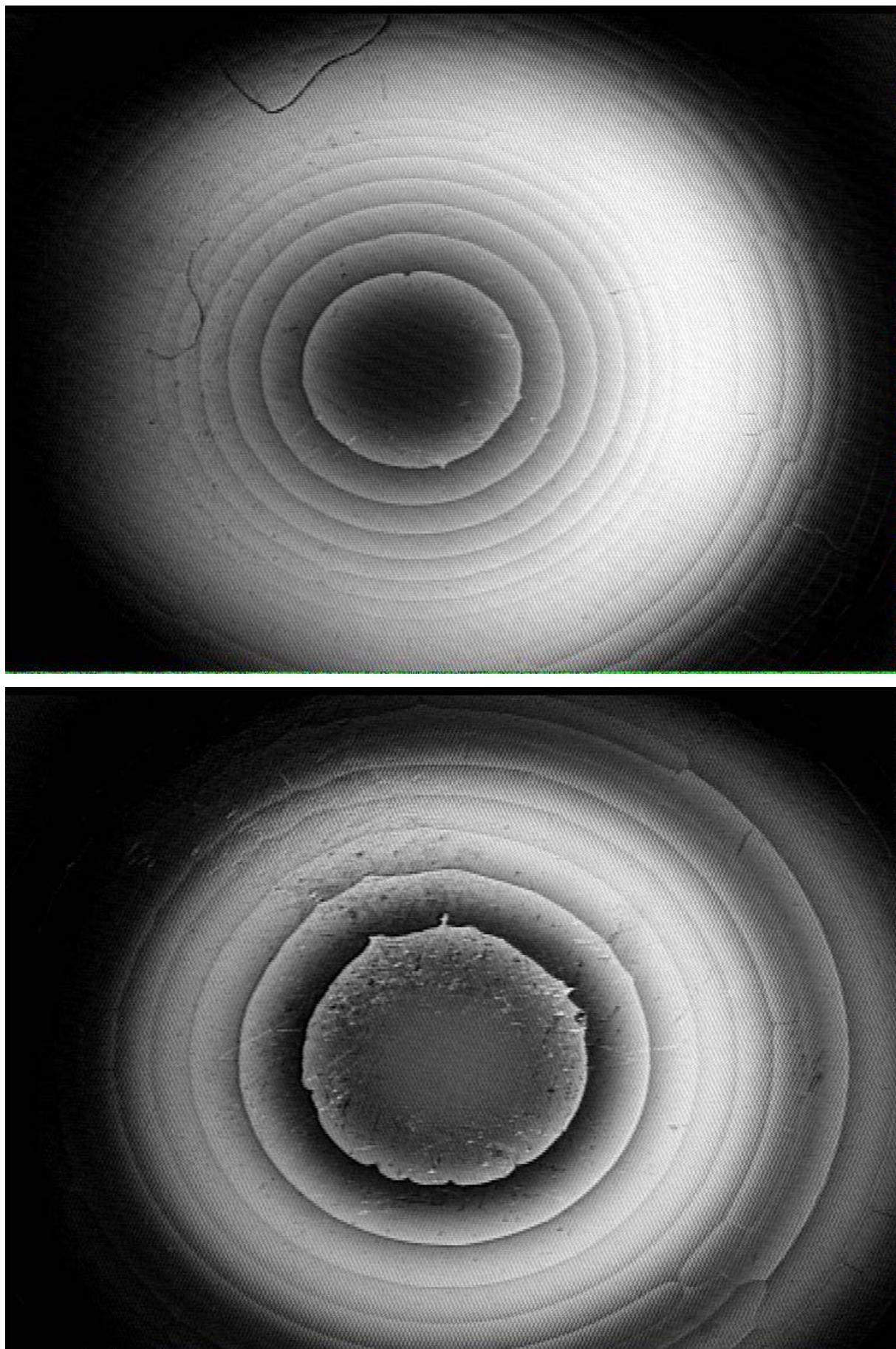


Abbildung 21: Digitalisierte Bildaufnahmen von Texturen eines Titankomplexes in ZLI-1695

Die chiralen Borverbindungen sind bei der BASF AG in Ludwigshafen unter der Leitung von Herrn Dr. O. Enger bezüglich ihrer Verdrillereigenschaften im Nemat ZLI-1840 untersucht worden. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass die verwendete Mesophase für diese Substanzen nicht geeignet ist. Es kam zu erheblichen Löslichkeitsproblemen, wodurch keine sinnvollen HTP-Werte erhalten werden konnten. Für die farblose Borverbindung **54** dagegen scheint dieser Wirt brauchbar zu sein. Hier traten hinsichtlich der Löslichkeit keine Probleme auf, was eigentlich nur auf die reduzierte Imineinheit zurückzuführen sein kann. Es wurde ein HTP-Wert von $196 \mu\text{m}^{-1}$ (bezogen auf die Masse) ermittelt (Tabelle 7).

Tabelle 7: HTP-Wert von 54 in ZLI-1840

<i>Borverbindung</i>	<i>Nemat</i>	<i>HTP</i> $[\mu\text{m}^{-1}]$
54	ZLI-1840	196

Allein schon wegen der Vielzahl an möglichen Strukturen, die sich aus den verschiedenen Metallen als stereogenes Zentrum einerseits und der breiten Palette an chiralen oder achiralen Liganden andererseits ableiten lassen, scheinen chirale Metallkomplexe dafür prädestiniert zu sein, gute Dopanden abzuliefern. Deshalb ist es sehr verwunderlich, dass nur eine kleine Anzahl an Metallkomplexen Anwendung als Dopanden gefunden haben. So wurde von Tris(dionato)metall(III)-Komplexen, mit Chrom-, Kobalt-, Rhodium- und Rutheniumkernen berichtet, dessen Verdrillereigenschaften untersucht wurden⁹⁸. Dazu kamen noch einige binaphtholderivatisierte Titanverbindungen⁹⁹. Mit den Verbindungen **38a-e** eröffnete sich ein neuer Syntheseweg enantiomeren- und diastereomerenreine Imin-alkoxy-Titankomplexe mit einer Arylphenoxyeinheit, die verschiedene Substituenten in der para-Biphenylposition trägt, herzustellen. Frühere Arbeiten^{30,32} haben gezeigt, dass eine Verlängerung der Salicylaldehydeinheit durch weitere aromatische Flügelgruppen, d.h. Einführung einer Biphenylstruktur zu den 4,4'-disubstituierten Derivaten, eine Erhöhung der HTP bewirkt. Dabei nimmt die Verdrillung mit steigender Länge des eigentlichen Molekülgrundgerüsts zu. Mit der Intention, dass weitere Variationen in dieser Position die Verdrillungsstärke positiv beeinflussen, wurden zudem noch die neuartigen Komplexe **38h** und **38i** synthetisiert. Die Verbindungen sind mit einer Trifluormethyl- bzw. einer heterocyclischen Thiopheneinheit versehen worden, um die Einflüsse elektronischer Effekte auf die HTP zu untersuchen. Wie anhand der Röntgenstrukturanalyse des Vertreters **38c** gezeigt werden konnte, ist das Zentralatom von den Liganden meridional umgeben und wird aufgrund dessen zu einem

stereogenen Zentrum. Es wurde unter Berücksichtigung der chiralen Zentren der Liganden (*R*) und der Konfiguration am Titan (*A*) die absolute Konfiguration (*A,R,R*) bestimmt. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration der anderen Bisligandenkomplexe basierte auf CD-spektroskopische Untersuchungen, die bei allen Verbindungen denselben Typ von Cotton-Effekt, analog zum Komplex **38c** gezeigt haben. Die gemessenen HTP-Werte haben ergeben, dass alle Dopanden mit ihrer (*A,R,R*)-Konfiguration im selben Nematennematen die gleiche Helixgangart induzieren, was durch das jeweilige Vorzeichen wiedergegeben wird. Die einzigen Ausnahmen stellen die Komplexe **38a** und **38j** dar, anhand dessen man erkennen kann, dass die Händigkeit der induzierten Helix nicht unbedingt allein von der absoluten Konfiguration des Dopanden abhängig sein muss. Dies könnte u.a. auch damit zusammenhängen, dass bei **38j** ein zu den anderen Verbindungen völlig verschiedenes Substitutionsmuster an der Salicylaldehydeinheit vorliegt. Desweiteren ist die Händigkeit natürlich auch vom Nematennematen selbst abhängig. So lieferten die Komplexe mit Ausnahme von **38j** in MBBA stets negative HTP-Werte, während die Messungen im ZLI-Nematennematen mit Ausnahme von **38a** nur positive Vorzeichen ergaben. Die Höhe der HTP-Werte muss speziell bei den Biphenylen in einem erheblichen Ausmaß von den jeweiligen Substituenten abhängig sein, wenn man bedenkt, dass es sich stets um ein identisches Molekülgrundgerüst handelt und sich die Verbindungen lediglich in ihrer Peripherie voneinander unterscheiden. Die Chiralitätszentren liegen bei diesen, doch relativ starr anzusehenden Verbindungen, im Innern der Molekülstruktur, so dass diese nicht unmittelbar mit den Wirtsmolekülen wechselwirken können. Ihre starre Verknüpfung überträgt jedoch die Chiralität auf die äußere Form, so dass die Substanzen auch als formchiral angesehen werden können. Das bedeutet, dass das Molekül mit seiner langgestreckten Struktur (großes Länge zu Breite Verhältnis) als Ganzes mit der Umgebung in Wechselwirkung tritt. Formchirale Moleküle zeigen eine große Anisotropie des Chiralitätstransfers. Die HTP ist dabei stark von der Orientierung der Gastmoleküle in der Wirtsphase abhängig.

Im Nematennematen ZLI-1695 liefert der Titankomplex **38a** (wenn auch mit unterschiedlichem Vorzeichen) vom Betrag her den höchsten Wert, was vermutlich damit zusammenhängt, dass hier die beste Chiralitätsübertragung durch eine relativ lange und zugleich starre Biphenyleinheit (ohne weitere bewegliche Substituenten) stattfinden kann. Damit lässt sich auch erklären, dass die Verbindung **38h** mit seiner Biarylgruppe, die aber lediglich aus einem weiteren aromatischen Fünfring (Thiophenrest) besteht, den zweitgrößten Wert erreicht; gefolgt von den Verbindungen **38i** und **38c**, deren Biphenylstrukturen nur verhältnismäßig

kleine und damit nahezu unbewegliche weitere Substituenten tragen. Hier könnten zudem auch noch elektronische Einflüsse der elektronegativen Halogene Fluor und Chlor eine Rolle spielen. Die erhöhte Flexibilität der 4'-Substituenten in **38d** und **38e** scheint die Ordnung und damit die Orientierung der langen Molekülachsen in der LC-Phase zu stören und führt nur zu einer Erniedrigung der HTP. Der in ZLI-1695 zunächst überraschend klein wirkende HTP-Wert von Verbindung **38b** lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass die Ordnung im Nematn abnimmt, da die langgestreckte Molekülachse durch die gewinkelte Etherbindung der OPh-Gruppe unterbrochen wird.

Besonders fällt jedoch auf, dass die Verdrillungsstärken der Titankomplexe in ZLI-1695 allgemein sehr viel niedriger sind als die in MBBA; ein Resultat, das aus der starken Abhängigkeit der HTP von strukturellen Einflüssen zwischen chiralem Gast und nematischem Wirt hervorgeht. Der aromatische Charakter der einen und der aliphatische Charakter der anderen Phase führen zu sehr unterschiedlichen Wechselwirkungen. Die Induktion einer cholesterischen Phase erfolgt aus nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen dem Dopanden und dem Nematn, was wiederum schlussfolgern lässt, dass eine gewisse strukturelle Kompatibilität zwischen den beiden Substanzen für eine bessere molekulare Ausrichtung vorteilhaft ist. Es ist anzunehmen, dass solche nicht-kovalenten Wechselwirkungen bei Aromaten durch π - π -Wechselwirkungen stattfinden, oder zumindest verstärkt werden können. Damit lässt sich auch der HTP-Wert der Borverbindung **54** besser nachvollziehen. Mit $196 \mu\text{m}^{-1}$ (bezogen auf die Masse) ist dieser doch verhältnismäßig hoch, wenn man bedenkt, dass im Gegensatz zu den Bisligandenkomplexen lediglich eine chirale Flügelgruppe enthalten und damit das Molekül an sich sehr viel kleiner ist. In ZLI-1840 sind aber aromatische Teilstrukturen vorhanden, die in ZLI-1695 nicht enthalten sind. Die Moleküle in der nematischen Mischung von ZLI-1695 bestehen jeweils aus zwei sesselförmigen und somit nicht planaren Cyclohexyleinheiten, die wiederum keinerlei Struktur analogie zu den Komplexen aufweisen. So wurden die in ZLI-1695 gemessenen Verdrillungsstärken der Titankomplexe größtenteils von dem HTP-Wert der Borverbindung in ZLI-1840 übertroffen.

MBBA besitzt eine „stäbchenförmige“ Geometrie mit zwei Phenylringen, wie sie auch in ähnlicher Form aufgrund der Biaryleinheiten in den Verbindungen **38a-e**, sowie **38h** und **38i** wiederzufinden ist. Ferner beinhaltet die Struktur von MBBA eine Aryl-Imin-Einheit, die auch in allen Liganden der Titankomplexe vorkommt. Dies könnte auch der Grund dafür sein, dass die Löslichkeit der Titanverbindungen in MBBA allgemein besser ist als in ZLI-1695.

Der phenolische Ether, der sowohl in MBBA als auch in den Komplexen **38b**, **38d** und **38e** enthalten ist, scheint ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Chiralitätsübertragung zu nehmen. Der relativ hohe HTP-Wert von **38j** im Nemat MBBA resultiert vermutlich aus den voluminösen und zugleich sperrigen *tert.*-Butylresten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Bisligandenkomplexe, speziell in MBBA, als hervorragende Verdriller ausgezeichnet haben und soweit die höchsten bisher veröffentlichten HTP-Werte liefern. Den Rekord hält der Komplex **38e** mit einem Wert von $-740 \mu\text{m}^{-1}$. In der Doktorarbeit von H. Brüning⁴¹ konnte gezeigt werden, dass sich die HTP eines Dotierstoffes additiv aus den Einzelbeiträgen der chiralen Zentren zusammensetzt, wenn in diesem Molekül mehr als nur ein chirales Element vorhanden ist. Vermutlich müssen dafür jedoch die chiralen Zentren weit genug voneinander entfernt sein, damit diese nicht als chirale Einheit wirken können. Bezogen auf unsere Bisligandenkomplexe könnte dies bedeuten, dass sich der Beitrag von dem Stereozentrum eines Iminliganden auf die Verdrillung durch das Vorhandensein eines weiteren identischen Iminliganden mit einem Stereozentrum gleicher Konfiguration verdoppelt. Eine Verdopplung des Effektes tritt durch die Anwesenheit von zwei gleichen chiralen Zentren aber auch nur dann ein, wenn ihre Orientierung zur Orientierungsachse gleich ist, was in diesem Fall noch geprüft werden muss. Andernfalls können die Beiträge zur HTP durchaus unterschiedlich sein. An dieser Stelle wird deutlich, dass der intermolekulare Chiralitätstransfer von der Orientierungsachse der Gastmoleküle abhängig und demnach ein anisotroper Effekt ist.

Durch ein rationales Design von Titankomplexen mit entsprechenden Liganden, deren Struktur an diverse Nemat MBBA angepasst werden müsste, ist zukünftig auch in anderen Flüssigkristallen als MBBA das Erzielen von noch höheren HTP-Werten durchaus denkbar. Mit der Verbindung **54** konnte erstmals ein farbloser Dopand mit einer Triphenylethaneinheit eingesetzt werden. Durch die gezielte Einfuhr von Substituenten könnte zudem noch eine Verbesserung der Löslichkeit erreicht werden, die in diversen Mesophasen speziell bei den Borverbindungen doch ein erhebliches Problem darstellte.

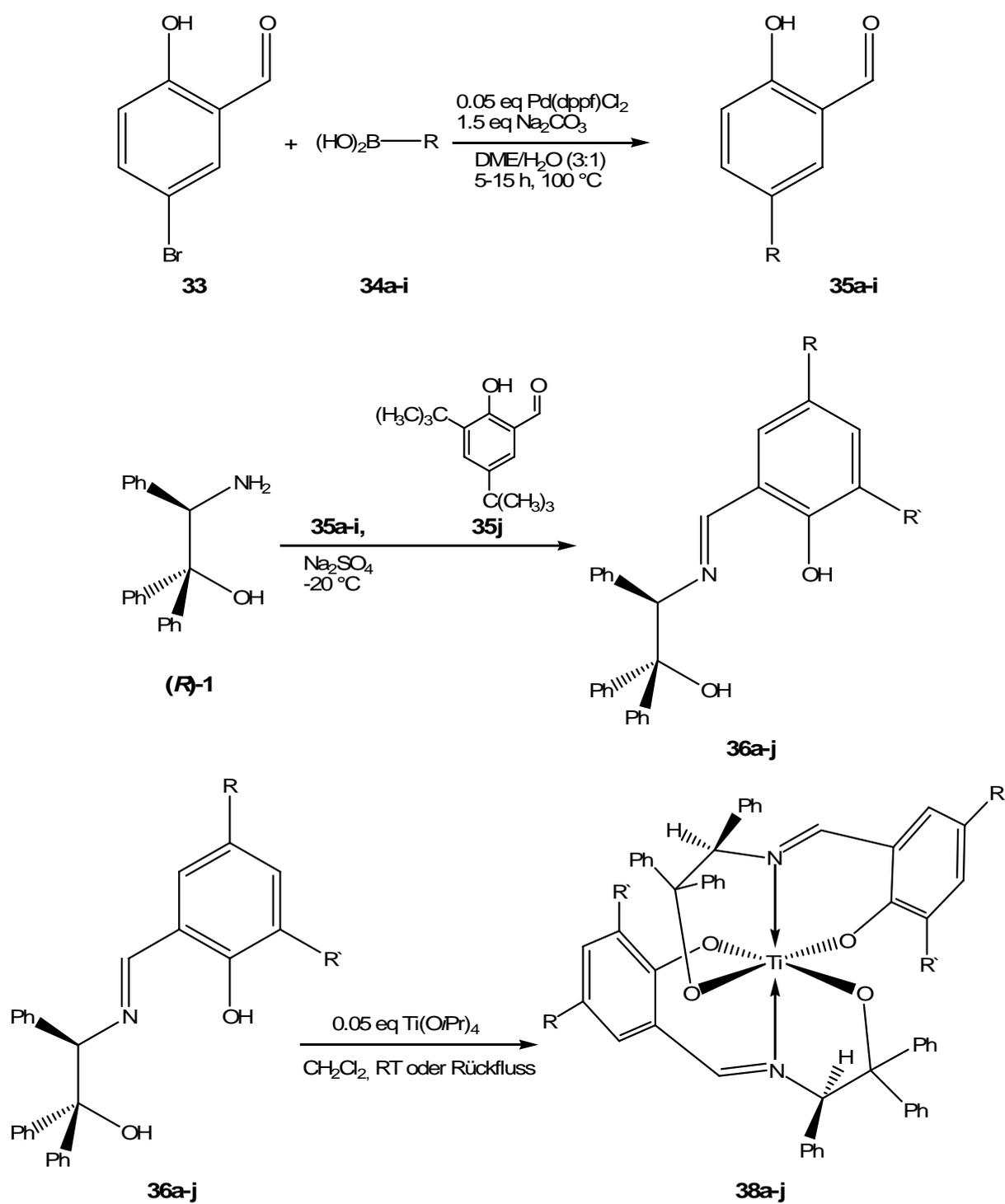
III. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl eine Reihe neuer derivatisierter Titanbisligandenkomplexe, als auch verschiedene neuartige Borverbindungen dargestellt, die jeweils auf einer enantiomerenreinen Triphenylethanolamineinheit basieren. Diese Substanzen wurden als chirale Dotierstoffe (Dopanden) in achirale nematische Flüssigkristalle eingesetzt und hinsichtlich ihrer Verdrillungsstärken im Zuge der Induktion chiraler cholesterischer Phasen untersucht.

1) Derivatisierung der Titanbisligandenkomplexe über die Salicylaldehydeinheit

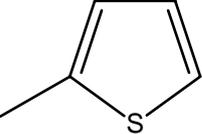
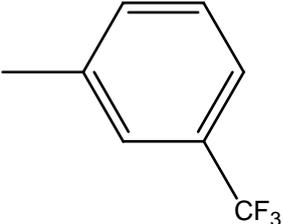
Bei den Titankomplexen stand die Synthese von Liganden mit möglichst langgestreckten Flügelgruppen im Vordergrund. Dies wurde durch die gezielte Einführung einer Biphenylstruktur erreicht, so dass inhärent dissymmetrische Verbindungen erhalten wurden, die in den nematischen Wirtsphasen außergewöhnlich hohe Verdrillungsstärken erzielten.

Mit Hilfe von palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen (Suzuki-Kupplung), wurden die Salicylaldehyde **35a-i** mit einer derartigen Biphenyl- bzw. Biarylstruktur dargestellt und in einer Iminkondensation mit dem chiralen Triphenylethanolamin (**R**)-**1** zur Reaktion gebracht. Zudem wurde noch der kommerziell erhältliche Aldehyd **35j** verwendet. Die erhaltenen tridentalen Liganden **36a-j** konnten dann mit Titantetraisopropoxid zu den Komplexen **38a-j** umgesetzt werden (Schema 30). In Tabelle 8 sind die Informationen zur Struktur der synthetisierten Verbindungen sowie die erzielten Ausbeuten der Titankomplexe aufgeführt. Anhand der Kristallstruktur von **38c** sowie der CD-Spektren von **38b-e** und **38j**, die alle dieselben CD-Effekte zeigten, konnte den Komplexen basierend auf den Aminoalkohol (**R**)-**1** eindeutig die (*A,R,R*)-Konfiguration zugeteilt werden.



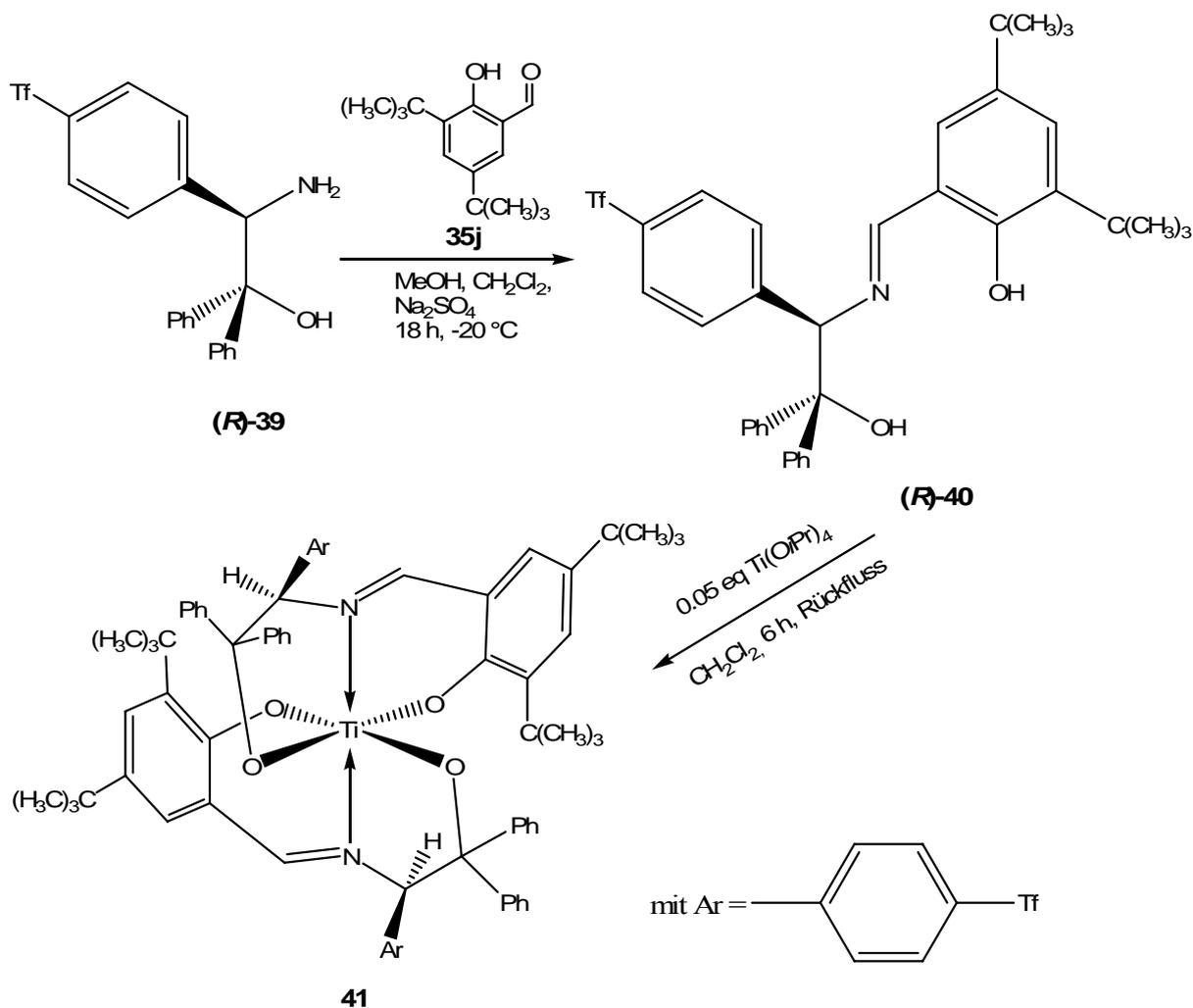
Schema 30: Darstellung der Titankomplexe 38a-j

Tabelle 8: Zur Darstellung der Titankomplexe 38a-j

<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>Aldehyd</i>	<i>Imin</i>	<i>Komplex</i>	<i>Ausbeute [38a-j]</i>
Ph	H	35a	36a	38a	48 %
4-PhO-C ₆ H ₄	H	35b	36b	38b	18 %
4-Cl-C ₆ H ₄	H	35c	36c	38c	53 %
4-PrO-C ₆ H ₄	H	35d	36d	38d	51 %
4-EtO-C ₆ H ₄	H	35e	36e	38e	49 %
4-Ph-C ₆ H ₄	H	35f	36f	38f	nicht bestimmt
4-MeS-C ₆ H ₄	H	35g	36g	38g	59 % Umsatz
	H	35h	36h	38h	75 %
	H	35i	36i	38i	63 %
<i>t</i> -Butyl	<i>t</i> -Butyl	35j	36j	38j	82 %

2) Derivatisierung der Titanbisligandenkomplexe über die Triphenylethanolamineinheit

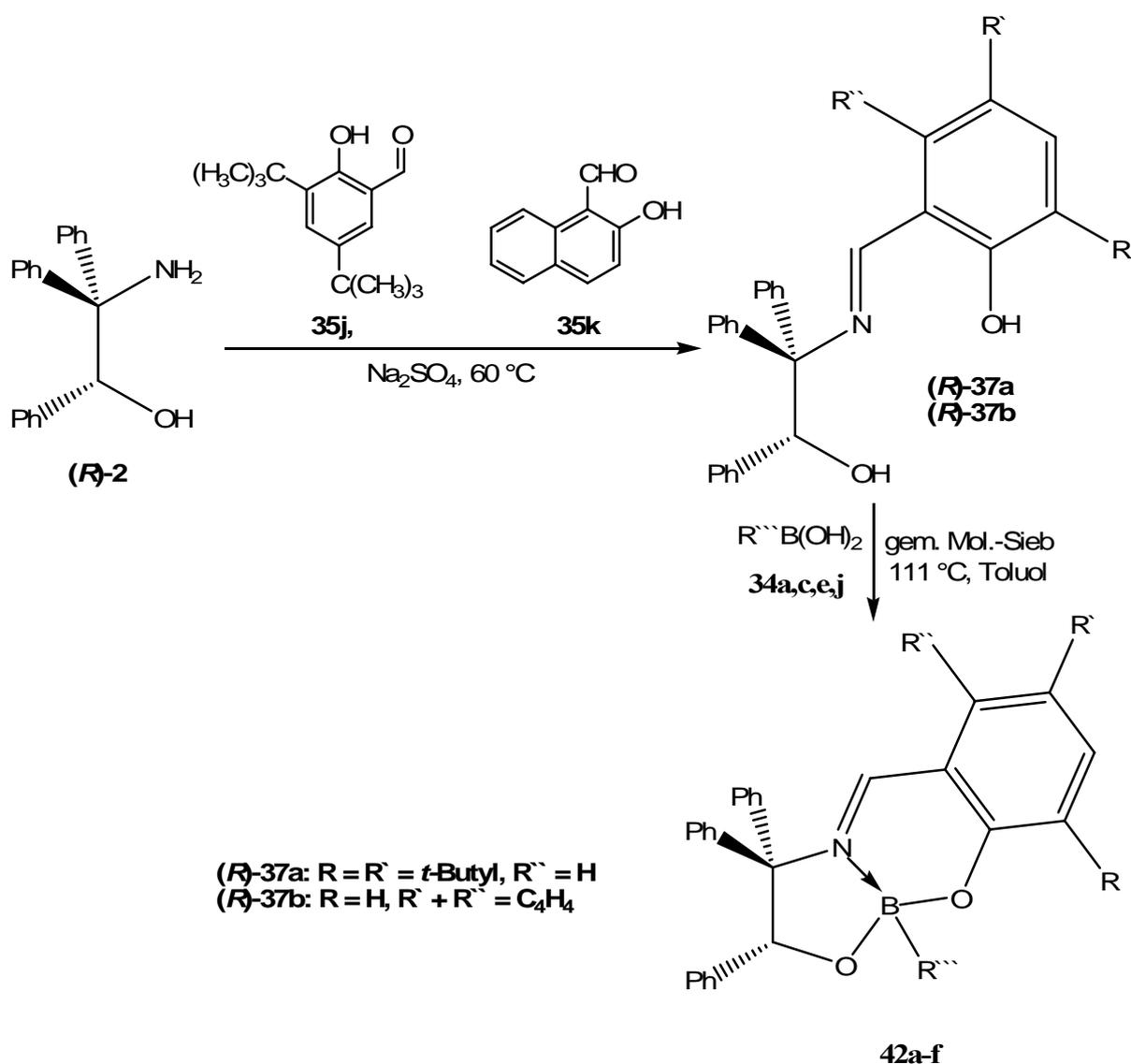
Neben der Salicylaldehydeinheit wurde auch der Aminoalkohol in derivatisierter Form eingesetzt und mit dem Aldehyd **35j** kondensiert. Dabei wurde das Imin **(R)-40** mit 95 %iger Ausbeute gebildet. Die darauffolgende Komplexierungsreaktion lieferte die Verbindung **41** mit einer Ausbeute von 14 % (Schema 31).



Schema 31: Darstellung des aminoalkoholderivatisierten Titankomplexes 41

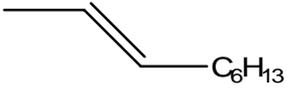
3) Darstellung von Borverbindungen basierend auf chirale Imine

Bei den chiralen Borverbindungen handelt es sich um eine völlig neuartige Substanzklasse. Da sich die Boronsäuren mit den auf (**R**)-**1** basierenden Iminliganden nicht verestern ließen, wurde der zu (**R**)-**1** regioisomere Aminoalkohol (**R**)-**2** mit den kommerziell erhältlichen 2-Hydroxyaldehyden **35j** und **35k** zu den Iminen (**R**)-**37a** und (**R**)-**37b** kondensiert. Die Ausbeuten betragen 69 und 81 %. Die weiteren Umsetzungen mit den in Tabelle 8 angeführten Boronsäuren **34** lieferten die entsprechenden chiralen Borverbindungen **42a-f** (Schema 32). Die erzielten Ausbeuten sind ebenfalls in Tabelle 8 aufgelistet.



Schema 32: Darstellung der chiralen Borverbindungen **42a-f**

Tabelle 9: Zur Synthese der chiralen Borverbindungen 42a-f

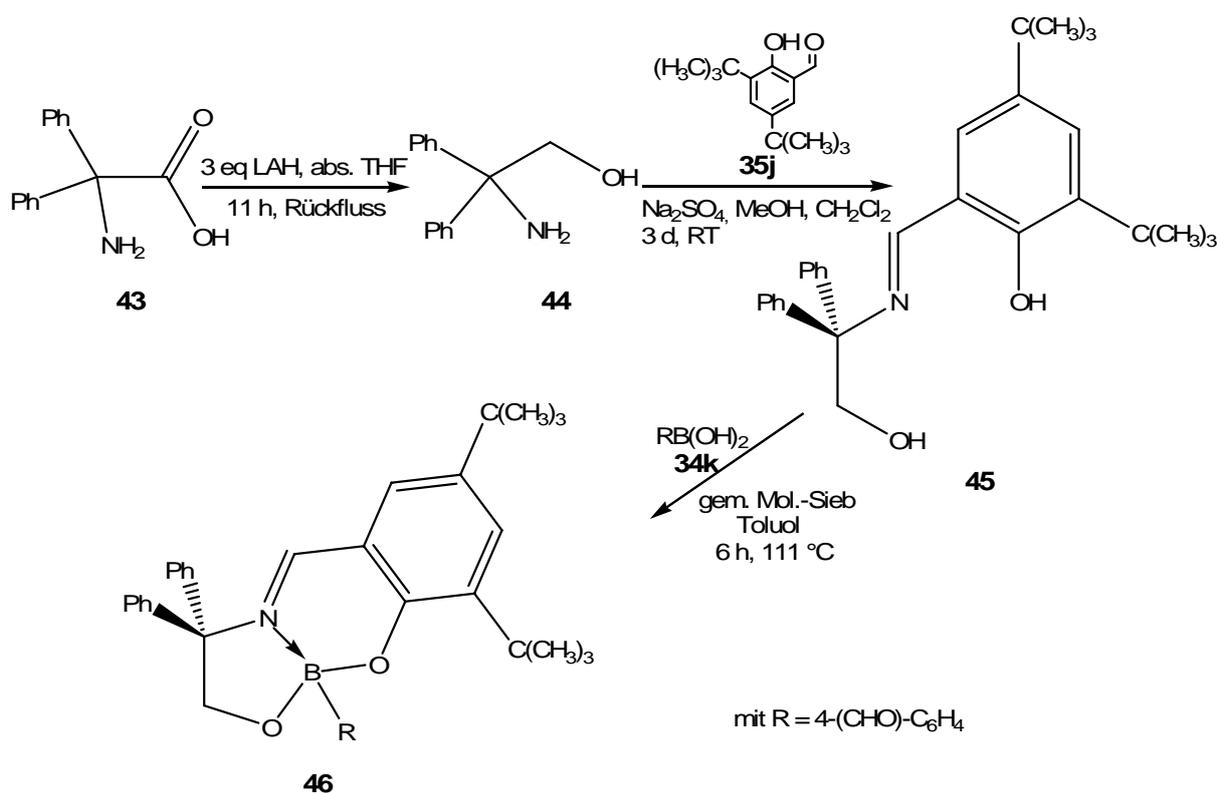
<i>Imin</i>	<i>R</i> in 34a,c,e,j	<i>Borverbindung</i>	<i>Ausbeute/Umsatz</i>
(<i>R</i>)-37a	Ph, 34a	42a	35 %
(<i>R</i>)-37a	4-EtO-C ₆ H ₄ , 34e	42b	19 %
(<i>R</i>)-37a	4-Cl-C ₆ H ₄ , 34c	42c	38 %
(<i>R</i>)-37a	 34j	42d	37 %
(<i>R</i>)-37b	4-Cl-C ₆ H ₄ , 34c	42e	17 %
(<i>R</i>)-37b	4-EtO-C ₆ H ₄ , 34e	42f	48 % Umsatz

Temperaturabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von Verbindung **42a** haben ergeben, dass es bei tieferen Temperaturen (223 K) zu einer Aufspaltung bzw. Strukturierung der Signale im aromatischen Bereich kommt. Dabei konnten zwei von vier möglichen unsubstituierten Phenylringen einem ABCDE-System zugeordnet werden. Die beiden anderen Phenylringe gehorchen dem üblichen [AB]₂C-System. Dies lässt vermuten, dass sich die beiden geminalen Phenylringe, die sich wahrscheinlich räumlich am nächsten stehen, in ihrer Rotation gegenseitig behindern. Eine genauere Untersuchung muss an dieser Stelle allerdings noch durch Berechnung von Rotationsbarrieren erfolgen.

Aufgrund einer koordinativen Bindung durch das freie Elektronenpaar des Iminstickstoffs entsteht ein tetravalentes Boratom. Dies bedeutet, dass im Laufe der Reaktion ein neues Stereozentrum gebildet wird. Wegen des bereits vorhandenen Stereozentrums in der Aminoalkoholeinheit wäre die Bildung von zwei Diastereomeren denkbar. Im ¹H-NMR-Spektrum tritt jeder Signalsatz aber nur einmal auf. Damit bildete sich immer nur eines der beiden möglichen Diastereomere. Daraus konnte gefolgert werden, dass die Konfiguration am stereogenen Boratom durch den chiralen Iminliganden generiert wird. In der Röntgenstruktur des Vertreters **42c** konnte dem chiralen Boratom eindeutig die (*R*)-Konfiguration zugewiesen werden. Auf diese Weise konnte erstmals bei einer Verbindung mit einem konfigurativen Boratom die absolute Konfiguration bestimmt werden.

4) Darstellung einer Borverbindung basierend auf ein achirales Imin

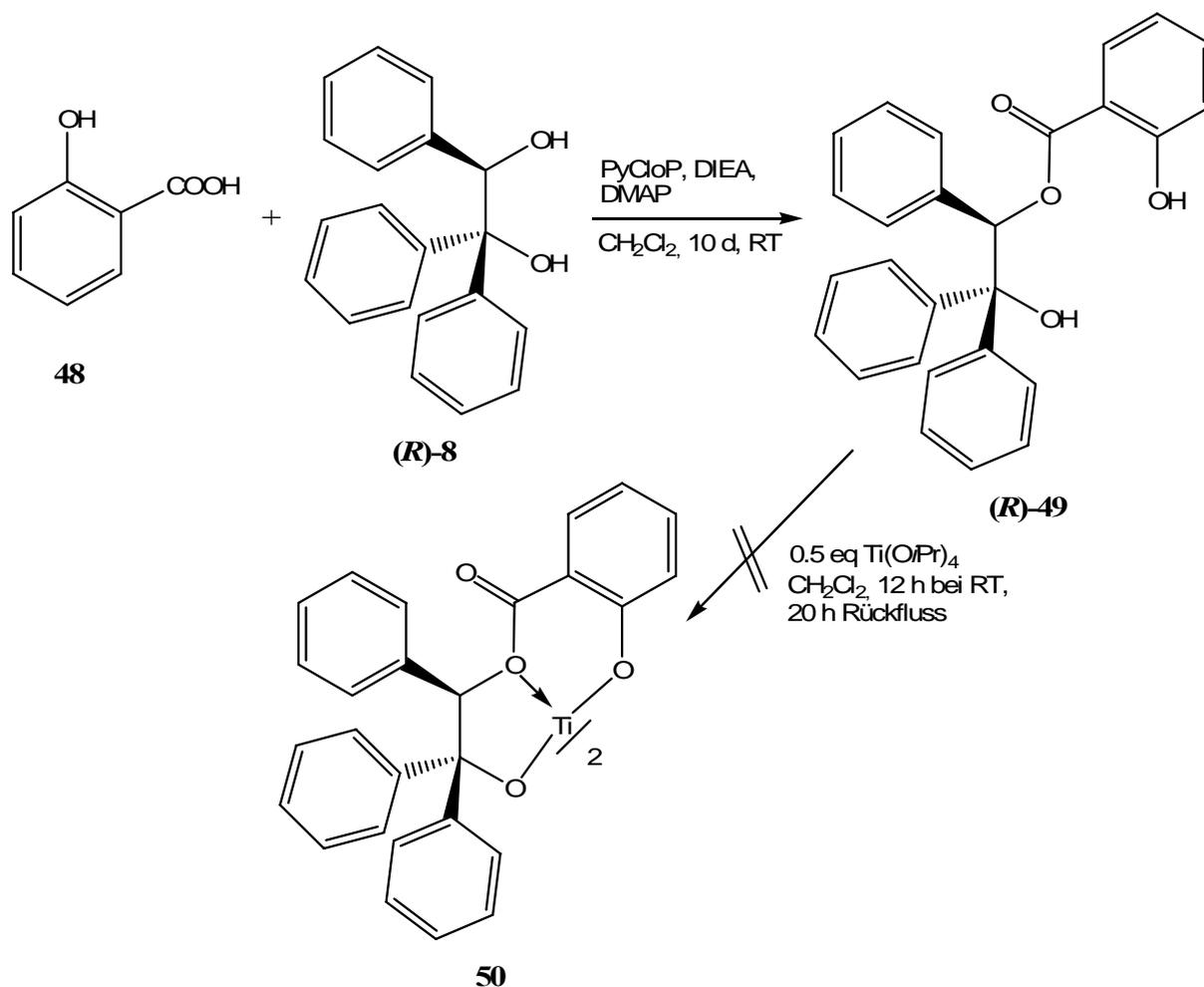
Um sich wirklich sicher sein zu können, dass die Borkonfiguration durch den chiralen Iminliganden vorgegeben ist und es sich dabei nicht etwa um einen thermodynamischen Effekt handelt, bei dem lediglich dasjenige Diastereomer gebildet wird, das zum stabileren Kristallgitter gehört, wurde eine anolige Reaktion mit einem achiralen Imin durchgeführt. In Schema 33 ist die Synthese des Diphenylglycinols **44**, sowie dessen Kondensationsreaktion mit dem Salicylaldehyd **35j** zum achiralen Iminliganden **45** und die darauffolgende Umsetzung mit der Boronsäure **34k** aufgeführt. Das Zielmolekül **46** konnte als hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 12 % isoliert werden. Untersuchungen mittels chiraler HPLC haben ergeben, dass die Verbindung **46** als Racemat vorliegt. Damit konnte eindeutig bewiesen werden, dass die Konfiguration am Boratom von **42a-f** durch die chirale Information der Imine beeinflusst wurde.

Schema 33: Darstellung der racemischen Verbindung **46**

5) Darstellung farbloser Dopanden

In weiterführenden Experimenten zur Darstellung farbloser Dopanden in Anlehnung an meine Diplomarbeit³⁰ konnte der Aryl-Imin-Chromophor, welcher für die intensiv gelbe bis gelbbraune Farbe verantwortlich ist, auch durch Reduktionsversuche mit LAH an einem - gegenüber dem monomeren Imin wesentlich stabileren - Titankomplex, nicht beseitigt werden. Hier stellte sich heraus, dass der Komplex gegenüber LAH völlig inert ist.

Aus diesem Grund ist man dazu übergegangen, zunächst einen farblosen Liganden darzustellen, um diesen dann mit Titantetraisopropoxid zu komplexieren. Die Herstellung des farblosen Esters (**R**)-49, ausgehend von Salicylsäure **48** und dem Diol (**R**)-8 verlief unter Zuhilfenahme des Kupplungsreagenzes PyCloP mit einer Ausbeute von 65 % reibungslos. Jedoch konnte in der darauffolgenden Komplexierungsreaktion das gewünschte Produkt **50** nicht isoliert werden (Schema 34).



Schema 34: Syntheseversuch des Titankomplexes **50** über den farblosen Liganden (**R**)-49

6) Verdrillungsstärken in den nematischen Phasen ZLI-1695, ZLI-1840 und MBBA

Um Informationen über die Abhängigkeit der Verdrillungsstärke von der geometrischen Kompatibilität zwischen nematischem Wirt und chiralem Gast zu erhalten, sind die Messungen in drei Nematosen durchgeführt worden, die sich strukturell in signifikanter Weise voneinander unterscheiden. Da zudem ein großes applikatorisches Interesse bestand, ist darauf geachtet worden, dass es sich hierbei um kommerziell erhältliche flüssigkristalline Verbindungen handelt.

Aus den ermittelten Werten der Titankomplexe **38a-e** und **38h-j** (s. Tabelle 10) geht hervor, dass die Verdrillungsstärken der Komplexe in MBBA deutlich höher sind als in ZLI-1695. Dieses Ergebnis ist höchstwahrscheinlich auf eine gewisse Strukturanalogie zwischen MBBA und den Titanverbindungen zurückzuführen. Das Molekül *N*-(4-Methoxybenzyliden)-4-butylanilin ist stäbchenförmig aufgebaut und enthält zwei Phenylringe. Diese Struktur ist auch in ähnlicher Form bei den Komplexen **38a-e**, sowie **38h** und **38i** in den durch Suzuki-Kupplung eingeführten Biarylflügelgruppen enthalten. Ferner besitzt MBBA eine Aryl-Imin-Einheit, die ebenfalls in den Iminliganden aller verwendeten Komplexe vorkommt. Dadurch ist durchaus eine vorteilhaftere molekulare Orientierung zwischen den Verbindungen denkbar. Der Nemat ZLI-1695 dagegen besitzt durch die alkylsubstituierten Bicyclohexylcarbonitrile einen eher aliphatischen Charakter, so dass es hier zu sehr unterschiedlichen und u.U. schwächeren Wechselwirkungen kommen sollte.

Die Induktion einer cholesterischen Phase erfolgt aufgrund nicht-kovalenter Wechselwirkungen zwischen dem Dotierstoff und dem nematischen Wirt. So kann davon ausgegangen werden, dass diese Induktion, gerade zwischen aromatischen Systemen wie den Titankomplexen und MBBA, verstärkt durch die möglichen π - π -Wechselwirkungen hervorgerufen oder zumindest begünstigt wird. Mit der Verbindung **54** wurde im Nematosen ZLI-1840 ein Wert von $196 \mu\text{m}^{-1}$ (bezogen auf die Masse) erzielt. Da **54** nur eine Triphenylethaneinheit besitzt, scheint dieser Wert im Vergleich zu den Verdrillungsstärken der Titankomplexe in ZLI-1695 zunächst relativ hoch zu sein. ZLI-1840 besteht ebenfalls aus Molekülen mit aromatischen Teilstrukturen, so dass auch hier die möglichen π - π -Wechselwirkungen die Ursache einer besseren Chiralitätsübertragung sein könnten.

Die Messungen haben deutlich gezeigt, dass sich die Titankomplexe aufgrund ihrer Aryl-Imin-Einheit und der Einführung verlängerter Flügelgruppen mit Biarylstruktur als hervorragende Verdriller speziell für den Nemat MBBA erwiesen haben. Mit dem Komplex **38e** wurde der bisher höchste veröffentlichte HTP-Wert von $-740 \mu\text{m}^{-1}$ erzielt. So sollten zukünftig durch gezielte Darstellungen von Liganden Titankomplexe synthetisierbar sein, die auch in anderen Nematen durchaus noch höhere Werte liefern können. Mit der chiralen Borverbindung **54** konnte der erste Schritt gemacht werden, einen farblosen Dopanden aus einer völlig neuartigen Substanzklasse auf der Basis des in beiden enantiomeren Formen zugänglichen Triphenylethanolamins **2** herzustellen.

Tabelle 10: HTP-Werte der Dopanden in den nematischen Phasen ZLI-1695 und MBBA

<i>Komplex</i>	<i>HTP[μm^{-1}] in ZLI-1695</i>	<i>HTP[μm^{-1}] in MBBA</i>
38a	-311	-400
38b	+63	-500
38c	+101	-560
38d	+83	-450
38e	+76	-740
38h	+131	-
38i	+115	-
38j	-	+480

IV. Experimenteller Teil

IV.1 Danksagung

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie möchte ich mich herzlich für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie für das gute Arbeitsklima bedanken. Herrn Dr. A. Hohmann und Herrn Dipl.-Chem. B. Féaux de Lacroix möchte ich für ihre zahlreichen Anregungen, ihre Hilfe in Computerfragen und für die kritische und zugleich konstruktive Durchsicht dieser Arbeit danken. Frau S. Houben danke ich für die Durchführung einiger Experimente, die Bereitstellung der Verbindungen **(S)-2** und **(R)-8**, die Weitergabe ihrer langjährigen Laborerfahrung und die Erledigung bürokratischer Angelegenheiten. Ein spezieller Dank ist gerichtet an Herrn Priv. Doz. Dr. K. Schaper für seine Bemühungen zur Berechnung von Rotationsbarrieren und an Herrn Dr. S. Beutner, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Bei Frau I. Menzel bedanke ich mich für die schnelle und zuverlässige Erstellung der IR- und UV-Spektren.

Für die Röntgenstrukturanalysen einiger neuartiger Verbindungen danke ich Herrn Prof. Dr. W. Frank und Frau Hammes. Für die NMR-spektroskopischen Vermessungen meiner Substanzen möchte ich mich bei Herrn P. Behm und dem AC 1-NMR-Serviceteam bedanken. Zur genaueren NMR-spektroskopischen Analyse meiner neuartigen Borverbindung **42a** stand mir Dr. W. Peters zur Seite; auch ihm sei herzlich gedankt. Bei den Herrn Dr. P. Tommes und R. Bürgel bedanke ich mich für die Aufnahmen diverser Massenspektren sowie für deren Hilfsbereitschaft bei einigen Rückfragen.

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls einigen HHU-externen Professoren und Kooperatoren: Frau Prof. Dr. C. Kryschi, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, für die Messung der HTP-Werte meiner Titankomplexe in den Nematen ZLI-1695 und MBBA, Herrn Prof. Dr. H.-G. Kuball, Fachbereich Chemie - Physikalische Chemie der Universität Kaiserslautern, für seine tatkräftige Unterstützung und die Bereitstellung der Gerätschaften zur Messung der HTP-Werte im Nematen ZLI-1695, Herrn Dr. O. Enger, BASF AG in Ludwigshafen, für die Untersuchung der Borverbindungen in ZLI-1840 und Herrn Prof. Dr. J. Pietruszka, Forschungszentrum Jülich, für die Untersuchung von Verbindung **46** mittels chiraler HPLC.

IV.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Die Liste der verwendeten Chemikalien wurde meiner Diplomarbeit³⁰ entnommen und lediglich aktualisiert.

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden in erster Linie von den Firmen: Acros Organics, Aldrich, Alfa Aesar, Fluka und Merck bezogen. Die Feststoffe wurden ohne weitere Reinigung bzw. Vorbehandlung eingesetzt und entsprechend der Lagerungshinweise ggf. im Kühlschrank oder unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Käufliche Flüssigkeiten sind stets destilliert und wie die selbst synthetisierten Verbindungen in luftdichten Behältnissen, wie z.B. Kolben mit Stopfen und Parafilm, in einer für Chemikalien zugelassenen Kühl-Gefrierkombination bei 4 °C bzw. -18 °C gelagert worden. Alle unten angeführten Trocknungs- und Reinigungsprozesse wurden mit technischen Lösungsmitteln und Reagenzien vorgenommen.

Acetonitril

In Acetonitril sind als Verunreinigung meistens Allylalkohol, Oxazol und Acrylonitril enthalten. Zur Reinigung und Trocknung wurde Acetonitril mit Phosphorpentoxid versetzt, daraufhin 6 Stunden zum Sieden erhitzt und anschließend abdestilliert. Nach dreimaliger Durchführung dieser Prozedur, wurde das abdestillierte Acetonitril nochmal 6 Stunden über Kaliumcarbonat unter Rückfluss erhitzt und daraufhin erneut abdestilliert. Die Lagerung erfolgte über Molekularsieb 4 Å.

Deuteriochloroform

Das zur NMR-spektroskopischen Untersuchung von synthetisierten Verbindungen verwendete CDCl_3 wurde über Molekularsieb 4 Å getrocknet und über Blattsilber gelagert.

Dichlormethan

Mit Hilfe eines an der Stickstofflinie angeschlossenen Dephlegmators (Destillationsapparatur unter Schutzgasatmosphäre), wurde Dichlormethan mehrere Stunden über Calciumhydrid zum Sieden erhitzt. Vor dem Gebrauch wurde die benötigte Menge an Dichlormethan in einen Vorlagekolben mit Serumkappe frisch abdestilliert und über eine sekurierte Spritze mit aufgesetzter Kanüle durch das Septum entnommen.

DIEA (Diisopropylethylamin)

DIEA wurde drei Stunden über Calciumhydrid bei Raumtemperatur gerührt, anschließend abdestilliert und bei -18 °C gelagert.

Diethylether, DME (Dimethoxyethan) und THF (Tetrahydrofuran)

Zur Vortrocknung bzw. zur Entfernung von Peroxiden erhitzte man Diethylether und THF mehrere Stunden über Kaliumhydroxid unter Rückfluss und destillierte die Lösungsmittel anschließend ab. DME dagegen musste nicht vorgetrocknet werden.

Nach dem Einpressen von Natriumdraht und der Zugabe von kleinen Mengen an Benzophenon, wurde ebenfalls an einem Dephlegmator so lange zum Sieden erhitzt, bis es zu einer tiefblauen (im Falle von Diethylether und DME) oder einer tiefvioletten (im Falle von THF) Färbung durch das entstehende Natriumbenzophenylketyl kam. Die Entnahme der absoluten Lösungsmittel erfolgte analog zum Dichlormethan.

Ethanol

Zur Trocknung von 1 l kommerziell erhältlichen abs. Ethanol wurden 7 g Natrium darin gelöst, 27.5 g Phthalsäurediethylester hinzugesetzt und das Gemisch 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde der Alkohol über eine kurze Kolonne auf Molekularsieb 3 Å abdestilliert.

n-Hexan und n-Pentan

Die für die Säulenchromatographie bzw. Umfällungen benötigten Lösungsmittel *n*-Hexan und *n*-Pentan wurden mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und danach über eine 40 cm lange Füllkörperkolonne abdestilliert, um es von hochsiedenden isomeren Kohlenwasserstoffen zu befreien.

Methanol

Je Liter Methanol wurden 5 g Magnesiumspäne zugesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Methanol 3 Stunden zum Sieden erhitzt und im Anschluss daran abdestilliert. Methanol wurde über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt.

Thionylchlorid

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit musste das käufliche Thionylchlorid vor dem Gebrauch unter atmosphärischen Bedingungen frisch destilliert werden und war daraufhin für

fast alle Verwendungszwecke rein genug. Das destillierte Thionylchlorid wurde luftdicht in einem Kolben mit Parafilm verschlossen und im Kühlschrank aufbewahrt.

Toluol

Pro Liter Toluol wurden 5 g an Natriumstücken, sowie geringe Mengen an Benzophenon hinzugegeben. Dann wurde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis es zur Bildung des Natriumbenzophenylketyls kam, was durch eine tiefblaue Färbung der Lösung signalisiert wird. Die Handhabung erfolgte entweder analog zum Dichlormethan, Diethylether und THF am Dephlegmator, oder das Toluol wurde abdestilliert und über Molekularsieb 4 Å gelagert.

Triethylamin

Triethylamin wurde drei Stunden über Calciumhydrid bei Raumtemperatur gerührt, anschließend abdestilliert und bei -18 °C gelagert.

IV.3 Geräte und Messapparaturen

Die zur HTP-Messung eingesetzten Gerätschaften sind in Kapitel IV.8 gesondert aufgeführt.

Schmelzpunkte: Büchi B-540. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in offenen Glaskapillaren und sind nicht korrigiert.

Spezifische Drehwerte: Perkin Elmer 341 mit Na/Hal.-Lampe und thermostatisierbarer 10 cm Küvette. Konzentration und Lösungsmittel sind in Klammern angegeben. Messtemperatur betrug 20 °C.

¹H-NMR-Spektren (500 MHz und 200 MHz): Bruker DRX-500 und DRX-200 mit QNP- bzw. TBI-Kopf.

¹³C-NMR-Spektren (125 MHz): Bruker DRX-500 mit QNP- bzw. TBI-Kopf.

¹⁹F-NMR-Spektren (470 MHz): Bruker DRX-500 mit QNP-Kopf.

NMR-Spektren wurden stets in Deuteriochloroform aufgenommen, die chemische Verschiebung δ in [ppm] und Kopplungskonstanten J in [Hz] angegeben.

IR-Spektren: Bruker Vector 22. Die Absorption ist in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] angegeben.

UV-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 19.

CD-Spektren: Jasco J-600 mit 0.01 cm Quarzglas-Küvette.

FAB-Massenspektren: Varian MAT 8200; Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol.

EI-Massenspektren: Varian MAT 311A (70 eV).

GC-MS-Analysen: Hewlett-Packard 5890/5790 mit HP OV-1-FS-Säule und Varian GC 1700 mit Optima 1-Säule.

Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Korngröße: 0.04-0.063 mm) der Fa. Merck oder Macherey-Nagel.

Dünnschichtchromatographie: Mit Kieselgel 60 und Fluoreszenzindikator F₂₅₄ beschichtete Aluminiumfolien (Schichtdicke: 0.2 mm) der Fa. Merck. Die Substanzen konnten unter einer UV-Lampe auf der DC-Platte lokalisiert werden.

Elementaranalyse: Perkin-Elmer CHN-Analyser 263. Die Analysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse: Siemens P2₁/P3-Diffraktometer, Mo-K_α ($\lambda = 71.073$), Graphit-Monochromator.

HPLC-Analyse: Als Säule wurde Chiracel OD-H, 250*4.6 mm, 5 μ m der Fa. Daicel verwendet. Die Messungen wurden im Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

IV.4 Hinweise zum Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre³⁰

Die meisten in dieser Arbeit aufgeführten Experimente wurden unter Inertbedingungen, das heißt unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit, durchgeführt. Hierzu dient eine kombinierte Stickstoff- oder Argon-Vakuuminie, mit der eine angeschlossene Versuchsapparatur durch das Betätigen eines Zweiwegehahnes mittels einer Drehschieberölpumpe evakuiert und gegebenenfalls zusätzlich mit einem Heißluftföhn ausgeheizt werden kann. Zwischen der Linie und der Drehschieberölpumpe sind zwei mit flüssigem Stickstoff befüllte Kühlfallen angebracht. Mit Hilfe eines Reduzierventils kann das zu erzeugende Vakuum stufenlos reguliert werden.

Durch erneutes Umlegen des Zweiwegehahnes wird die Apparatur mit Hilfe eines Stickstoff- bzw. Argondruckgasbehälters oder einer Stickstoff-Ringleitung begast. Das Schutzgas wird durch einen mit Silikonöl gefüllten Blasenähler und durch einen mit Sicapent[®] gefüllten Trockenturm so lange in die Apparaturen geleitet, bis sich ein Überdruck des Schutzgases aufgebaut hat, welches daraufhin durch ein Quecksilberüberdruckventil entweicht und in den Abzug geleitet wird. Der Überdruck verhindert das Eindringen der Luft aus der äußeren Umgebung in die Apparatur. Das weißfarbende Sicapent[®], bestehend aus Phosphorpentoxid auf einem Trägermaterial mit Indikator, verfärbt sich bei der Anwesenheit von Feuchtigkeit blau. Diese Vorgehensweise des sogenannten Sekurierens wird mehrfach durchgeführt, um eine sichere Abwesenheit von Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten.

Die für die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen verwendeten Glasgeräte sowie Spritzen und Kanülen sind vor dem Gebrauch in einem Trockenschrank bei 90 °C untergebracht. Die Glasgeräte werden zum Aufbau der Versuchsapparaturen über NS 14.5- und NS 29-Schliffe mittels Teflonhülsen oder Schliffett luftdicht miteinander verbunden. Über Stickstoffhähne wird die Apparatur an die Linie angeschlossen. Durch die Verwendung von Mehrhalskolben können zusätzliche Schliffe mit Serumkappen ausgestattet und über diese nach erfolgtem Sekurieren absolute Lösungsmittel und flüssige Reaktanden mit der Spritze zugesetzt werden. Desweiteren lassen sich Platin-Widerstandsthermometer zur Temperaturkontrolle durch die Serumkappen einführen und Spritzen durch mehrfaches Aufziehen von Schutzgas und anschließendem Entleeren in die Umgebung sekurieren.

Feststoffe werden nach Möglichkeit vor dem Sekurieren eingewogen. Soll eine Zugabe erst zu einem späteren Zeitpunkt stattfinden, so geschieht dies entweder im Stickstoffgegenstrom

durch kurzzeitiges Öffnen der Schliffe (Kolbenhäse), oder nach Sekurieren gelöst in einem absoluten Lösungsmittel.

Zur Überführung von größeren Flüssigkeitsmengen aus einem Vorratskolben in die Reaktionsapparatur stehen sogenannte Doppelkanülen zur Verfügung, die über Serumkappen in ein Ausgangs- und Zielgefäß eingeführt werden. Ein geringer Unterdruck im Zielgefäß reicht aus, um die Überführung der Flüssigkeit zu gewährleisten. Flüssigkeiten, die einen relativ niedrigen Siedepunkt besitzen und nicht unter Stickstoffatmosphäre stehen, können in einem Kolben mit Septum und zwei Kanülen (Gaseinleitung aus der Linie und Gasabfuhr in die Umgebung) mit Schutzgas gespült werden. Hochsiedende Flüssigkeiten, die ebenfalls nicht unter Stickstoffatmosphäre stehen, sind dagegen in einem Kolben mit Septum über eine Kanüle an der Linie sekurierbar.

IV.5 Erzeugung und Verwendung von Kältebädern³⁰

Um Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur für eine durchzuführende Reaktion zu erzeugen, werden je nach Temperatur bestimmte Kältebäder in Dewargefäßen hergestellt. Durch die zur besseren Isolierung verwendeten Schaumstoffdeckel und Aluminiumfolie bleibt die gewünschte Temperatur über mehrere Stunden konstant.

Reaktionstemperaturen von 0 °C werden durch einfaches Zerkleinern von Eis und darauffolgender Überführung in ein Dewargefäß erhalten. Für eine bessere Temperaturübertragung zwischen dem Eis und dem Reaktionskolben wird das Eis mit wenig Wasser vermischt.

Kältebäder mit einer Temperatur bis zu –20 °C können mit einer Eis-Kochsalz(Gewerbesalz)-Mischung hergestellt werden. Hierfür wird zerkleinertes Eis mit einem Drittel seiner Masse an Gewerbesalz vermennt und in ein Dewargefäß überführt.

⇒ Temperaturen zwischen 0 und –20 °C erhält man durch sukzessive Zugabe des Salzes zum zerkleinerten Eis, bis sich die benötigte Temperatur eingestellt hat.

Ebenfalls in einem Dewargefäß können mit einer Aceton-Trockeneis-Mischung Temperaturen bis zu –78 °C erzielt werden. Dabei wird gepulvertes Trockeneis vorsichtig zum Aceton gegeben (starkes Aufschäumen). Um ein größeres Kältereservoir zu erhalten, wird das Trockeneis im Überschuss eingesetzt.

⇒ Werden Temperaturen zwischen –20 und –78 °C benötigt, wird so lange gepulvertes Trockeneis zum Aceton hinzugegeben, bis auch hier die gewünschte Temperatur erreicht ist.

Zum Einfrieren abkondensierter Lösungsmittel sind noch tiefere Temperaturen erforderlich, so dass hier flüssiger Stickstoff (bis –196 °C) zum Befüllen des Dewargefäßes verwendet wird.

IV.6 Versuchsdurchführungen

IV.6.1 Synthese des (2*R*)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (*R*)-1

Die Synthese erfolgte nach Arbeitsvorschriften aus Lit.^{30,31}.

Herstellung des Grignard-Reagenzes Phenylmagnesiumbromid

In einem 4 l-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Stopfen, Intensivkühler mit Abgang zur kombinierten Stickstoff-/Vakuuminlinie und 1 l-Tropftrichter mit Druckausgleich und Stopfen wurden 33.05 g (1.36 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und mehrmals sekuriert. Nach Zugabe von 60 ml abs. Diethylether und einigen Iodkristallen im Stickstoffgegenstrom wurde so lange gerührt, bis die Färbung wieder verschwunden war. Zum Starten der Reaktion gab man 6.12 g (0.04 mol) frisch destilliertes Phenylbromid ohne weiteres Lösungsmittel hinzu und erhitze die Suspension lokal mit einem Heißluftföhn. Nachdem die Reaktion angesprungen war, wurden weitere 207.27 g (1.32 mol) Phenylbromid, gelöst in 300 ml abs. Diethylether über den 1 l-Tropftrichter langsam hinzugegeben. Die Tropfgeschwindigkeit war so einzustellen, dass die Reaktionslösung gelinde siedete. Im Anschluss wurde noch drei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt.

*Darstellung des Aminoalkohols (*R*)-1*

Ein 250 ml-Zweihalskolben wurde mit einem Abgang zur Stickstoff-/Vakuuminlinie und einem Teflonknie mit aufgestecktem 100 ml-Einhalskolben (NS 29er Schliff) ausgestattet und daraufhin mit 30.0 g (149 mmol) (*R*)-Phenylglycinmethylester-Hydrochlorid (*R*)-5 beschickt. Nach dem Sekurieren der Apparatur wurde der Einhalskolben entfernt und das Teflonknie im Stickstoffgegenstrom durch Austausch des 1 l-Tropftrichters mit dem Dreihalskolben, der das Grignard-Reagenz enthielt, verbunden. Die Phenylmagnesiumbromidlösung wurde dann mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt und der Ester (*R*)-5 portionsweise hinzugegeben. Während der Zugabe sollte die Temperatur nicht über 5 °C ansteigen. Im Stickstoffgegenstrom wurde der Stopfen durch ein Septum ersetzt, so dass eine Temperaturkontrolle über ein eingeführtes Pt-Widerstandsthermometer möglich war. Nach vollendeter Zugabe des Esters ließ man die Mischung noch sechs Stunden bei Raumtemperatur rühren. Zur Hydrolyse wurde der Ansatz langsam in ein großes Becherglas mit ca. 1 kg Eis überführt und unter Rühren mit 260 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Nach einer weiteren Rührzeit von einer Stunde wurde das Hydrochlorid filtriert, mit Diethylether nachgewaschen, in einer 2 N Natriumhydroxid-

Methanol-Lösung aufgenommen und am Rotavapor konzentriert. Anschließend versetzte man den Rückstand mit 1 l Dichlormethan und 500 ml dest. Wasser. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase noch dreimal mit jeweils 300 ml dest. Wasser extrahiert, dann über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und evaporiert. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt einen weißen Feststoff, der an der Ölpumpe getrocknet und anschließend bei -18 °C gelagert werden sollte.

Ausbeute: 27.16 g (93.85 mmol) 63 % Lit.³¹: 66 %
 Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +233^\circ$ (c = 1 in Chloroform) Lit.³¹: +235°
 Smp.: 131.5 – 132.5 °C Lit.³¹: 130.5 – 132.0 °C
 IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3389, 3085, 3073, 3035, 1576, 1495, 1451, 1177, 753, 704

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.57	br. s		2 H	NH ₂
4.68	br. s		1 H	OH
4.98	s		1 H	2-H
6.95 – 7.40	m		13 H	aromat. H
7.72 – 7.75	m		2 H	aromat. H

IV.6.2 Synthese des (1R)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanol (R)-2

Die Synthese erfolgte nach Arbeitsvorschriften aus Lit.^{30,31}.

IV.6.2.1 (2R,5R)- und (2S,5R)-4,4,5-Triphenyl-1,3,2-dioxathiolan-2-oxid *trans*-/*cis*-9

In einem 4 l-Dreihalskolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Septum, 1 l-Tropftrichter mit Druckausgleich und Stopfen, sowie einem Rückflusskühler mit Linienverbindung, wurden 22.3 g (76.9 mmol) (R)-1,1,2-Triphenylethandiol (R)-8 eingewogen und sekuriert. Der weiße Feststoff wurde mit Hilfe des Tropftrichters, der im Schutzgasgegenstrom befüllt werden konnte, in 1.5 l abs. Dichlormethan gelöst. Nachdem über die Serumkappe via Spritze und Kanüle 23.5 ml (169.2 mmol, 2 eq) destilliertes Triethylamin hinzugegeben worden waren, kühlte man die Lösung mit einem Eisbad auf 0 °C ab und umwickelte den Reaktionskolben

aufgrund der Lichtempfindlichkeit des Produktes mit Aluminiumfolie. Die Temperatur konnte über einen durch das Septum eingeführten Pt-Temperaturmessfühler kontrolliert werden. Dann tropfte man ebenfalls über den Tropftrichter 5.6 ml (76.9 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid, gelöst in weiteren 400 ml abs. Dichlormethan so langsam hinzu, dass die Temperatur unter 5 °C blieb. Im Anschluss daran wurde das Eisbad durch einen Heizpilz und das Septum durch einen Stopfen ersetzt und der Ansatz sechs Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann ließ man noch über Nacht bei Raumtemperatur nachrühren, bevor unter Lichtausschluss das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt, der Rückstand in 400 ml THF aufgenommen und die so entstandene Suspension 40 min. kräftig gerührt wurde. Das Hydrochlorid wurde mit einer Glasfritte abgesaugt und noch dreimal mit je 50 ml THF nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein gelbes, hochviskoses Öl zurück, das in wenig Dichlormethan gelöst und über eine mit Aluminiumfolie umwickelte Säule chromatographiert wurde. (Laufmittel: *n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1, mit $R_f = 0.6$). Die produkthaltigen Fraktionen wurden vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt dabei erneut ein Öl, welches mit 50 ml *n*-Hexan versetzt und die Mischung 30 min. kräftig gerührt wurde. Dadurch fiel das Diastereomergemisch von **9** als weißer Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert, zweimal mit je 30 ml *n*-Hexan nachgewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Lagerung erfolgte unter Lichtausschluss bei -18 °C.

Gesamtausbeute: 19.8 g (58.9 mmol) 77 %

Lit.³¹: 88 %

Smp.: 99.5 – 101.0 °C

Lit.³¹: 99.0 – 100.5 °C

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz): Hauptdiastereomer

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
6.60	s		1 H	5-H
6.73 – 6.94	m		4 H	aromat. H
7.06 – 7.42	m		9 H	aromat. H
7.58 – 7.61	m		2 H	aromat. H

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz): Unterschussdiastereomer

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
6.29	s		1 H	5-H
7.04 – 7.41	m		15 H	aromat. H

IV.6.2.2 (5R)-2-Methyl-4,4,5-triphenyl-4,5-dihydro-oxazol (R)-10

19.0 g (56.5 mmol) des Diastereomeregemisches *trans-/cis-9* wurden in einem 250 ml-Dreihalskolben mit Serumkappe, Magnetrührer, 25 ml-Tropftrichter (mit Druckausgleich und Stopfen) und Abgang zur Stickstoff-/Vakuuminlinie eingewogen, bevor dieser dreimal sorgfältig gesekuriert wurde. Mit Hilfe einer Spritze und Kanüle wurden über die Serumkappe 90 ml abs. Acetonitril hinzugegeben. Im Stickstoffgegenstrom wurde der Tropftrichter mit 10 ml (113 mmol, 2 eq) Trifluormethansulfonsäure befüllt und anschließend die Lösung des cyclischen Sulfits auf -10 °C abgekühlt. Die Zugabe der Säure sollte so erfolgen, dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über -5 °C stieg (ca. 1 Stunde). Eine Temperaturkontrolle war mit einem durch das Septum eingeführtes Pt-Innenthermometer möglich. Nach der Zugabe wurde wegen der Korrosivität der Säure das Thermometer entfernt und die Lösung noch 20 Stunden von -10 °C bis Raumtemperatur nachgerührt. Der dabei gebildete Feststoff aus Benzhydrylphenylketon wurde abfiltriert und mit insgesamt ca. 50 ml *n*-Hexan mehrmals nachgewaschen. Die Mutterlauge wurde mit 100 ml dest. Wasser versetzt und unter Kühlung mit einem Eisbad, sowie kräftigem Rühren mit einer 2.5 N Natronlauge auf pH 8 gebracht. Dann wurden die beiden Lösungsmittel Acetonitril und *n*-Hexan am Rotationsverdampfer entfernt. Den übriggebliebenen wässrigen Rückstand versetzte man mit 150 ml Dichlormethan und ließ 20 min. rühren. Nachdem man die Phasen voneinander getrennt hatte, wurde die wässrige Phase noch dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann noch mit 100 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das dabei zurückgebliebene gelbe, hochviskose Öl enthielt noch Spuren des Nebenproduktes Benzhydrylphenylketon, welches jedoch auf den nächsten Reaktionsschritt keinen Einfluss besaß und an dieser Stelle nicht abgetrennt werden musste.

Ausbeute:	10.8 g (34.5 mmol) 61 %	Lit. ³¹ : 64 %
Spezif. Drehwert:	$[\alpha]_D^{20} = +228^\circ$ (c = 1 in Chloroform)	Lit. ³¹ : +231°
Smp.:	58.5 – 59.5 °C	Lit. ³¹ : 58.5 – 60.0 °C

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.21	s		3 H	CH ₃
6.19	s		1 H	5-H
6.86 – 7.02	m		10 H	aromat. H
7.24 – 7.40	m		3 H	aromat. H
7.52 – 7.56	m		2 H	aromat. H

IV.6.2.3 (1R)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanol (**R**)-2

Nachdem man ein 1 l-Dreihalskolben mit Magnetrührkern, Stopfen, Rückflusskühler mit Trockenrohr und 100 ml-Tropftrichter mit Druckausgleich und Stopfen mit 9.50 g (30.31 mmol) des Oxazolins (**R**)-10 beschickt hatte, wurde dieses in 300 ml abs. Methanol aufgenommen und die Lösung unter stetem Rühren mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Durch den Tropftrichter wurden in einer Zeitspanne von einer halben Stunde 32 ml konz. Schwefelsäure langsam zugesetzt. Nach vollendeter Zugabe wurde das Kältebad durch einen Heizpilz ersetzt, der Tropftrichter gegen einen weiteren Stopfen ausgetauscht und der Ansatz zehn Tage unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nachdem dann die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, gab man 250 ml dest. Wasser hinzu und entfernte daraufhin das Lösungsmittel Methanol am Rotavapor. Die zurückgebliebene rein wässrige Phase wurde zusätzlich noch bis zur Hälfte ihres Volumens eingengt. Das hierbei ausgefallene Benzhydrylphenylketon wurde abfiltriert und das Filtrat dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase, die das Hydrochlorid des Aminoalkohols (**R**)-2 enthielt, wurde auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 265 ml einer 2.5 N Natriumhydroxid-Lösung versetzt, so dass der wasserunlösliche Aminoalkohol (**R**)-2 ausfiel. Dann wurden 150 ml Dichlormethan zu der Suspension gegeben. Diese wurde so lange kräftig gerührt, bis sich der gesamte Feststoff gelöst hatte. Die Phasen wurden voneinander getrennt und die wässrige Phase wurde noch dreimal mit jeweils 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die gesammelten und vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bis zur Trockene evaporiert. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol wurde ein weißer Feststoff erhalten, der im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend bei -18 °C gelagert werden sollte.

Ausbeute: 7.40 g (25.57 mmol) 84 % Lit.³¹: 88 %
 Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +215^\circ$ (c = 1 in Chloroform) Lit.³¹: +216°

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.87	br. s		2 H	NH ₂
3.21	br. s		1 H	OH
5.57	s		1 H	1-H
6.84 – 6.86	m		2 H	aromat. H
7.03 – 7.30	m		11 H	aromat. H
7.53 – 7.55	m		2 H	aromat. H

IV.6.3 A.A.V. zur Darstellung der Salicylaldehyde 35a-i via Suzuki-Kupplung

Die Ansatzgrößen, Variationen der Reaktionszeiten bzw. Aufarbeitungen, sowie diverse Abweichungen zur allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden zu den einzelnen Substanzen in den Unterkapiteln IV.6.3.1-9 separat angegeben.

Ein 100 ml-Zweihalsrundkolben wurde mit einem Magnetrührer und einem Rückflusskühler, welcher mit der kombinierten Stickstoff-/Vakuuminlinie verbunden war, ausgestattet und mit der entsprechenden Menge (s.u.) 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd **33**, 1.1 eq der jeweiligen Arylboronsäure **34a-i**, 1.5 eq wasserfreiem Natriumcarbonat und 0.05 eq Pd(dppf)Cl₂ befüllt, dann mit einem Septum verschlossen und dreimal sorgfältig sekuriert. Daraufhin gab man durch das Septum mit Hilfe einer Spritze und Kanüle eine mit Stickstoff entgaste Mischung aus Dimethoxyethan und dest. Wasser im Verhältnis von 3:1 (30 ml DME und 10 ml dest. Wasser) hinzu. Die Serumkappe wurde durch einen Stopfen ausgetauscht und die Suspension zwischen 5 und 15 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C gerührt. Nachdem der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde die Mischung filtriert, mit etwas DME/Wasser-Gemisch nachgewaschen und das Filtrat zu 150 ml dest. Wasser gegeben. Dann wurde dreimal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und evaporiert. Anschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit den unten aufgeführten Lösungsmitteln gereinigt.

IV.6.3.1 4-Hydroxy-biphenyl-3-carbaldehyd 35a

Einwaage: 4.921 g (24.48 mmol) 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd **33**
 3.284 g (26.93 mmol, 1.1 eq) Phenylboronsäure **34a**
 3.892 g (36.72 mmol, 1.5 eq) wasserfreies Natriumcarbonat
 0.996 g (1.22 mmol, 0.05 eq) Pd(dppf)Cl₂

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 5 Stunden bei 100 °C zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform/*n*-Hexan, 1:1 mit R_f = 0.4).

Ausbeute: 3.32 g (16.75 mmol) 68 % Lit.⁸¹: 75 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

<i>δ [ppm]</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung [Hz]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Zuordnung</i>
7.05	d	J = 8.2	1 H	5-H
7.53	d	J = 8.2	1 H	6-H
7.29 – 7.60	m		5 H	aromat. H
7.72	s		1 H	2-H
9.99	s		1 H	CHO
10.99	s		1 H	OH

IV.6.3.2 2-Hydroxy-5-(4-phenoxyphenyl)benzaldehyd 35b

Einwaage: 4.270 g (21.24 mmol) 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd **33**
 5.000 g (23.36 mmol, 1.1 eq) 4-Phenoxyphenylboronsäure **34b**
 3.377 g (31.86 mmol, 1.5 eq) wasserfreies Natriumcarbonat
 0.866 g (1.06 mmol, 0.05 eq) Pd(dppf)Cl₂

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 5 Stunden bei 100 °C zum Sieden erhitzt.

- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform/*n*-Hexan, 2:1 mit $R_f = 0.25$).

Ausbeute: 0.824 g (2.84 mmol) 13 %

Smp.: 109.5 – 111.0 °C

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3438, 3063, 3020, 1663, 1584, 1478, 1230, 1162, 828, 694

EI-MS (70 eV):

m/z [%] = 291 (21) [M⁺ + 1], 290 (100) [M⁺], 279 (4), 261 (2), 213 (5), 185 (4), 167 (6), 97 (8), 69 (14), 43 (21)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
7.04 – 7.09	m		5 H	aromat. H
7.11 – 7.14	m		1 H	aromat. H
7.33 – 7.37	m		2 H	aromat. H
7.48 – 7.51	m		2 H	aromat. H
7.71 – 7.74	m		2 H	aromat. H
9.95	s		1 H	CHO
10.98	s		1 H	OH

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
118.13 - 135.49	aromat. C
156.93	C-O-C
156.95	C-O-C
160.75	C(OH)
196.62	CHO

IV.6.3.3 5-(4-Chlorphenyl)-2-hydroxybenzaldehyd **35c**

Einwaage: 5.538 g (27.55 mmol) 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd **33**

4.739 g (30.30 mmol, 1.1 eq) 4-Chlorphenylboronsäure **34c**

4.380 g (41.32 mmol, 1.5 eq) wasserfreies Natriumcarbonat
 1.348 g (1.65 mmol, 0.06 eq) Pd(dppf)Cl₂

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 15 Stunden bei 100 °C zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform/*n*-Hexan, 1:1 mit R_f= 0.4).

Ausbeute: 3.248 g (13.96 mmol) 51 %

Smp.: 86.0 – 87.5 °C

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3450, 3050, 3031, 1656, 1589, 1478, 1271, 1179, 817, 513

EI-MS (70 eV):

m/z [%] = 232 (100) [M⁺], 198 (13), 186 (7), 168 (8), 139 (15), 84 (6), 63 (5), 53 (4),
 40 (7)

Elementaranalyse für C₁₃H₉O₂Cl (232.67):

berechnet [%]:	gefunden [%]:
C: 67.11	C: 67.09
H: 3.90	H: 4.05

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
7.04 – 7.08	m		5 H	aromat. H
7.36 – 7.49	m		1 H	aromat. H
7.68 – 7.74	m		2 H	aromat. H
9.95	s		1 H	CHO
11.00	s		1 H	OH

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
118.73 - 138.20	aromat. C
161.58	C(OH)
196.95	CHO

IV.6.3.4 2-Hydroxy-5-(4-propoxyphenyl)benzaldehyd 35d

Einwaage: 5.182 g (25.78 mmol) 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd **33**
 5.105 g (28.36 mmol, 1.1 eq) 4-Propoxyphenylboronsäure **34d**
 4.099 g (38.67 mmol, 1.5 eq) wasserfreies Natriumcarbonat
 1.053 g (1.29 mmol, 0.05 eq) Pd(dppf)Cl₂

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 7 Stunden bei 100 °C zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde zweimal mit unterschiedlichen Laufmitteln säulenchromatographisch gereinigt (1: Chloroform mit R_f = 0.3; 2: Chloroform/*n*-Hexan, 3:1 mit R_f = 0.2).

Ausbeute: 0.736 g (2.87 mmol) 11 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

<i>δ [ppm]</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung [Hz]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Zuordnung</i>
1.04	t	J = 7.4	3 H	CH ₃
1.82	m		2 H	CH ₂ CH ₂ CH ₃
3.95	t	J = 6.6	2 H	CH ₂ CH ₂ CH ₃
6.95 - 7.04	m		3 H	aromat. H
7.43 - 7.46	m		2 H	aromat. H
7.68 - 7.73	m		2 H	aromat. H
9.94	s		1 H	CHO
10.94	s		1 H	OH

IV.6.3.5 5-(4-Ethoxyphenyl)-2-hydroxybenzaldehyd 35e

Einwaage: 5.504 g (27.38 mmol) 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd **33**
 5.000 g (30.12 mmol, 1.1 eq) 4-Ethoxyphenylboronsäure **34e**
 4.353 g (41.07 mmol, 1.5 eq) wasserfreies Natriumcarbonat
 1.339 g (1.64 mmol, 0.06 eq) Pd(dppf)Cl₂

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 7 Stunden bei 100 °C zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform/*n*-Hexan, 3:1 mit $R_f = 0.2$).

Ausbeute: 0.683 g (2.82 mmol) 10 %

Smp.: 89.0 – 91.0 °C

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3432, 3000, 2932, 2883, 1662, 1607, 1475, 1298, 1264, 1249, 1164, 1048, 832

EI-MS (70 eV):

m/z [%] = 243 (17) [$M^+ + 1$], 242 (100) [M^+], 214 (81), 213 (55), 185 (18), 168 (7)

Elementaranalyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (242.27):

berechnet [%]:	gefunden [%]:
C: 74.37	C: 74.40
H: 5.82	H: 5.87

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.43	t	$J = 7.0$	3 H	CH_3
4.06	q	$J = 6.9$	2 H	CH_2
6.92 – 7.05	m		3 H	aromat. H
7.41 - 7.49	m		2 H	aromat. H
7.68 - 7.74	m		2 H	aromat. H
9.94	s		1 H	CHO
10.94	s		1 H	OH

IV.6.3.6 5-Biphenyl-2-hydroxybenzaldehyd **35f**

Einwaage: 4.740 g (23.58 mmol) 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd **33**

5.137 g (25.94 mmol, 1.1 eq) 4-Biphenylboronsäure **34f**

3.749 g (35.37 mmol, 1.5 eq) wasserfreies Natriumcarbonat

0.964 g (1.18 mmol, 0.05 eq) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 7 Stunden bei 100 °C zum Sieden erhitzt.
- Das Produkt konnte trotz säulenchromatographischer Aufarbeitung (Chloroform/*n*-Hexan, 2:1 mit $R_f = 0.44$) nicht isoliert werden. Deshalb wurde lediglich NMR-spektroskopisch der Umsatz bestimmt und das Rohprodukt in der darauffolgenden Iminkondensation eingesetzt.

Umsatz: 10 % (lt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum)

EI-MS (70 eV):

m/z [%] = 274 (4) [M^+], 198 (20), 197 (13), 152 (6), 122 (20), 121 (24), 86 (62), 84 (100), 47 (32)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
7.21 - 7.93	m		12 H	aromat. H
9.98	s		1 H	CHO
11.02	s		1 H	OH

IV.6.3.7 2-Hydroxy-5-(4-methylthiophenyl)benzaldehyd 35g

Einwaage: 5.419 g (26.96 mmol) 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd **33**
 4.983 g (29.66 mmol, 1.1 eq) 4-Methylthiophenylboronsäure **34g**
 4.286 g (40.44 mmol, 1.5 eq) wasserfreies Natriumcarbonat
 1.102 g (1.35 mmol, 0.05 eq) $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 15 Stunden bei 100 °C zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform/*n*-Hexan, 2:1 mit $R_f = 0.2$).

Ausbeute: 1.495 g (6.12 mmol) 23 %

Smp.: 92.0 – 93.5 °C

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3422, 3060, 3016, 2920, 1658, 1591, 1478, 1270, 1179, 816, 767

EI-MS (70 eV):

m/z [%] = 245 (16) [M⁺+1], 244 (100) [M⁺], 229 (39), 200 (3), 167 (5), 149 (13), 122 (5), 57 (6)

Elementaranalyse für C₁₄H₁₂O₂S (244.31):

berechnet [%]:	gefunden [%]:
C: 68.83	C: 69.06
H: 4.95	H: 5.16

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.51	s		3 H	CH ₃
7.03 – 7.07	m		1 H	aromat. H
7.29 – 7.34	m		2 H	aromat. H
7.43 – 7.49	m		2 H	aromat. H
7.71 – 7.75	m		2 H	aromat. H
9.95	s		1 H	CHO
10.98	s		1 H	OH

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
16.24	CH ₃
118.60 - 138.29	aromat. C
161.32	C(OH)
197.04	CHO

IV.6.3.8 2-Hydroxy-5-(2'-thiophen)benzaldehyd **35h**

Einwaage: 1.715 g (8.53 mmol) 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd **33**
 1.200 g (9.38 mmol, 1.1 eq) 2-Thiophenboronsäure **34h**
 1.357 g (12.80 mmol, 1.5 eq) wasserfreies Natriumcarbonat
 0.349 g (0.427 mmol, 0.05 eq) Pd(dppf)Cl₂

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 5 Stunden bei 100 °C zum Sieden erhitzt.
- Der Rückstand wurde über eine relativ kurze, aber breite (großer Durchmesser) Kieselgelstrecke chromatographiert (Chloroform mit $R_f = 0.5$).

Ausbeute: 1.428 g (6.99 mmol) 82 %

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3430, 3100, 3045, 1667, 1658, 1589, 1480, 1288, 1172, 825, 699

EI-MS (70 eV):

m/z [%] = 205 (15) [$M^+ + 1$], 204 (100) [M^+], 175 (7), 158 (10), 147 (13), 121 (7), 108 (5)

Elementaranalyse für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (204.24):

berechnet [%]:	gefunden [%]:
C: 64.69	C: 64.61
H: 3.95	H: 4.03

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
7.05 – 7.06	m		1 H	aromat. H
7.10 – 7.12	m		1 H	aromat. H
7.26 – 7.31	m		2 H	aromat. H
7.78 – 7.80	m		2 H	aromat. H
9.97	s		1 H	CHO
11.03	s		1 H	OH

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
118.72 – 142.94	aromat. C
161.36	C(OH)
196.91	CHO

IV.6.3.9 2-Hydroxy-5-(3-trifluormethylphenyl)benzaldehyd 35i

Einwaage: 0.963 g (4.79 mmol) 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd **33**
 1.001 g (5.27 mmol, 1.1 eq) 3-Trifluormethylphenylboronsäure **34i**
 0.762 g (7.19 mmol, 1.5 eq) wasserfreies Natriumcarbonat
 0.196 g (0.240 mmol, 0.05 eq) Pd(dppf)Cl₂

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 5 Stunden bei 100 °C zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform mit R_f = 0.5).

Ausbeute: 0.609 g (2.29 mmol) 48 %

GC-MS (70 eV):

m/z [%] = 267 [M⁺⁺¹], 266 [M⁺], 220, 188, 170, 139

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

<i>δ [ppm]</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung [Hz]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Zuordnung</i>
7.11 – 7.13	m		1 H	aromat. H
7.56 – 7.63	m		2 H	aromat. H
7.73 – 7.74	m		1 H	aromat. H
7.77 – 7.80	m		3 H	aromat. H
10.01	s		1 H	CHO
11.07	s		1 H	OH

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

<i>δ [ppm]</i>	<i>Zuordnung</i>
118.95 – 140.56	aromat. C
123.80	CF ₃
161.92	C(OH)
196.92	CHO

IV.6.4 A.A.V. zur Darstellung der Iminliganden **36a-j** durch Kondensation von Salicylaldehyden mit dem Aminoalkohol (**R**)-1

Die Synthesen erfolgten in Analogie zu Arbeitsvorschriften aus Lit.^{30,31,32}.

Die Ansatzgrößen, Variationen der Reaktionszeiten bzw. Aufarbeitungen, sowie diverse Abweichungen zur allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden zu den einzelnen Substanzen in den Unterkapiteln IV.6.4.1-10 separat angegeben.

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und Anschluss zur kombinierten Stickstoff-/Vakuumlínie wurden die entsprechende Menge (s.u.) des Ethanolamins (**R**)-1 und 2 eq wasserfreies Natriumsulfat eingewogen. Der Kolben wurde mit einer Serumkappe verschlossen und mehrmals sekuriert. Über die Serumkappe konnten dann mit einer Spritze und Kanüle 15 ml abs. Methanol und 15 ml abs. Dichlormethan hinzugegeben werden. Unter Rühren wurde die Suspension mit einem Eis-Salzbad auf -20 °C abgekühlt. Währenddessen hatte man einen weiteren 50 ml-Zweihalskolben, ebenfalls mit Magnetrührer und Linienverbindung mit der entsprechenden Menge (s.u.) eines Salicylaldehyds **35a-j** beschickt, mit einer Serumkappe verschlossen, sekuriert und dann den Aldehyd in 20 ml abs. Methanol (oder Methanol-Dichlormethan-Cosolvens) gelöst. Anschließend wurde diese Lösung mit einer Spritze und Kanüle langsam zu der abgekühlten Lösung des Aminoalkohols gegeben. Dabei sollte die Temperatur -18 °C nicht überschreiten. Eine Temperaturkontrolle war mit einem Pt-Widerstandsthermometer möglich. Der Ansatz wurde unter den unten angegebenen Bedingungen gerührt. Daraufhin wurde das Trockenmittel bei 0 °C abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum bei der gleichen Temperatur abkondensiert. Die Rohprodukte wurden wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit entweder ohne jede weitere Aufarbeitung im nächsten Reaktionsschritt umgesetzt oder bei Raumtemperatur in *n*-Pentan aufgenommen, wenigstens 30 Minuten kräftig gerührt und anschließend abfiltriert. Die so erhaltenen hellgelben Imine **36a-j** sollten bei -18 °C aufbewahrt werden.

IV.6.4.1 (1*R*)-2-[(2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl-4-phenylphenol **36a**

Einwaage: 0.507 g (1.75 mmol) (2*R*)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (**R**)-**1**
 0.497 g (3.50 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 0.416 g (2.10 mmol, 1.2 eq) 4-Hydroxy-biphenyl-3-carbaldehyd **35a**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Aldehyd wurde in 20 ml abs. Methanol und 10 ml abs. Dichlormethan als Cosolvens gelöst.
- Der Ansatz wurde 48 Stunden bei -20 °C gerührt.
- Das Rohprodukt wurde wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit nicht gereinigt und deshalb ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

Umsatz: 68 % (lt. ¹H-NMR-Spektrum)

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 470 (29) [M⁺+1], 287 (100), 286 (36), 273 (22), 272 (38), 183 (38), 167 (29), 106 (84), 105 (65), 77 (84)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.92	br. s		1 H	Ph ₂ COH
5.53	s		1 H	PhCH(N)
6.96 – 7.75	m		23 H	aromat. H
8.38	s		1 H	N=CH
12.84	s		1 H	ArOH

IV.6.4.2 (1*R*)-2-[(2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl-4-(4-phenoxyphenyl)phenol **36b**

Einwaage: 0.735 g (2.54 mmol) (2*R*)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (**R**)-**1**
 0.722 g (5.08 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 0.775 g (2.67 mmol, 1.05 eq) 2-Hydroxy-5-(4-phenoxyphenyl)benzaldehyd **35b**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Aldehyd wurde in 10 ml abs. Methanol und 5 ml abs. Dichlormethan als Cosolvens gelöst.
- Der Ansatz wurde 48 Stunden bei -20 °C gerührt.
- Das Rohprodukt wurde wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit nicht gereinigt und deshalb ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

Umsatz: 43 % (lt. ¹H-NMR-Spektrum)

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 562 (22) [M⁺¹], 561 (4) [M⁺], 486 (9), 485 (6), 451 (3), 379 (100), 362 (5), 272, (29)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.90	s		1 H	Ph ₂ COH
5.52	s		1 H	PhCH(N)
6.93 – 7.82	m		27 H	aromat. H
8.37	s		1 H	N=CH
12.82	s		1 H	ArOH

IV.6.4.3 (1R)-4-(4-Chlorphenyl)-2-[[2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl}-phenol **36c**

Einwaage: 4.098 g (14.16 mmol, 1.05 eq) (2R)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (**R**)-**1**
 3.832 g (26.98 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 3.138 g (13.49 mmol) 5-(4-Chlorphenyl)-2-hydroxybenzaldehyd **35c**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Aldehyd wurde in 20 ml abs. Methanol und 10 ml abs. Dichlormethan als Cosolvens gelöst.
- Der Ansatz wurde 48 Stunden bei -20 °C gerührt.
- Zur Aufarbeitung wurde der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen, 30 Minuten kräftig gerührt und anschließend abfiltriert.

Ausbeute: 3.458 g (6.86 mmol) 51 %

Smp.: 133.5 – 134.0 °C

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +130^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3563, 3438, 3060, 3030, 1631, 1587, 1480, 1272, 820, 700

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 505 (7) [$\text{M}^+ + 1$], 504 (15) [M^+], 460 (3), 426 (2), 391 (2), 321 (45), 289 (15), 242 (5), 195 (7), 183 (23), 136 (83), 105 (46), 89 (63), 77 (76), 63 (47)

Elementaranalyse für $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{ClNO}_2$ (504.03):

berechnet [%]:	gefunden [%]:
C: 78.64	C: 77.74
H: 5.20	H: 5.23
N: 2.78	N: 2.67

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.86	s		1 H	Ph_2COH
5.52	s		1 H	PhCH(N)
6.93 – 7.62	m		22 H	aromat. H
8.36	s		1 H	N=CH
12.88	s		1 H	ArOH

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
79.11	PhCH(N)
81.01	$\text{Ph}_2\text{C(OH)}$
118.00 – 145.11	aromat. C
160.84	aromat. C(OH)
167.53	NCHAr

IV.6.4.4 (1*R*)-2-[(2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl]-4-(4-propoxyphenyl)-phenol **36d**

Einwaage: 0.810 g (2.80 mmol, 1.05 eq) (2*R*)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (**R**)-**1**
 0.758 g (5.34 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 0.684 g (2.67 mmol) 2-Hydroxy-5-(4-propoxyphenyl)benzaldehyd **35d**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Aldehyd wurde in 10 ml abs. Methanol und 5 ml abs. Dichlormethan als Cosolvens gelöst.
- Der Ansatz wurde 48 Stunden bei -20 °C gerührt.
- Zur Aufarbeitung wurde der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen, 60 Minuten kräftig gerührt und anschließend abfiltriert.

Ausbeute: 1.171 g (2.22 mmol) 83 %

Smp.: 136.5 – 138.0 °C

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +134^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3568, 3455, 3031, 2963, 1631, 1488, 1449, 1249, 1179, 1051, 824, 699

MS (MALDI):

m/z [%] = 528 [M⁺+1]

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
0.97	t	J = 7.3	3 H	CH ₃
1.74	m		2 H	CH ₂ CH ₂ CH ₃
2.84	s		1 H	Ph ₂ COH
3.86	t	J = 6.6	2 H	CH ₂ CH ₂ CH ₃
5.45	s		1 H	PhCH(N)
6.83 – 6.88	m		3 H	aromat. H
7.02 – 7.40	m		17 H	aromat. H
7.53 – 7.55	m		2 H	aromat. H
8.30	s		1 H	N=CH
12.68	s		1 H	ArOH

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
10.93	CH ₂ CH ₂ CH ₃
23.00	CH ₂ CH ₂ CH ₃
70.00	CH ₂ CH ₂ CH ₃
79.15	PhCH(N)
81.00	Ph ₂ C(OH)
115.21 – 160.03	aromat. C
167.81	NCHAr

IV.6.4.5 (1*R*)-4-(4-Ethoxyphenyl)-2-[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-phenol **36e**

Einwaage: 0.721 g (2.49 mmol, 1.05 eq) (2*R*)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (**R**)-**1**
 0.673 g (4.74 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 0.574 g (2.37 mmol) 5-(4-Ethoxyphenyl)-2-hydroxybenzaldehyd **35e**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Aldehyd wurde in 10 ml abs. Methanol und 5 ml abs. Dichlormethan als Cosolvens gelöst.
- Der Ansatz wurde 48 Stunden bei -20 °C gerührt.
- Zur Aufarbeitung wurde der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen, 30 Minuten kräftig gerührt und anschließend abfiltriert.

Ausbeute: 1.103 g (2.15 mmol) 91 %

Smp.: 141.0 – 142.5 °C

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +142^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3568, 3455, 3031, 2980, 2879, 1631, 1489, 1449, 1247, 1180, 1050 824, 700

MS (MALDI):

m/z [%] = 514 [M⁺+1]

Elementaranalyse für C₃₅H₃₁NO₃ (513.63):

berechnet [%]:	gefunden [%]:
C: 81.85	C: 81.93
H: 6.08	H: 5.89
N: 2.73	N: 2.59

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.41	t	J = 7.0	3 H	CH ₃
2.87	s		1 H	Ph ₂ COH
4.03	q	J = 6.9	2 H	CH ₂
5.51	s		1 H	PhCH(N)
6.86 – 6.95	m		3 H	aromat. H
7.08 – 7.48	m		17 H	aromat. H
7.56 – 7.62	m		2 H	aromat. H
8.37	s		1 H	N=CH
12.74	s		1 H	ArOH

IV.6.4.6 (1*R*)-4-Biphenyl-2-[[2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl]-phenol **36f**

Einwaage: 0.709 g (2.45 mmol) (2*R*)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (**R**)-**1**
 0.696 g (4.90 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 0.672 g (2.45 mmol) 5-Biphenyl-2-hydroxybenzaldehyd **35f**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Aldehyd wurde in 10 ml abs. Methanol und 10 ml abs. Dichlormethan als Cosolvens gelöst.
- Der Ansatz wurde 48 Stunden bei -20 °C gerührt.
- Das Rohprodukt wurde wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit nicht gereinigt und deshalb ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

Umsatz: 21 % (lt. ¹H-NMR-Spektrum)

FAB-MS (NBA + NaI):

m/z [%] = 568 (4) [M⁺+Na], 546 (3) [M⁺+1], 528 (3), 413 (8), 363 (17), 312 (35)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

<i>δ [ppm]</i>	<i>Multiplizität</i>	<i>Kopplung [Hz]</i>	<i>Intensität</i>	<i>Zuordnung</i>
2.91	s		1 H	Ph ₂ COH
5.53	s		1 H	PhCH(N)
6.95 – 7.92	m		27 H	aromat. H
8.40	s		1 H	N=CH
12.87	s		1 H	ArOH

IV.6.4.7 (1*R*)-2-[[2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl]-4-(4-methylthiophenyl)phenol **36g**

Einwaage: 1.710 g (5.91 mmol, 1.05 eq) (2*R*)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (**R**)-**1**
 1.599 g (11.26 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 1.375 g (5.63 mmol) 2-Hydroxy-5-(4-methylthiophenyl)benzaldehyd **35g**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Aldehyd wurde in 20 ml abs. Methanol und 20 ml abs. Dichlormethan als Cosolvens gelöst.
- Der Ansatz wurde 48 Stunden bei -20 °C gerührt.
- Das Rohprodukt wurde wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit nicht gereinigt und deshalb ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

Umsatz: 98 % (lt. ¹H-NMR-Spektrum)

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 516 (4) [M⁺+1], 515 (2) [M⁺], 413 (19), 391 (21), 333 (15), 167 (17), 149 (100)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.42	s		3 H	CH ₃
2.82	s		1 H	Ph ₂ COH
5.46	s		1 H	PhCH(N)
6.88 – 7.55	m		22 H	aromat. H
8.31	s		1 H	N=CH
12.77	s		1 H	ArOH

IV.6.4.8 (1*R*)-2-{{(2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino}methyl}-4-(2'-thiophen)-phenol **36h**

Einwaage: 1.829 g (6.32 mmol) (2*R*)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (**R**)-**1**
 1.795 g (12.64 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 1.356 g (6.64 mmol, 1.05 eq) 2-Hydroxy-5-(2'-thiophen)benzaldehyd **35h**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Aldehyd wurde in 20 ml abs. Methanol und 10 ml abs. Dichlormethan als Cosolvens gelöst.
- Der Ansatz wurde 48 Stunden bei -20 °C gerührt.
- Zur Aufarbeitung wurde der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen, 60 Minuten kräftig gerührt und anschließend abfiltriert.

Ausbeute: 2.823 g (5.94 mmol) 94 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +161^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3430, 3060, 3023, 1631, 1489, 1287, 1170, 820, 758, 699

EI-MS (70 eV):

m/z [%] = 475 (0.3) [M⁺], 293 (43), 188 (25), 182 (35)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.80	s		1 H	Ph ₂ COH
5.46	s		1 H	PhCH(N)
6.83 – 6.85	m		1 H	aromat. H
6.94 – 6.96	m		1 H	aromat. H
7.02 – 7.16	m		11 H	aromat. H
7.25 – 7.29	m		5 H	aromat. H
7.44 – 7.45	m		1 H	aromat. H
7.53 – 7.54	m		2 H	aromat. H
8.29	s		1 H	N=CH
12.82	s		1 H	ArOH

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
79.13	PhCH(N)
81.01	Ph ₂ C(OH)
117.99 – 145.09	aromat. C
160.71	aromat. C(OH)
167.45	NCHAR

IV.6.4.9 (1*R*)-2-[[2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl]imino]methyl]-4-(3-trifluormethylphenyl)phenol **36i**

Einwaage: 0.611 g (2.11 mmol) (2*R*)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (**R**)-**1**
 0.599 g (4.22 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 0.591 g (2.22 mmol, 1.05 eq) 2-Hydroxy-5-(3-trifluormethylphenyl)benzaldehyd **35i**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Aldehyd wurde in 7 ml abs. Methanol gelöst.
- Der Ansatz wurde 48 Stunden bei -20 °C gerührt.

- Zur Aufarbeitung wurde der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen, 60 Minuten kräftig gerührt und anschließend abfiltriert.

Ausbeute: 1.112 g (2.07 mmol) 98 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +125^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3500, 3045, 3029, 1630, 1590, 1491, 1449, 1339, 1281, 1168, 1125, 754, 700

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 538 (28) [$\text{M}^+ + 1$], 537 (2) [M^+], 355 (100), 183 (32)

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.89	s		1 H	Ph_2COH
5.55	s		1 H	PhCH(N)
6.99 – 7.00	m		1 H	aromat. H
7.10 – 7.13	m		1 H	aromat. H
7.16 – 7.18	m		7 H	aromat. H
7.23 – 7.24	m		1 H	aromat. H
7.33 – 7.37	m		5 H	aromat. H
7.48 – 7.55	m		3 H	aromat. H
7.61 – 7.65	m		3 H	aromat. H
7.71	s		1 H	aromat. H
8.40	s		1 H	N=CH
12.97	s		1 H	ArOH

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
79.11	PhCH(N)
81.03	$\text{Ph}_2\text{C(OH)}$
118.19 – 145.10	aromat. C
161.21	aromat. C(OH)
167.45	NCHAr

¹⁹F-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 470 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
-63.07	CF ₃

IV.6.4.10 (1*R*)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]-methyl}phenol **36j**

Einwaage: 7.055 g (24.38 mmol) (2*R*)-2-Amino-1,1,2-triphenylethanol (**R**)-**1**
 6.926 g (48.76 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 5.999 g (25.60 mmol, 1.05 eq) 3,5-Di-*tert.*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd **35j**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Aufgrund des größeren Ansatzes wurde die Reaktion in 250 ml- bzw. 100 ml-Schlenkkolben durchgeführt.
- Der Aminoalkohol wurde in 50 ml abs. Methanol und 50 ml abs. Dichlormethan und der Aldehyd in 60 ml abs. Methanol gelöst.
- Der Ansatz wurde 72 Stunden bei -20 °C gerührt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Ethylacetat, 10:1 mit R_f= 0.4).

Ausbeute: 10.726 g (21.21 mmol) 87 % Lit.³¹: 88 %

Smp.: 128.5 – 129.5 °C Lit.³¹: 129.5 – 130.5 °C

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +185^\circ$ (c = 0.5 in Chloroform) Lit.³¹: +187°

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.23	s		9 H	C(CH ₃) ₃
1.37	s		9 H	C(CH ₃) ₃
3.02	s		1 H	Ph ₂ COH
5.44	s		1 H	PhCH(N)
6.94	d	J _{3-H,5-H} = 2.4	1 H	3-H oder 5-H
7.05 – 7.33	m		14 H	aromat. H
7.57 – 7.59	m		2 H	aromat. H
8.38	s		1 H	N=CH
12.97	s		1 H	ArOH

IV.6.5 A.A.V. zur Darstellung der Iminliganden (*R*)- und (*S*)-37a sowie (*R*)-37b durch Kondensation der Salicylaldehyde 35j und 35k mit den Aminoalkoholen (*R*)- und (*S*)-2

Die Synthesen erfolgten in Analogie zu Arbeitsvorschriften aus Lit.^{30,31,82}.

Die Ansatzgrößen, Variationen der Reaktionszeiten bzw. Aufarbeitungen, sowie diverse Abweichungen zur allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden zu den einzelnen Substanzen in den Unterkapiteln IV.6.5.1-3 separat angegeben.

Nachdem man einen 100 ml-Zweihalsrundkolben, ausgestattet mit Magnetührer und Rückflusskühler mit Verbindung zur kombinierten Stickstoff-/Vakuuminlinie mit der entsprechenden Menge (s.u.) des Aminoalkohols (entweder (*R*)- oder (*S*)-2) und 2 eq wasserfreiem Natriumsulfat beschickt hatte, wurde dieser mit einer Serumkappe verschlossen und mehrmals sekuriert. Über die Serumkappe wurden mit einer Spritze und Kanüle 20 ml abs. Methanol hinzugesetzt und unter Rühren die Feststoffe so darin gelöst bzw. suspendiert. In einem weiteren 50 ml-Zweihalsspitzkolben mit Magnetührer, Serumkappe und Verbindung zur kombinierten Stickstoff-/Vakuuminlinie wurden 1.05 eq des jeweiligen Aldehyds 35j oder 35k eingewogen und ebenfalls sekuriert. Diesen Feststoff löste man in 15 ml abs. Methanol und überführte anschließend die Aldehydlösung mittels einer Spritze und Kanüle bei Raumtemperatur tropfenweise zur Aminoalkohollösung. Dann wurde der Ansatz

in der unten angegebenen Zeitspanne bei 60 °C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Natriumsulfat abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Aufarbeitung wurde das Rohprodukt chromatographiert, der erhaltene hellgelbe Feststoff im Hochvakuum getrocknet und bei -18 °C gelagert.

IV.6.5.1 (2S)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-[(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]-methyl}phenol (S)-37a

Einwaage: 0.793 g (2.74 mmol) (1S)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanol (S)-2
 0.778 g (5.48 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 0.675 g (2.88 mmol, 1.05 eq) 3,5-Di-*tert.*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd **35j**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Ansatz wurde 12 Stunden bei 60 °C gerührt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Ethylacetat, 7:1 mit $R_f = 0.4$).

Ausbeute: 0.789 g (1.56 mmol) 57 % Lit.⁸²: 55 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -90^\circ$ (c = 1 in Chloroform) Lit.⁸²: -88°

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3570, 3441, 3061, 3028, 2956, 2895, 2860, 1623, 1472, 1443, 1362, 1273, 1249, 1171, 1026, 752, 698

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.27	s		9 H	C(CH ₃) ₃
1.49	s		9 H	C(CH ₃) ₃
2.25	d	J = 3.8	1 H	PhCH(OH)
5.64	d	J = 3.8	1 H	PhCH(OH)
6.77 – 7.44	m		17 H	aromat. H
8.09	s		1 H	N=CH
13.92	s		1 H	ArOH

IV.6.5.2 (2*R*)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-[(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]-methyl}phenol (*R*)-37a

Einwaage: 0.940 g (3.25 mmol) (1*R*)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanol (*R*)-2
 0.923 g (6.50 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 0.799 g (3.41 mmol, 1.05 eq) 3,5-Di-*tert.*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd **35j**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Ansatz wurde 12 Stunden bei 60 °C gerührt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Petrolether(40/60)/Ethylacetat, 7:1 mit $R_f = 0.4$).

Ausbeute: 1.134 g (2.24 mmol) 69 % Lit.³¹: 53 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +91^\circ$ (c = 1 in Chloroform) Lit.³¹: +92°

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.26	s		9 H	C(CH ₃) ₃
1.48	s		9 H	C(CH ₃) ₃
2.23	d	J = 3.8	1 H	PhCH(OH)
5.64	d	J = 3.8	1 H	PhCH(OH)
6.73 – 6.78	m		2 H	aromat. H
6.95	d	J _{3-H,5-H} = 2.5	1 H	3-H oder 5-H
7.00 – 7.08	m		2 H	aromat. H
7.11 – 7.22	m		6 H	aromat. H
7.29 – 7.45	m		6 H	aromat. H
8.07	s		1 H	N=CH
13.90	s		1 H	ArOH

IV.6.5.3 (2R)-1-[(2-Hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]methyl-2-naphthol (R)-37b

Einwaage: 1.158 g (4.00 mmol) (1R)-2-Amino-1,2,2-triphenylethanol (**R**)-2
 1.136 g (8.00 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat
 0.723 g (4.20 mmol, 1.05 eq) 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd **35k**

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Aminoalkohol wurde in 10 ml abs. Methanol und 10 ml abs. Dichlormethan als Cosolvens gelöst.
- Der Ansatz wurde 13 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform/Ethylacetat, 10:1 mit $R_f = 0.5$).

Ausbeute: 1.438 g (3.24 mmol) 81 % Lit.³¹: 55 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +110^\circ$ (c = 1 in Chloroform) Lit.³¹: $+109^\circ$

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.55	s		1 H	PhCH(OH)
5.80	s		1 H	PhCH(OH)
6.80 – 6.84	m		2 H	aromat. H
7.11 – 7.70	m		18 H	aromat. H
7.81	d	$J_{3-H,4-H} = 9.3$	1 H	4-H
8.79	d	$J = 8.6$	1 H	N=CH
15.20	s		1 H	ArOH

IV.6.6 A.A.V. zur Darstellung der Titan-Bisliganden-Komplexe 38a-k

Die Synthesen erfolgten in Analogie zu Arbeitsvorschriften aus Lit.^{30,31,82}.

Die Ansatzgrößen, Variationen der Reaktionszeiten bzw. Aufarbeitungen, sowie diverse Abweichungen zur allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden zu den einzelnen Substanzen in den Unterkapiteln IV.6.6.1-11 separat angegeben.

Ein 100 ml-Zweihalskolben wurde mit der entsprechenden Menge (s.u.) des jeweiligen Dihydroxyimins **36a-j** bzw. (**S**)-**37a** beschickt, mit einer Serumkappe, einem Magnetrührer und Rückflusskühler mit Abgang zur Stickstoff-/Vakuuminlinie ausgestattet und dreimal sekuriert. Der gelbe Feststoff wurde daraufhin in 25 ml abs. Dichlormethan aufgenommen und die so entstandene Lösung unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise mit 0.5 eq frisch destilliertem Titantetraisopropoxid versetzt.

Der Reaktionsansatz wurde unter den unten angegebenen Bedingungen gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt und der Rückstand, wie nachstehend beschrieben, aufgearbeitet. Die erhaltenen gelb bis gelbbraunen Bisligandenkomplexe **38a-k** wurden im Hochvakuum getrocknet und konnten bei Raumtemperatur, jedoch lichtgeschützt aufbewahrt werden.

IV.6.6.1 [OC-6-22`-(A,1R,1R)]-Bis-{2-}[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-phenylphenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) **38a**

Einwaage: 0.272 g (0.58 mmol)

(1R)-2-}[(2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-phenylphenol **36a**

0.082 g (0.29 mmol, 0.5 eq)

Titantetraisopropoxid

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Reaktionsansatz wurde 7 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform/*n*-Hexan, 4:1 mit $R_f = 0.7$).

Ausbeute: 0.138 g (0.14 mmol) 48 %

Smp.: 205.0 – 206.0 °C (Farbwechsel von gelb nach braun), 215 °C (Zersetzung)

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +814^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3058, 3027, 1619, 1597, 1541, 1465, 1264, 1181, 1033, 807, 761, 697

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 983 (18) [M⁺ + 1], 906 (3), 905 (3), 801 (39), 800 (57), 724 (14), 723 (18), 695 (6), 619 (60), 618 (100), 516 (16), 515 (31), 514 (26), 411 (32)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
5.56	d	J = 8.8	2 H	o-phenolato-H
6.43	s		2 H	PhCH(N)
6.92 – 7.14	m		18 H	aromat. H
7.23 – 7.37	m		12 H	aromat. H
7.43 – 7.49	m		10 H	aromat. H
8.00 – 8.02	m		4 H	aromat. H
8.74	s		2 H	N=CH

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
87.15	PhCH(N)
93.07	Ph ₂ C(OTi)
119.04 – 146.83	aromat. C
163.98	(aromat. C) COTi
166.57	N=CH

IV.6.6.2 [OC-6-22`-(A,1R,1R)]-Bis-{2-}[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(4-phenoxyphenyl)phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) 38b

Einwaage: 0.652 g (1.16 mmol)

(1R)-2-}[(2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(4-phenoxyphenyl)-phenol **36b**

0.165 g (0.58 mmol, 0.5 eq)

Titantetraisopropoxid

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Reaktionsansatz wurde 8 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde zweimal nacheinander in unterschiedlichen Laufmitteln chromatographiert (1.: Chloroform/*n*-Hexan, 1:1 mit R_f = 0.11; 2.: Chloroform/*n*-Hexan,

3:2 mit $R_f = 0.3$). Nach Evaporation der produktthaltigen Fraktionen wurde der Rückstand in 100 ml Diethylether gelöst, diese etherische Phase zunächst dreimal mit ges. Natriumhydrogensulfidlösung extrahiert, dann dreimal mit dest. Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wurde der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.120 g (0.10 mmol) 18 %

Smp.: 177.5 – 179.0 °C

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +693^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 1167 (14) $[M^+ + 1]$, 984 (53), 907 (12), 802 (97), 726 (12), 699 (17), 307 (100)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
5.54	d	J = 8.8	2 H	o-phenolato-H
6.42	s		2 H	PhCH(N)
6.91 – 7.49	m		48 H	aromat. H
8.00	d	J = 7.0	4 H	aromat. H
8.73	s		2 H	N=CH

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
87.54	PhCH(N)
93.45	Ph ₂ C(OTi)
119.21 – 147.20	aromat. C
156.51	aromat. C
157.66	aromat. C
164.19	COTi
166.95	N=CH

IV.6.6.3 [OC-6-22`-(A,1R,1R)]-Bis-{4-(4-chlorphenyl)-2-}[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O;titan(IV) 38c

Einwaage: 3.004 g (5.96 mmol)

(1R)-4-(4-Chlorphenyl)-2-}[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-phenol **36c**

0.847 g (2.98 mmol, 0.5 eq)

Titantetraisopropoxid

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Reaktionsansatz wurde 7 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform/*n*-Hexan, 4:1 mit $R_f = 0.6$).

Ausbeute: 1.657 g (1.58 mmol) 53 %

Smp.: 213.0 °C

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +792^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3060, 3027, 1619, 1540, 1465, 1317, 1181, 1041, 821, 698

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 1051 (13) [$M^+ + 1$], 975 (5), 868 (65), 791 (21), 686 (100), 479 (43)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
5.54	d	J = 8.8	2 H	o-phenolato-H
6.42	s		2 H	PhCH(N)
6.89 – 7.18	m		19 H	aromat. H
7.25 – 7.49	m		19 H	aromat. H
7.97 – 8.02	m		4 H	aromat. H
8.73	s		2 H	N=CH

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
87.61	PhCH(N)
93.57	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{OTi})$
119.60 – 147.14	aromat. C
164.48	COTi
166.89	N=CH

IV.6.6.4 [OC-6-22`-(A,1R,1R)]-Bis-{2-}[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(4-propoxyphenyl)phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) 38d

Einwaage: 1.129 g (2.14 mmol)

(1R)-2-}[(2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(4-propoxyphenyl)-phenol **36d**

0.304 g (1.07 mmol, 0.5 eq)

Titantetraisopropoxid

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Reaktionsansatz wurde 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform mit $R_f = 0.4$).

Ausbeute: 0.601 g (0.55 mmol) 51 %

Smp.: 191 °C (Zersetzung)

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +799^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3070, 3030, 2955, 2864, 1619, 1541, 1464, 1380, 1315, 1243, 1179, 1044, 824, 759, 698

MS (MALDI):

m/z = 1099 [$\text{M}^+ + 1$], 1020, 959, 949, 916, 840, 799

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.03	t	J = 7.4	6 H	CH ₃
1.80	pseudosextet	J = 7.2	4 H	CH ₂ CH ₂ CH ₃
3.92	t	J = 6.6	4 H	CH ₂ CH ₂ CH ₃
5.53	d	J = 8.7	2 H	o-phenolato-H
6.41	s		2 H	PhCH(N)
6.88 – 6.94	m		6 H	aromat. H
7.00 – 7.13	m		16 H	aromat. H
7.26 – 7.28	m		6 H	aromat. H
7.33 – 7.37	m		6 H	aromat. H
7.46 – 7.48	m		4 H	aromat. H
8.00	d	J = 8.5	4 H	aromat. H
8.72	s		2 H	N=CH

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
10.94	CH ₂ CH ₂ CH ₃
23.01	CH ₂ CH ₂ CH ₃
69.98	CH ₂ CH ₂ CH ₃
87.50	PhCH(N)
93.36	Ph ₂ C(OTi)
115.14 – 158.53	aromat. C
163.99	(aromat. C) COTi
166.98	N=CH

IV.6.6.5 [OC-6-22`-(A,1R,1R)]-Bis-{4-(4-ethoxyphenyl)-2-[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O;titan(IV) 38e

Einwaage: 1.058 g (2.06 mmol)

(1R)-4-(4-Ethoxyphenyl)-2-[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-phenol **36e**

0.293 g (1.03 mmol, 0.5 eq)

Titanetraaisopropoxid

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Reaktionsansatz wurde 6 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde zunächst säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform mit $R_f = 0.2$). Nach Evaporation der produkthaltigen Fraktionen wurde der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen, kräftig gerührt und anschließend abfiltriert.

Ausbeute: 0.541 g (0.51 mmol) 49 %

Smp.: 192.5 °C (Zersetzung)

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +820^\circ$ (c = 1 in Chloroform)IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3060, 3027, 2960, 2865, 1620, 1541, 1465, 1380, 1316, 1242, 1180, 1046, 824, 760, 698

MS (MALDI):

m/z = 1071 [$M^+ + 1$], 994, 931, 888, 827, 785 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.40	t	J = 6.9	6 H	CH ₃
4.03	q	J = 6.9	4 H	CH ₂
5.53	d	J = 8.5	2 H	o-phenolato-H
6.41	s		2 H	PhCH(N)
6.87 – 6.94	m		6 H	aromat. H
7.00 – 7.03	m		4 H	aromat. H
7.06 – 7.13	m		12 H	aromat. H
7.26 – 7.28	m		6 H	aromat. H
7.33 – 7.37	m		6 H	aromat. H
7.46 – 7.48	m		4 H	aromat. H
8.00	d	J = 8.6	4 H	aromat. H
8.72	s		2 H	N=CH

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
15.28	CH_2CH_3
63.89	CH_2CH_3
87.51	PhCH(N)
93.37	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{OTi})$
115.12 – 158.32	aromat. C
163.99	(aromat. C) COTi
166.97	N=CH

IV.6.6.6 [OC-6-22`-(A,1R,1R)]-Bis-{4-biphenyl-2-[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)-imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) 38f

Einwaage: 0.278 g (0.51 mmol)

(1R)-4-Biphenyl-2-[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-phenol **36f**

0.074 g (0.26 mmol, 0.5 eq)

Titantetraisopropoxid

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Reaktionsansatz wurde 7 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde zunächst in 20 ml Methanol suspendiert, 30 Minuten kräftig gerührt und filtriert. Dann wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand chromatographiert (Toluol mit $R_f = 0.7$).

Umsatz: nicht bestimmt (^1H -NMR-spektroskopische Daten wiesen starke Verunreinigungen auf => Produkt konnte nicht isoliert werden)

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 1136 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 1060 (1), 984 (1), 952 (4), 877 (3), 771 (5), 363 (12), 290 (100)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
5.58	d	J = 8.5	2 H	o-phenolato-H
6.45	s		2 H	PhCH(N)
6.93 – 7.64	m		48 H	aromat. H
7.99 – 8.04	m		4 H	aromat. H
8.76	s		2 H	N=CH

IV.6.6.7 [OC-6-22`-(A,1R,1R)]-Bis-{2-[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(4-methylthiophenyl)phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) 38g

Einwaage: 2.635 g (5.11 mmol)

(1R)-2-[(2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(4-methylthiophenyl)phenol **36g**

0.728 g (2.56 mmol, 0.5 eq)

Titantetraisopropoxid

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Reaktionsansatz wurde 7 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde zunächst säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform/*n*-Hexan, 3:1 mit $R_f = 0.2$). Nach Evaporation der produktthaltigen Fraktionen wurde der Rückstand aus einem Chloroform/Methanol-Gemisch (1:2) umkristallisiert, der Feststoff abfiltriert und in Diethylether aufgenommen. Die etherische Lösung wurde dreimal mit einer ges. Natriumhydrogensulfidlösung extrahiert, dann mit dest. Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat erneut vom Lösungsmittel befreit. Es folgten zwei Säulenchromatographien mit unterschiedlichen Laufmitteln (1.: *n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1 mit $R_f = 0.2$; 2.: *n*-Hexan/Ethylacetat, 1:4 mit $R_f = 0.7$). Anschließend wurde der erhaltene gelbbraune Feststoff zuerst aus Toluol umkristallisiert und dann noch einmal aus einem Toluol/*n*-Hexan-Gemisch (1:1) umgefällt.

Umsatz: 59 % (lt. ¹H-NMR-Spektrum)

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 1076 (6) [M⁺ + 1], 1075 (5) [M⁺], 1000 (5), 892 (27), 816 (14), 802 (6),
710 (40), 391 (41), 329 (47), 307 (100)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.47	s		6 H	CH ₃
5.53	d	J = 8.8	2 H	o-phenolato-H
6.41	s		2 H	PhCH(N)
6.91 – 7.48	m		38 H	aromat. H
8.00	d	J = 8.5	4 H	aromat. H
8.72	s		2 H	N=CH

IV.6.6.8 [OC-6-22`-(A,1R,1R)]-Bis-{2-}[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(2`-thiophen)phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) 38h

Einwaage: 2.792 g (5.87 mmol)

(1R)-2-}[(2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(2`-thiophen)-phenol **36h**

0.835 g (2.94 mmol, 0.5 eq)

Titantetraisopropoxid

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Reaktionsansatz wurde 96 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform/*n*-Hexan, 3:1 mit R_f = 0.5).

Ausbeute: 2.182 g (2.19 mmol) 75 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +890^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3060, 3031, 1619, 1544, 1468, 1382, 1315, 1035, 697

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 995 (15) [M⁺ + 1], 812 (55), 630 (94)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
5.49	d	J = 8.8	2 H	o-phenolato-H
6.41	s		2 H	PhCH(N)
6.88 – 7.17	m		25 H	aromat. H
7.28 – 7.34	m		5 H	aromat. H
7.42 – 7.48	m		6 H	aromat. H
7.96 – 8.01	m		4 H	aromat. H
8.70	s		2 H	N=CH

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
87.61	PhCH(N)
93.54	Ph ₂ C(OTi)
119.56 – 147.12	aromat. C
164.43	COTi
166.76	N=CH

IV.6.6.9 [OC-6-22`-(A,1R,1R)]-Bis-{2-}[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(3-trifluormethylphenyl)phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) 38i

Einwaage: 1.091 g (2.03 mmol)

(1R)-2-}[(2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}-4-(3-trifluormethylphenyl)phenol **36i**

0.289 g (1.02 mmol, 0.5 eq)

Titantetraisopropoxid

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Reaktionsansatz wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform/*n*-Hexan, 2:1 mit R_f= 0.43).

Ausbeute: 0.720 g (0.64 mmol) 63 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +671^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3060, 3028, 1623, 1542, 1467, 1445 1381, 1326, 1168, 1126 1046, 801
761, 698

MS (MALDI):

m/z = 1119 [$M^+ + 1$], 979, 936, 851, 807, 787, 755, 661

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
5.51	d	J = 8.7	2 H	o-phenolato-H
6.38	s		2 H	PhCH(N)
6.86 – 7.08	m		18 H	aromat. H
7.18 – 7.27	m		6 H	aromat. H
7.38 – 7.44	m		10 H	aromat. H
7.54 – 7.62	m		4 H	aromat. H
7.94	d	J = 7.3	4 H	aromat. H
8.71	s		2 H	N=CH

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
87.69	PhCH(N)
93.66	Ph ₂ C(OTi)
119.80 – 147.10	aromat. C
164.74	COTi
166.90	N=CH

^{19}F -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 470 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
-63.06	CF ₃

IV.6.6.10 [OC-6-22`-(A,1R,1R)]-Bis-{2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)-6-}[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) 38j

Einwaage: 8.202 g (16.22 mmol)

(1R)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-}[(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)imino]-methyl}phenol **36j**

2.305 g (8.11 mmol, 0.5 eq)

Titantetraisopropoxid

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Reaktionsansatz wurde 8 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde aus einem Methanol/Chloroform-Gemisch (2:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 7.015 g (6.65 mmol) 82 %

Lit.³¹: 49 %

Smp.: 279.0 – 280.0 °C

Lit.³¹: 279.5 – 281.0 °C

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +353^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

Lit.³¹: +287° (c = 0.74 in Chloroform, 25 °C)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
0.53	s		18 H	C(CH ₃) ₃
1.22	s		18 H	C(CH ₃) ₃
6.44	s		2 H	PhCH(N)
6.92 – 7.00	m		12 H	aromat. H
7.03	d	$J_{3-H,5-H} = 2.5$	2 H	3-H oder 5-H
7.09 – 7.12	m		6 H	aromat. H
7.21	d	$J_{3-H,5-H} = 2.5$	2 H	3-H oder 5-H
7.49 – 7.59	m		12 H	aromat. H
8.40	s		2 H	N=CH

IV.6.6.11 [OC-6-(2*S*,2*S*)]-Bis-{2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)-6-}[(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) 38k

Einwaage: 0.612 g (1.21 mmol)

(2*S*)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-}[(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]-methyl}phenol (*S*)-**37a**

0.173 g (0.61 mmol, 0.5 eq)

Titantetraisopropoxid

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Der Reaktionsansatz wurde 7 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform/*n*-Hexan, 3:2 mit $R_f = 0.4$).

Ausbeute: 0.369 g (0.35 mmol) 57 % Lit.⁸²: 36 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -93^\circ$ (c = 1 in Chloroform) Lit.⁸²: -94°

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3058, 3026, 2960, 2867, 1619, 1540, 1255, 1176, 1028, 756, 705

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 1056 (8) [M⁺ + 1], 1055 (13) [M⁺], 950 (42), 949 (90), 948 (100), 842 (82), 398 (69), 279 (75), 253 (85)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.18	s		18 H	C(CH ₃) ₃
1.25	s		18 H	C(CH ₃) ₃
6.66 – 6.68	m		4 H	aromat. H
6.79	s		2 H	PhCH(OTi)
6.92 – 7.14	m		18 H	aromat. H
7.18 – 7.24	m		6 H	aromat. H
7.47	d	J = 2.5	2 H	3-H oder 5-H
7.62 – 7.64	m		4 H	aromat. H
8.25	s		2 H	N=CH

IV.6.7 Synthese des aminoalkoholderivatisierten Titankomplexes 41

Die Synthesen erfolgten in Analogie zu den allgemeinen Arbeitsvorschriften aus IV.6.4 und IV.6.6.

IV.6.7.1 (1*R*)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-[(2,2-diphenyl-2-hydroxy-1-(4-trifluor-methansulfonylphenyl)ethyl)imino]methylphenol (*R*)-40

Nachdem man in einem 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührkern, Septum und Verbindung zur kombinierten Stickstoff-/Vakuumlínie 0.499 g (1.14 mmol) (2*R*)-2-Amino-1,1-diphenyl-2-(4-trifluormethansulfonylphenyl)ethanol (*R*)-39 und 0.324 g (2.28 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat vorgelegt hatte, wurde dieser sekuriert und der Ansatz mittels Spritze und Kanüle in 5 ml abs. Methanol und 5 ml abs. Dichlormethan suspendiert.

Ein weiterer 25 ml-Spitzkolben mit Septum, Magnetrührer und Linienverbindung wurde mit 0.281 g (1.20 mmol, 1.05 eq) des Aldehyds 35j beschickt und ebenfalls sekuriert. Der Feststoff wurde in 6 ml abs. Methanol aufgenommen. Daraufhin kühlte man die Lösung des Aminoalkohols auf -20 °C ab, so dass die Aldehydlösung via Spritze und Kanüle langsam so hinzuge tropft werden konnte, dass die Temperatur -18 °C nicht überschritt. Nachdem der Ansatz 18 Stunden bei dieser Temperatur gerührt hatte, wurde das Trockenmittel bei 0 °C abfiltriert und das Filtrat ebenfalls bei 0 °C im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Anschließend folgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung (Chloroform/*n*-Hexan, 2:1 mit $R_f = 0.35$).

Ausbeute: 0.709 g (1.08 mmol) 95 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +202^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3450, 3061, 3030, 2964, 1631, 1499, 1427, 1252, 1211, 1140, 892, 752, 703

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 654 (19) [$M^+ + 1$], 653 (3) [M^+], 576 (4), 471 (100), 338 (90)

Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{F}_3\text{NO}_5\text{S}$ (653.76):

berechnet [%]:	gefunden [%]:
C: 66.14	C: 65.99
H: 5.86	H: 5.63
N: 2.14	N: 2.07

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.19	s		9 H	C(CH ₃) ₃
1.32	s		9 H	C(CH ₃) ₃
2.94	s		1 H	Ph ₂ COH
5.37	s		1 H	PhCH(N)
6.93 – 6.96	m		3 H	aromat. H
7.03 – 7.17	m		8 H	aromat. H
7.25 – 7.28	m		2 H	aromat. H
7.31	d	J _{3-H,5-H} = 2.5	1 H	3-H oder 5-H
7.48 – 7.50	m		2 H	aromat. H
8.39	s		1 H	N=CH
12.73	s		1 H	ArOH

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
29.77, 31.82	C(CH ₃) ₃
34.54, 35.44	C(CH ₃) ₃
78.77	PhCH(N)
80.74	Ph ₂ C(OH)
118.15 – 148.99	aromat. C
158.11	aromat. C(OH)
169.57	N=CH

IV.6.7.2 [OC-6-22`-(A,1R,1R)]-Bis-{2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)-6-[(2,2-diphenyl-2-hydroxy-1-(4-trifluormethansulfonylphenyl)ethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) 41

In einem 25 ml-Zweihalskolben mit Septum, Magnetrührer und Rückflusskühler mit Verbindung zur kombinierten Stickstoff-/Vakuuminlinie wurden 0.700 g (1.07 mmol) des Imins (**R**)-**40** eingewogen. Die Apparatur wurde sekuriert und das Imin in 10 ml abs. Dichlormethan gelöst, bevor man mittels Spritze und Kanüle 0.153 g (0.54 mmol, 0.5 eq)

Titantetraisopropoxid langsam bei Raumtemperatur hinzutropfte. Der Ansatz wurde 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform/*n*-Hexan, 1:1 mit $R_f = 0.35$).

Ausbeute: 0.103 g (0.08 mmol) 14 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +404^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3060, 3025, 2959, 2865, 1618, 1540, 1427, 1252, 1214, 1141, 1032, 889, 703

MS (MALDI):

$m/z =$ 1373 [$M^+ + \text{Na}$], 1351 [$M^+ + 1$], 1168, 1058, 1036, 1019, 986

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
0.53	s		18 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.28	s		18 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
6.58	s		2 H	PhCH(N)
6.91 – 6.98	m		10 H	aromat. H
7.08 – 7.11	m		8 H	aromat. H
7.30 – 7.35	m		6 H	aromat. H
7.51 – 7.56	m		4 H	aromat. H
7.86 – 7.90	m		4 H	aromat. H
8.59	s		2 H	N=CH

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
29.25, 31.67	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
34.44, 34.72	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
87.56	PhCH(N)
94.06	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{OTi})$
120.95 – 148.83	aromat. C
163.37	(aromat. C) COTi
167.60	N=CH

IV.6.8 A.A.V. zur Darstellung der chiralen Borverbindungen 42a-f

Die Ansatzgrößen, Variationen der Reaktionszeiten bzw. Aufarbeitungen, sowie diverse Abweichungen zur allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden zu den einzelnen Substanzen in den Unterkapiteln IV.6.8.1-6 separat angegeben.

Ein 100 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührkern, Heizpilz und Rückflusskühler mit Abgang zur kombinierten Stickstoff-/Vakuuminlinie wurde mit der entsprechenden Menge (s.u.) des Dihydroxyimins (**R**)-**37a** oder (**R**)-**37b** aus IV.6.5, 1.5 eq der jeweiligen Boronsäure **34a,c,e,j** und mit ca. dem 2-3-fachen Gewichtsanteil (von Imin und Boronsäure zusammen) an frisch gemörsertem Molekularsieb 4 Å beschickt. Dann wurde der Kolben mit einer Serumkappe verschlossen und mehrmals sekuriert. Über die Serumkappe wurden mit einer Spritze 20 ml abs. Toluol injiziert. Das Septum wurde durch einen Stopfen ausgetauscht und die Suspension 3-4 Stunden zum Sieden gebracht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Toluol befreit. Der Rückstand wurde wie in IV.6.8.1-6 beschrieben aufgearbeitet.

IV.6.8.1 (*R,E*)-9,11-Di-*tert.*-butyl-2,4,5,5-tetraphenyl-4,5-dihydrobenzo[*h*][1,3,6,2]-dioxaboronin 42a

Einwaage: 1.072 g (2.12 mmol)

(2*R*)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-[[2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl]imino]-methyl}phenol (**R**)-**37a**

0.388 g (3.18 mmol, 1.5 eq)

Phenylboronsäure **34a**

3 g frisch gemörsertes Molekularsieb 4 Å

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 3 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde aus einem *n*-Hexan/Toluol-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 0.433 g (0.73 mmol) 35 % Lit.³⁰: 31 %
 Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +161^\circ$ (c = 1 in Chloroform) Lit.³⁰: -159° ((S)-42a)

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 592 (6) [M⁺ + 1], 514 (24), 485 (21), 398 (9), 307 (18), 289 (14)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.25	s		9 H	C(CH ₃) ₃
1.33	s		9 H	C(CH ₃) ₃
6.22	s		1 H	PhCH(OB)
6.26	br.s		2 H	aromat. H
6.73 – 6.76	m		2 H	aromat. H
6.91 – 6.94	m		2 H	aromat. H
6.99	d	$J_{3-H,5-H} = 2.4$	1 H	3-H oder 5-H
7.02 – 7.05	m		2 H	aromat. H
7.13 – 7.15	m		5 H	aromat. H
7.18 – 7.21	m		4 H	aromat. H
7.32 – 7.33	m		3 H	aromat. H
7.51	s		1 H	N=CH
7.59	d	$J_{3-H,5-H} = 2.4$	1 H	3-H oder 5-H

IV.6.8.2 (R,E)-9,11-Di-tert.-butyl-2-(4-ethoxyphenyl)-4,5,5-triphenyl-4,5-dihydrobenzo[h][1,3,6,2]dioxaboronin 42b

Einwaage: 0.374 g (0.74 mmol)

(2R)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6- {[(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]-methyl}phenol (R)-37a

0.184 g (1.11 mmol, 1.5 eq)

4-Ethoxyphenylboronsäure 34e

1.5 g frisch gemörsertes Molekularsieb 4 Å

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 4 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde sowohl aus einem *n*-Hexan/Toluol-Gemisch (2:1) als auch aus reinem *n*-Hexan umgefällt. Die dabei auskristallisierte Boronsäure wurde jeweils abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es folgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung (Chloroform/*n*-Hexan, 3:1 mit $R_f = 0.1$). Auf diese Weise wurde ein gelbes Öl erhalten, welches erneut mit *n*-Hexan versetzt und am Rotationsverdampfer bei 45 °C langsam evaporiert wurde. Zurück blieb ein gelber feinpulveriger Feststoff.

Ausbeute: 0.091 g (0.14 mmol) 19 %

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3060, 3025, 2960, 2865, 1630, 1600, 1543, 1448, 1256, 1178, 1071, 705

EI-MS (70 eV):

m/z [%] = 636 (30) [$M^+ + 1$], 635 (9) [M^+], 529 (45), 514 (100)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.30	s		9 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.34	t	$J = 7.0$	3 H	CH_3
1.40	s		9 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
3.94	q	$J = 7.0$	2 H	CH_2
6.25	s		1 H	$\text{PhCH}(\text{OB})$
6.32	br. s		2 H	aromat. H
6.54	d	$J = 8.1$	2 H	aromat. H
6.83	t	$J = 8.0$	2 H	aromat. H
7.04	d	$J_{3\text{-H},5\text{-H}} = 2.4$	1 H	3-H oder 5-H
7.06 – 7.26	m		10 H	aromat. H
7.37	m		3 H	aromat. H
7.53	s		1 H	$\text{N}=\text{CH}$
7.64	d	$J_{3\text{-H},5\text{-H}} = 2.4$	1 H	3-H oder 5-H

**IV.6.8.3 (R,E)-9,11-Di-tert.-butyl-2-(4-chlorphenyl)-4,5,5-triphenyl-4,5-dihydrobenzo-
[h][1,3,6,2]dioxaboronin 42c**

Einwaage: 0.597 g (1.18 mmol)

(2R)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-[[2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl]imino]-
methyl}phenol (**R**)-**37a**

0.277 g (1.77 mmol, 1.5 eq)

4-Chlorphenylboronsäure **34c**

2 g frisch gemörsertes Molekularsieb 4 Å

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 3 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform/*n*-Hexan, 1:1 mit $R_f = 0.3$).

Ausbeute: 0.281 g (0.45 mmol) 38 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +237^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 626 (18) $[M^+ + 1]$, 625 (7) $[M^+]$, 519 (100), 398 (28), 354 (22), 338 (10)
289 (9)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.30	s		9 H	C(CH ₃) ₃
1.37	s		9 H	C(CH ₃) ₃
6.25	s		1 H	PhCH(OB)
6.27 – 6.31	m		2 H	aromat. H
6.78 – 6.86	m		2 H	aromat. H
6.92 – 6.98	m		2 H	aromat. H
7.05 – 7.23	m		11 H	aromat. H
7.36 – 7.40	m		3 H	aromat. H
7.58	s		1 H	N=CH
7.65	d	$J_{3\text{-H},5\text{-H}} = 2.5$	1 H	3-H oder 5-H

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
29.93, 31.70	C(CH ₃) ₃
34.71, 35.90	C(CH ₃) ₃
82.99	Ph ₂ C(N)
87.40	PhCH(OB)
119.50 – 141.63	aromat. C
159.22	(aromat. C) COB
161.61	N=CH

IV.6.8.4 (*R,E*)-9,11-Di-*tert.*-butyl-2-((*E*)-oct-1-enyl)-4,5,5-triphenyl-4,5-dihydrobenzo- [h][1,3,6,2]dioxaboronin 42d

Einwaage: 1.133 g (2.24 mmol)

(2*R*)-2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6- {[(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]-methyl}phenol (**R**)-**37a**

0.524 g (3.36 mmol, 1.5 eq)

trans-1-Octen-1-ylboronsäure **34j**

3.5 g frisch gemörsertes Molekularsieb 4 Å

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 3 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform mit R_f = 0.34).

Ausbeute: 0.515 g (0.82 mmol) 37 %

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3052, 3026, 2957, 2870, 1634, 1543, 1447, 1256, 1181, 1133, 991, 743, 704

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 626 (7) [M⁺ + 1], 625 (4) [M⁺], 514 (100), 434 (15), 398 (10), 354 (23)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
0.86 – 0.93	m		3 H	CH=CH-CH ₂ (-CH ₂) ₄ -CH ₃
1.24 – 1.32	m		8 H	CH=CH-CH ₂ (-CH ₂) ₄ -CH ₃
1.34	s		9 H	C(CH ₃) ₃
1.51	s		9 H	C(CH ₃) ₃
1.91 – 1.99	m		2 H	CH=CH-CH ₂ (-CH ₂) ₄ -CH ₃
5.49	d	J = 17.4	1 H	CH=CH-CH ₂ (-CH ₂) ₄ -CH ₃
5.83	dt	J ₁ = 6.4, J ₂ = 17.4	1 H	CH=CH-CH ₂ (-CH ₂) ₄ -CH ₃
6.25	s		1 H	PhCH(OB)
6.67	d	J = 7.4	2 H	aromat. H
7.04 – 7.11	m		3 H	aromat. H
7.17 – 7.26	m		6 H	aromat. H
7.29 – 7.34	m		2 H	aromat. H
7.41 – 7.45	m		3 H	aromat. H
7.49	s		1 H	N=CH
7.63	d	J _{3-H,5-H} = 2.5	1 H	3-H oder 5-H

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
29.99, 31.67	C(CH ₃) ₃
34.62, 35.90	C(CH ₃) ₃
14.56, 23.08, 23.09, 29.36, 29.72, 31.64, 32.29, 36.22	octenyl-C
82.51	Ph ₂ C(N)
87.28	PhCH(OB)
119.91 – 141.49	aromat. C
159.02	(aromat. C) COB
160.41	N=CH

IV.6.8.5 (R,E)-6-(4-Chlorphenyl)-3,3,4-triphenyl-3,4-dihydronaphtho[1,2-*h*][1,3,6,2]-dioxaboronin 42e

Einwaage: 0.719 g (1.62 mmol)

(2*R*)-1-{[(2-Hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]methyl}-2-naphthol (**R**)-**37b**

0.380 g (2.43 mmol, 1.5 eq)

4-Chlorphenylboronsäure **34c**

2.5 g frisch gemörsertes Molekularsieb 4 Å

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 4 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet (Chloroform/*n*-Hexan, 3:1 mit $R_f = 0.23$). Nach Evaporation der produkthaltigen Fraktionen wurde der Rückstand in *n*-Hexan suspendiert, zum Sieden erhitzt, dann filtriert und der erhaltene gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.157 g (0.28 mmol) 17 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +193^\circ$ (c = 1 in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3060, 3030, 2925, 2870, 1626, 1544, 1452, 1339, 1201, 1088, 1069, 752, 702

FAB-MS (NBA + Na):

m/z [%] = 586 (4) [$\text{M}^+ + \text{Na}$], 564 (24) [$\text{M}^+ + 1$], 563 (8) [M^+], 452 (39), 329 (38), 307 (100)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
6.31	s		1 H	PhCH(OB)
6.54	d	J = 7.6	2 H	aromat. H
6.96 – 7.05	m		4 H	aromat. H
7.19 – 7.28	m		9 H	aromat. H
7.39 – 7.63	m		8 H	aromat. H
7.86 – 7.90	m		1 H	aromat. H
8.12	d	J = 8.8	1 H	aromat. H
8.13	s		1 H	N=CH

IV.6.8.6 (*R,E*)-6-(4-Ethoxyphenyl)-3,3,4-triphenyl-3,4-dihydronaphtho[1,2-*h*][1,3,6,2]-dioxaboronin **42f**

Einwaage: 0.719 g (1.62 mmol)

(2*R*)-1-{[(2-Hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]methyl}-2-naphthol (**R**)-**37b**

0.403 g (2.43 mmol, 1.5 eq)

4-Ethoxyphenylboronsäure **34e**

2.5 g frisch gemörsertes Molekularsieb 4 Å

Reaktionszeit, Aufarbeitung und ggf. Abweichungen zur A.A.V.:

- Die Suspension wurde 3 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.
- Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch mit unterschiedlichen Laufmitteln aufgearbeitet (1.: *n*-Hexan/Ethylacetat, 10:3 mit R_f = 0.4; 2.: Chloroform mit R_f = 0.1). Nach Evaporation der produkthaltigen Fraktionen wurde der Rückstand in *n*-Hexan suspendiert, zum Sieden erhitzt, anschließend abfiltriert und getrocknet.

Umsatz: 48 % (lt. ¹H-NMR-Spektrum)

FAB-MS (NBA + Na):

m/z [%] = 596 (9) [M⁺ + Na], 574 (19) [M⁺ + 1], 573 (9) [M⁺], 452 (100), 329 (29),
307 (71), 289 (56)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.39	t	J = 7.0	3 H	CH ₃
3.98	q	J = 7.0	2 H	CH ₂
6.31	s		1 H	PhCH(OB)
6.55 – 7.58	m		25 H	aromat. H
8.08	s		1 H	N=CH

IV.6.9 Synthese der Borverbindung 46 mit dem achiralen Iminliganden 45

IV.6.9.1 2-Amino-2,2-diphenylethanol (Diphenylglycinol) 44

Die Synthese erfolgte in Analogie zu einer Arbeitsvorschrift aus Lit.⁹⁵.

In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührern, Septum und Rückflusskühler mit Linienvorbindung wurden 1.252 g (33.00 mmol, 3 eq) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt, sekuriert und in 50 ml abs. THF suspendiert. Im Stickstoffgegenstrom wurden dann bei Raumtemperatur portionsweise 2.50 g (11.00 mmol) α,α -Diphenylglycin **43** eingetragen. Nach der Zugabe wurde der Ansatz 11 Stunden zum Sieden erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die auf 0 °C abgekühlte Reaktionslösung mit weiteren 50 ml THF verdünnt und unter Rühren und Kühlen das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid tropfenweise mit dest. Wasser zersetzt. Der Aluminiumhydroxidniederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit heißem THF nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingeengt, um das THF zu entfernen. Die zurückgebliebene wässrige Phase wurde daraufhin dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und evaporiert. Der Rückstand wurde aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 1.479 g (6.93 mmol) 63 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.10	br. s		3 H	OH und NH ₂
4.13	s		2 H	CH ₂
7.25 – 7.29	m		2 H	aromat. H
7.33 – 7.40	m		8 H	aromat. H

IV.6.9.2 2,4-Bis-(1,1-dimethylethyl)-6-[(2-hydroxy-1,1-diphenylethyl)imino]methylphenol **45**

Die Synthese erfolgte in Analogie zu der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus IV.6.5.

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Septum, Magnetührer und Rückflusskühler mit Verbindung zur Stickstoff-/Vakuuminlinie wurden 1.479 g (6.93 mmol) des Diphenylglycinols **44** und 1.969 g (13.86 mmol, 2 eq) wasserfreies Natriumsulfat vorgelegt und sekuriert. Via Spritze und Kanüle wurden die Feststoffe in 10 ml abs. Methanol und 10 ml abs. Dichlormethan suspendiert.

In einem weiteren 25 ml-Spitzkolben mit Magnetührer, Septum und Linienverbindung wurden 1.706 g (7.28 mmol, 1.05 eq) des Aldehyds **35j** eingewogen, sekuriert und in 15 ml abs. Methanol gelöst. Dann wurde die Aldehydlösung tropfenweise bei Raumtemperatur zum Diphenylglycinol gegeben. Man ließ 3 Tage bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es folgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1 mit R_f = 0.5).

Ausbeute: 2.870 g (6.68 mmol) 96 %

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3450, 3060, 3040, 2958, 2860, 1622, 1444, 1361, 1250, 1173, 1061, 772, 758, 701

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 430 (58) [M⁺ + 1], 429 (100) [M⁺], 398 (62), 352 (8)

Elementaranalyse für C₂₉H₃₅NO₂ (429.60):

berechnet [%]:	gefunden [%]:
C: 81.08	C: 80.51
H: 8.21	H: 8.23
N: 3.26	N: 3.26

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.31	s		9 H	C(CH ₃) ₃
1.54	s		9 H	C(CH ₃) ₃
1.83	t	J = 7.1	1 H	OH
4.33	d	J = 7.1	2 H	CH ₂
6.98	d	J _{3-H,5-H} = 2.5	1 H	3-H oder 5-H
7.31 – 7.48	m		11 H	aromat. H
8.09	s		1 H	N=CH
14.14	s		1 H	ArOH

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS, 125 MHz)

δ [ppm]	Zuordnung
29.89, 31.86	C(CH ₃) ₃
34.57, 35.53	C(CH ₃) ₃
69.58	Ph ₂ C(N)
75.15	CH ₂ (OH)
118.34 – 143.13	aromat. C
158.58	aromat. C(OH)
168.05	N=CH

IV.6.9.3 (E)-4-(9,11-Di-tert.-butyl-5,5-diphenyl-4,5-dihydrobenzo[h][1,3,6,2]dioxaboronin-2-yl)benzaldehyd 46

Die Synthese erfolgte in Analogie zu der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus IV.6.8.

Ein 100 ml-Zweihalskolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Serumkappe und Rückflusskühler mit Linienverbindung wurde mit 1.912 g (4.45 mmol) des Imins **45**, 1.00 g (6.67 mmol, 1.5 eq) 4-Formylphenylboronsäure **34k** und 5 g frisch gemörsertem Molekularsieb 4 Å beschickt und dreimal sekuriert. Mit einer Spritze wurden durch das Septum 50 ml abs. Toluol hinzugegeben. Die Serumkappe wurde durch einen Stopfen ersetzt und der Ansatz 6 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung des zurückgebliebenen Feststoffes (*n*-Hexan/Ethylacetat, 5:1 mit $R_f = 0.25$). Nach Evaporation der Produktfraktionen wurde der Rückstand nochmal in *n*-Hexan aufgenommen und die Suspension bei 45 °C erneut langsam im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 0.285 g (0.52 mmol) 12 %

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3050, 3025, 2958, 2869, 1696, 1640, 1599, 1560, 1547, 1447, 1257, 1213, 1181, 1061, 812, 701

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 544 (10) [$M^+ + 1$], 543 (4) [M^+], 513 (3), 438 (100), 422 (6), 348 (17)

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.23	s		9 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.26	s		9 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
4.72	d	$J = 16.2$	1 H	CH_2
4.74	d	$J = 16.2$	1 H	CH_2
7.05	d	$J_{3\text{-H},5\text{-H}} = 2.5$	1 H	3-H oder 5-H
7.07 – 7.11	m		4 H	aromat. H
7.15 – 7.17	m		5 H	aromat. H
7.25 – 7.27	m		3 H	aromat. H
7.36 – 7.37	m		2 H	aromat. H
7.54	d	$J_{3\text{-H},5\text{-H}} = 2.5$	1 H	3-H oder 5-H
7.86	s		1 H	$\text{N}=\text{CH}$
9.74	s		1 H	CHO

IV.6.10 Synthese farbloser Dopanden

IV.6.10.1 Syntheserversuch von [OC-6-(2*S*,2*S*)]-Bis-{2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)-6-[(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)amino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) **47**

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührkern, Serumkappe und Rückflusskühler mit Linienverbindung wurden 0.111 g (0.105 mmol) [OC-6-(2*S*,2*S*)]-Bis-{2,4-bis-(1,1-dimethylethyl)-6-[(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)imino]methyl}phenolato(2-)-N,O,O}titan(IV) **38k** eingewogen. Der Kolben wurde dreimal sekuriert und der Komplex mit Hilfe einer Spritze und aufgesteckter Kanüle in 20 ml abs. THF gelöst. Dann kühlte man den Ansatz mit einem Aceton/Trockeneis-Bad auf -78 °C ab und gab im Stickstoffgegenstrom portionsweise 0.010 g (0.263 mmol, 2.5 eq) Lithiumaluminiumhydrid so hinzu, dass die Temperatur gehalten werden konnte. Dann ließ man über Nacht auf Raumtemperatur auftauen und erhitzte den Reaktionsansatz noch zusätzlich 12 Stunden unter Rückfluss. Daraufhin wurde mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die wässrige Phase noch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden noch jeweils dreimal mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung und einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: Die ¹H-NMR-spektroskopischen bzw. massenspektrometrischen Daten ließen nicht auf das gewünschte Produkt schließen.

IV.6.10.2 (1*R*)-(2-hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)-2-hydroxybenzoat (*R*)-49

Nachdem man einen 50 ml-Zweihalskolben, ausgestattet mit Septum, Magnetrührer und Abgang zur Stickstoff-/Vakuumlínie, mit 0.422 g (1.00 mmol) Chlortripyrrolidino-phosphoniumhexafluorophosphat, 0.290 g (1.00 mmol) (*R*)-1,1,2-Triphenylethandiol (**R**)-8 und 0.138 g (1.00 mmol) Salicylsäure **48** beschickt hatte, wurde dieser dreimal sekuriert. Die Substanzen wurden in 20 ml abs. Dichlormethan gelöst und daraufhin mit 0.258 g (2.00 mmol, 2 eq) Diisopropylethylamin versetzt. Man ließ 3 Tage bei Raumtemperatur rühren, bevor man im Stickstoffgegenstrom drei Spatelspitzen DMAP hinzugab und 7 weitere Tage nachrühren ließ. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es folgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung des Rückstandes (*n*-Hexan/Ethylacetat, 3:1 mit $R_f = 0.5$).

Ausbeute: 0.267 g (0.65 mmol) 65 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +271^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
2.78	s		1 H	OH
6.84 – 6.87	m		1 H	aromat. H
6.92	s		1 H	PhCH(O)
6.95 – 6.97	m		1 H	aromat. H
7.12 – 7.27	m		11 H	aromat. H
7.35 – 7.38	m		2 H	aromat. H
7.44 – 7.47	m		1 H	aromat. H
7.58 – 7.60	m		2 H	aromat. H
7.74 – 7.76	m		1 H	aromat. H
10.52	s		1 H	ArOH

IV.6.10.3 Versuch der Komplexierung von (*R*)-**49** mit Ti(OiPr)₄ zum Bisligandenkomplex **50**

In einem 25 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührkern, Septum und Rückflusskühler mit Verbindung zur kombinierten Stickstoff-/Vakuuminlinie wurden 0.209 g (0.51 mmol) (*1R*)-(2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethyl)-2-hydroxybenzoat (**R**)-**49** eingewogen und die Apparatur mehrmals sekuriert. Dann wurde der Ester in 10 ml abs. Dichlormethan gelöst, bevor man bei Raumtemperatur mit einer Spritze und Kanüle 0.074 g (0.26 mmol, 0.5 eq) Titan-tetraisopropoxid hinzugab. Man ließ 12 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Dann wurde der Ansatz noch 20 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend chromatographiert (Chloroform).

Ausbeute: Es konnten nur der Ester (**R**)-**49** und das Zersetzungsprodukt 2-Hydroxy-1,2,2-triphenylethanon **51** spektroskopisch nachgewiesen werden.

¹H-NMR-Spektrum von **51** (CDCl₃, TMS, 200 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
4.39	s		1 H	OH
7.05 – 7.43	m		15 H	aromat. H

IV.6.10.4 Erster Syntheseversuch von (*R*)-**9,11-Di-tert.-butyl-2,4,5,5-tetraphenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[h][1,3,6,2]dioxaboronin 52**

In einem 50 ml-Einhalskolben mit Magnetrührer und Trockenrohraufsatz wurden 0.020 g (0.034 mmol) (*R,E*)-**9,11-Di-tert.-butyl-2,4,5,5-tetraphenyl-4,5-dihydrobenzo[h][1,3,6,2]-dioxaboronin 42a** sowie 10 Gew.-% (0.002 g) von 10 Mol-% Palladium auf aktivierter Kohle eingewogen und in 25 ml abs. Ethanol suspendiert. Der Kolben wurde 4 Stunden an die Hydrieranlage angeschlossen. Anschließend erfolgte eine Umsatzkontrolle mittels Dünnschichtchromatographie.

Ausbeute: Die dünnschichtchromatographische Umsatzkontrolle erwies sich als negativ. Desweiteren war keine Entfärbung durch die mögliche Beseitigung des Aryl-Iminchromophors zu verzeichnen.

IV.6.10.5 Zweiter Syntheserversuch von (*R*)-9,11-Di-*tert.*-butyl-2,4,5,5-tetraphenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[*h*][1,3,6,2]dioxaboronin 52

Ein Autoklav mit einem Magnetrührkern wurde mit 0.020g (0.034 mmol) (*R,E*)-9,11-Di-*tert.*-butyl-2,4,5,5-tetraphenyl-4,5-dihydrobenzo[*h*][1,3,6,2]dioxaboronin **42a** und 10 Gew.-% (0.002 g) von 10 Mol-% Palladium auf aktivierte Kohle beschickt. Nachdem die Feststoffe in 30 ml abs. Ethanol suspendiert worden waren, wurde der Autoklav verschlossen und mit 50 bar Wasserstoffdruck versehen. Man ließ 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren, bevor der Autoklav entgast und der Katalysator über Celite abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer vom Ethanol befreit.

Ausbeute: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen ließen nicht auf das gewünschte Produkt schließen.

IV.6.10.6 (*2R*)-2,4-Di-*tert.*-butyl-6-{{(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)amino}methyl}-phenol 53

In einem 25 ml-Zweihalskolben mit Septum, Magnetrührer und Abgang zur Stickstoff-/Vakuumlínie wurden 0.052 g (1.36 mmol, 8 eq) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt, sekuriert, in 10 ml abs. THF aufgenommen und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. In einem zweiten 25 ml-Zweihalskolben der gleichen Ausstattung wurden 0.101 g (0.17 mmol) (*R,E*)-9,11-Di-*tert.*-butyl-2,4,5,5-tetraphenyl-4,5-dihydrobenzo[*h*][1,3,6,2]dioxaboronin **42a** eingewogen, ebenfalls sekuriert und in 10 ml abs. THF gelöst. Diese Lösung wurde daraufhin tropfenweise unter Temperaturkontrolle zur abgekühlten LAH-Suspension hinzugegeben. Dabei sollte die Temperatur nicht über $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ansteigen. Man ließ zunächst eine Stunde bei dieser Temperatur rühren, bevor man das Aceton/Trockeneis-Bad durch ein Eisbad ersetzte und noch eine weitere Stunde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ nachrühren ließ. Dann wurde mit dest. Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es folgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung (Chloroform mit $R_f = 0.25$).

Ausbeute: 0.079 g (0.16 mmol) 94 %

Spezif. Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = +36^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3615, 3446, 3311, 3060, 3020, 2953, 2865, 1655, 1602, 1482, 1445, 1391, 1361, 1238, 1080, 878, 749, 703

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 508 (9) [$M^+ + 1$], 507 (8) [M^+], 400 (100), 306 (11), 273 (24), 219 (50)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.15	s		9 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.35	s		9 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
2.13	s		1 H	OH
3.55	d	$J = 29.6$	1 H	CH_2
3.57	d	$J = 29.4$	1 H	CH_2
5.70	s		1 H	PhCH(O)
6.59	s		1 H	aromat. H
6.69	d	$J = 7.5$	2 H	aromat. H
7.01 – 7.13	m		4 H	aromat. H
7.21 – 7.38	m		10 H	aromat. H

IV.6.10.7 (*R*)-9,11-Di-*tert.*-butyl-2-(4-chlorphenyl)-4,5,5-triphenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[*h*][1,3,6,2]dioxaboronin **54**

Ein 25 ml-Zweihalskolben mit Septum, Magnetrührkern und Rückflusskühler mit Linienverbindung wurde mit 0.051 g (0.10 mmol) (*2R*)-2,4-Di-*tert.*-butyl-6-[(2-hydroxy-1,1,2-triphenylethyl)amino]methyl}phenol **53**, 0.023 g (0.15 mmol, 1.5 eq) 4-Chlorphenylboronsäure **34c** sowie 0.2 g frisch gemörsertem Molekularsieb 4 Å beschickt und sekuriert. Die Feststoffe wurden in 15 ml abs. Toluol suspendiert. Nach dreistündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Filtrat am Rotavapor vom Toluol befreit. Der Rückstand wurde zweimal in Folge in unterschiedlichen Laufmitteln säulenchromatographisch gereinigt (1.: *n*-Hexan/Ethylacetat, 8:1 mit $R_f = 0.3$; 2.: Chloroform mit $R_f = 0.6$).

Ausbeute: 0.031 g (0.049 mmol) 49 %

FAB-MS (NBA):

m/z [%] = 628 (13) [$M^+ + 1$], 627 (16) [M^+], 570 (6), 520 (36), 516 (45), 410 (15),
354 (48), 340 (84), 273 (73), 255 (100)

 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz)

δ [ppm]	Multiplizität	Kopplung [Hz]	Intensität	Zuordnung
1.15	s		9 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1.31	s		9 H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
3.54	dd	$J_1 = 13.9, J_2 = 2.1$	1 H	CH_2
4.26	dd	$J_1 = 13.8, J_2 = 3.9$	1 H	CH_2
5.05	s		1 H	NH
5.79	d	$J = 2.3$	1 H	aromat. H
5.99	s		1 H	$\text{PhCH}(\text{OB})$
6.47	d	$J = 7.9$	2 H	aromat. H
6.83 – 6.95	m		8 H	aromat. H
7.04 – 7.07	m		1 H	aromat. H
7.21	m		3 H	aromat. H
7.29 – 7.34	m		4 H	aromat. H
7.81	d	$J = 8.0$	2 H	aromat. H

IV.7 Untersuchung von 46 mittels chiraler HPLC

Zur Probenvorbereitung wurde ein Krümel der Substanz in 500 µl 100 %igem *n*-Hexan gelöst und diese Lösung nochmals im Verhältnis 1:2 mit 100 %igem *n*-Hexan verdünnt. Die Flussrate lag bei 0.5 ml/min, das Einspritzvolumen bei 20 µl und die Detektionswellenlänge bei 225 nm. Für das Laufmittel wurde ein Gradient eingestellt, der sich wie folgt zusammensetzte:

0-20 min	<i>n</i> -Hexan:2-Propanol (99.8:0.2)
20-60 min	<i>n</i> -Hexan:2-Propanol (99.8:0.2) nach <i>n</i> -Hexan:2-Propanol (98:2)
60-90 min	<i>n</i> -Hexan:2-Propanol (98:2)

Man erzielte damit eine Enantiomerentrennung wie folgt:

Enantiomer 1 (nach 60.753 min):	mit 50.3 %
Enantiomer 2 (nach 63.830 min):	mit 49.7 %
Enantiomerenüberschuss:	0.64 %

IV.8 Mesung der HTP-Werte in ZLI-1695

Die Titankomplexe **38b-e**, sowie **38h** und **38i** wurden in dem Nematen bei einer Temperatur von 70 °C mit Molfraktionen von 10^{-3} bis 10^{-4} gelöst. Die HTP-Werte wurden mit einer modifizierten Grandjean-Cano-Methode^{100,101} bestimmt. Dabei sind die Proben im isotropen Zustand zwischen eine Glasplatte (Objektträger) und einer plankonvexen Linse mit bekanntem Radius gebracht worden, dessen polyimidbeschichteten Oberflächen an einer speziellen Reibemaschine¹⁰² unidirektional mit einem Samtband mindestens 15 Minuten zuvor gerieben wurden. – Zur Auftragung der Polyimidschicht (Liquicoat PI-Kit ZLI-2650, Merck, Darmstadt) wurde die Flüssigkeit mit einem Zellstofftuch (Kleenex) auf die Oberflächen von Linse und Objektträger aufgetragen und die Glasgeräte drei Stunden bei 140 °C im Trockenschrank gelagert. – Dann wurde die Linse mehrfach gedreht, um dadurch eine kurzzeitige Strömung im Flüssigkristall zu erzeugen, die meistens zu einer Beseitigung zufällig auftretender Störungen des Direktorfeldes führt. Die Probe wurde in einem Temperiersystem positioniert¹⁰³, wo die Temperatureinstellung über Wasserbadthermostaten (N3b, Haake, Karlsruhe) geregelt worden ist, denen wiederum die Temperatur mit einer Genauigkeit von ± 0.02 °C über einen Rechner (IBM-kompatibler PC ab 386er Prozessor mit MS-DOS-Betriebssystem) vorgegeben werden konnte. Mit Hilfe von Temperaturfühlern (Pt-100, DIN IEC 751 Kl. A, Sensycon, Hanau) wurde die Temperatur erfasst. Das Temperaturmessgerät (S1220 Burster, Gernsbach) besaß eine Auflösung von 1/1000 °C. Das Polarisationsmikroskop (Orthoplan Pol Leitz) war mit einer Videokamera (F-15, Panasonic) gekoppelt, deren Aufnahmen mit einer Videobilddigitalisierung (Digitizer, Fa. Manfred Fricke, Berlin, Auflösung 800*600 Bildpunkte in schwarz-weiß) digitalisiert wurden. Mit Hilfe dieser Messapparatur war es möglich temperaturabhängige Messungen automatisiert durchzuführen, und die Bilder sowie die benötigten Parameter digital zu speichern^{104,100}. In diesem Fall wurden jedoch alle Messungen bei einer Temperatur von 35 °C durchgeführt.

V. Abkürzungsverzeichnis

A.A.V.:	allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.:	absolut/-es/-em
AM:	Aktiv-Matrix
aromat.:	aromatisch/-es/-e
Ar.:	Aryl
br.:	breit/-es
bzw.:	beziehungsweise
CD:	Circulardichroismus
d:	Dublett oder Tag/-e
DC:	Dünnschichtchromatographie
dest.:	destilliert/-es/-em
d.h.:	das heißt
DIEA:	Diisopropylethylamin
DMAP:	Dimethylaminopyridin
DME:	Dimethoxyethan
dppf:	1,1'- <i>Bis</i> -(diphenylphosphino)-ferrocen
EI:	elektronische Ionisation
engl.:	englisch
eq:	Äquivalente/-n
Et:	Ethyl
et al.:	et alii = und andere
Fa.:	Firma
FAB:	fast atom bombardment
GC:	Gaschromatographie
ges.:	gesättigt/-er/-en
gem.:	gemörsert/-es/-em
ggf.:	gegebenenfalls
griech.:	griechisch
h:	Stunde/-n
IR:	Infrarot, hier = Infrarot-Spektroskopie
J:	Kopplungskonstante
L*:	chiraler Ligand

LAH:	Lithiumaluminiumhydrid
LCD:	liquid crystal display
Lit.:	Literatur
lt.:	laut
m:	Multipllett
Me:	Methyl
min.:	Minuten
Mol.-Sieb:	Molekularsieb
MS:	Massenspektrometrie
N:	normale
NMR:	nuclear magnetic resonance
NS:	Normalschliff
Ph:	Phenyl
ppm:	parts per million
Pr:	Propyl
PyCloP:	Chlorotripyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat
q:	Quartett
RT:	Raumtemperatur
s.:	siehe
s:	Singulett
Smp.:	Schmelzpunkt
spezif.:	spezifisch/-er
STN:	super twisted nematic
s.u.:	siehe unten
t:	Tripllett
TADDOL:	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
<i>tert.</i> :	tertiär
Tf:	Trifluormethansulfonyl
THF:	Tetrahydrofuran
TMS:	Tetramethylsilan
TN:	twisted nematic
u.a.:	unter anderem
UV:	Ultraviolett(strahlung), hier = Ultraviolett-Spektroskopie
z.B.:	zum Beispiel

VI. Literaturverzeichnis

- ¹ Lord Kelvin, „The Baltimore Lectures on molecular dynamic and the wave theory of light“, C. J. Clay and Sons, London, **1904**.
- ² S. Fabro, R. L. Smith, R. T. Williams, *Nature* **1967**, *215*, 296. – H. Ockenfels, F. Köhler, W. Meise, *Pharmazie* **1976**, *31*, 492. – G. Blaschke, H. P. Kraft, K. Fickentscher, F. Köhler, *Arzneim. Forsch.* **1979**, *29*, 1640.
- ³ D. Seebach, H. O. Kalinowski, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1976**, *24*, 415. Der Zusatz „ex“ wird von G. Helmchen verwendet.
- ⁴ G. Helmchen in *Houben-Weyl*, 4. Aufl., Vol. E21a, Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann; Thieme, Stuttgart **1995**, S. 45.
- ⁵ D. Seebach, D. A. Plattner, A. K. Beck, Y. M. Wang, D. Hunziker, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2171-2209.
- ⁶ C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746.
- ⁷ F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart **1992**, S. 376.
- ⁸ F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421.
- ⁹ Brief von F. Reinitzer an O. Lehmann, mitgeteilt von H. Kelker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, *21*, 1.
- ¹⁰ O. Lehmann, „Flüssige Kristalle, sowie Plastizität von Kristallen im Allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen“, Leipzig, Engelmann, **1904**.
- ¹¹ H. Falk, P. Laggner, *Östr. Chem. Z.* **1988**, *9*, 251-258.
- ¹² G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 335-349.
- ¹³ G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, *18*, 273.
- ¹⁴ H. de Vries, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 219.
- ¹⁵ V. Vill, J. Thiem, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45a*, 1205-1210.
- ¹⁶ L. Gattermann, A. Ritsche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1738.
- ¹⁷ G. W. Gray, K. J. Harrison, *Chem. Abstr.* **1974**, *81*, 96988.
- ¹⁸ G. W. Gray, K. J. Harrison, J.A. Nash, *Electron. Lett.* **1973**, *9*, 130.
- ¹⁹ R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 103.
- ²⁰ M. Schadt, W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18*, 127.
- ²¹ M. Schadt in *Liquid Crystals*, Kap. 6, Hrsg.: H. Stegemeyer; Steinkopff Verlag, Darmstadt **1994**.
- ²² D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 22. Aufl.; Springer, Berlin Heidelberg, S. 553.

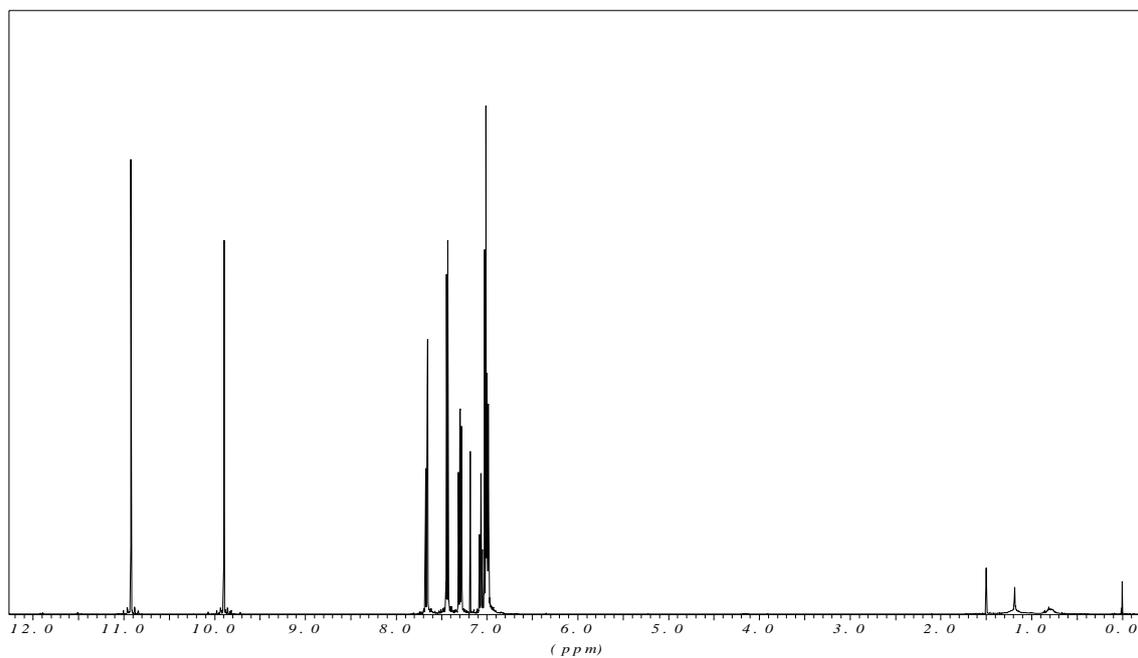
- ²³ Grimsehl, *Struktur der Materie*, 18. Aufl., 4; Teubner, Leipzig **1990**, S. 503-504.
- ²⁴ T. J. Scheffer, J. Nehring, M. Kaufmann, H. Amstutz, D. Heimgartner, P. Eglin, *SID Dig. Tech. Pap.* **1985**, 16, 120-123.
- ²⁵ B. J. Lechner, *Proc. IEEE* **1971**, 59, 1566.
- ²⁶ T. P. Brody, J. A. Asars, G. D. Dixon, *IEEE Trans. Electron Devices* **1973**, ED-20, 995.
- ²⁷ D. R. Baraff, J. R. Long, *IEEE Trans. Electron Devices* **1973**, ED-20, 995.
- ²⁸ a) U. Finkenzeller, *Spektrum Wiss.* **1990**, 8, 55-62; b) D. Pauluth, T. Geelhaar, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 9-15.
- ²⁹ P. Kirsch, M. Bremer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4384-4405.
- ³⁰ M. Engelmann, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2002**.
- ³¹ R. Fleischer, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **1998**.
- ³² A. Hahn, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2001**.
- ³³ S. Haremza, F. Prechtel, R. Parker, K. Kürschner, M. Braun, A. Hahn, R. Fleischer, *D. P.* 100 61 625 **2001**.
- ³⁴ D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 96-142.
- 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. Baessler, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 631.
- ³⁸ H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1302.
- ³⁹ P. N. Keating, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, 8, 315.
- ⁴⁰ W. J. A. Goossens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, 12, 237.
- ⁴¹ H. Brüning, Dissertation, Universität Kaiserslautern **1997**.
- ⁴² G. Gottarelli, M. Hibert, B. Samori, G. Solladie, G. P. Spada, R. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7318.
- ⁴³ G. Gottarelli, M. A. Osipov, G. P. Spada, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3879.
- ⁴⁴ H. Shi, S. H. Chen, *Liq. Cryst.* **1995**, 19, 849.
- ⁴⁵ A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. La Vecchia, *Chimia* **1991**, 45, 238.
- ⁴⁶ Y. N. Ho, X. Ariza, A. K. Beck, A. Bohac, C. Ganter, R. E. Gawly, F. N. M. Kühnle, J. Tuleja, Y. N. Wang, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 2071.
- ⁴⁷ A. McKenzie, G. O. Wills, *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 283.
- ⁴⁸ M. Braun, R. Fleischer, *Synlett* **1998**, 1441.
- ⁴⁹ G. Heppke, F. Oestreicher, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32a, 899-901.
- ⁵⁰ F. Grandjean, *C. R. Acad. Sci., Ser. Gen.: Vie. Sci.* **1921**, 172, 71.

- ⁵¹ R. Cano, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1968**, *91*, 20.
- ⁵² E. Sackmann, S. Meiboom, L. C. Snyder, A. E. Meixner, R. E. Dietz, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3567.
- ⁵³ H. Baessler, T. M. Laronge, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3213.
- ⁵⁴ C. Robinson, J. C. Ward, R. B. Beevers, *Disc. Faraday Soc.* **1958**, *25*, 29.
- ⁵⁵ Y. Bouligand, M. Kleman, *J. de Phys.* **1970**, *31*, 1041.
- ⁵⁶ Y. Yarovoy, M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *264*, 201.
- ⁵⁷ J. L. Fergason, *Mol. Cryst.* **1966**, *1*, 293.
- ⁵⁸ C. Oseen, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *29*, 883.
- ⁵⁹ H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, E. Steigner, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *8*, 425.
- ⁶⁰ H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 599.
- ⁶¹ H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 38.
- ⁶² H. Stegemeyer, H. Finkelmann, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *23*, 227.
- ⁶³ H. Baessler, M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1970**, *6*, 419.
- ⁶⁴ E. H. Korte, S. Bualek, B. Schrader, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 876.
- ⁶⁵ E. H. Korte, B. Schrader, S. Bualek, H. J. Krabbe, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 830.
- ⁶⁶ G. Sekar, A. Datta Gupta, V. K. Singh, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2961.
- ⁶⁷ R. Berenguer, J. Garcia, M. Gonzalez, J. Vilarrasa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 13.
- ⁶⁸ R. Berenguer, J. Garcia, J. Vilarrasa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 165.
- ⁶⁹ J. Bach, R. Berenguer, J. Farras, J. Garcia, J. Meseguer, J. Vilarrasa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2683.
- ⁷⁰ J. Bach, R. Berenguer, J. Garcia, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9021.
- ⁷¹ K. R. K. Prasad, N. N. Joshi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 3147.
- ⁷² A. Vonderhagen, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **1995**.
- ⁷³ W. Kotter, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **1999**.
- ⁷⁴ M. Braun, S. Gräf, S. Herzog, *Org. Synth.* **1993**, *72*, 32.
- ⁷⁵ R. Fleischer, D. Galle, M. Braun, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1189.
- ⁷⁶ J. J. Ritter, P. P. Minieri, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4025.
- ⁷⁷ L. I. Krimen, D. J. Cota, *J. Org. React.* **1969**, *17*, 213.
- ⁷⁸ Marc-Andre Schneider, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **1999**.
- ⁷⁹ Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart **1990**.
- ⁸⁰ T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart **1998**, S. 307.
- ⁸¹ G. A. Morris, S. T. Nguyen, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2093-2096.

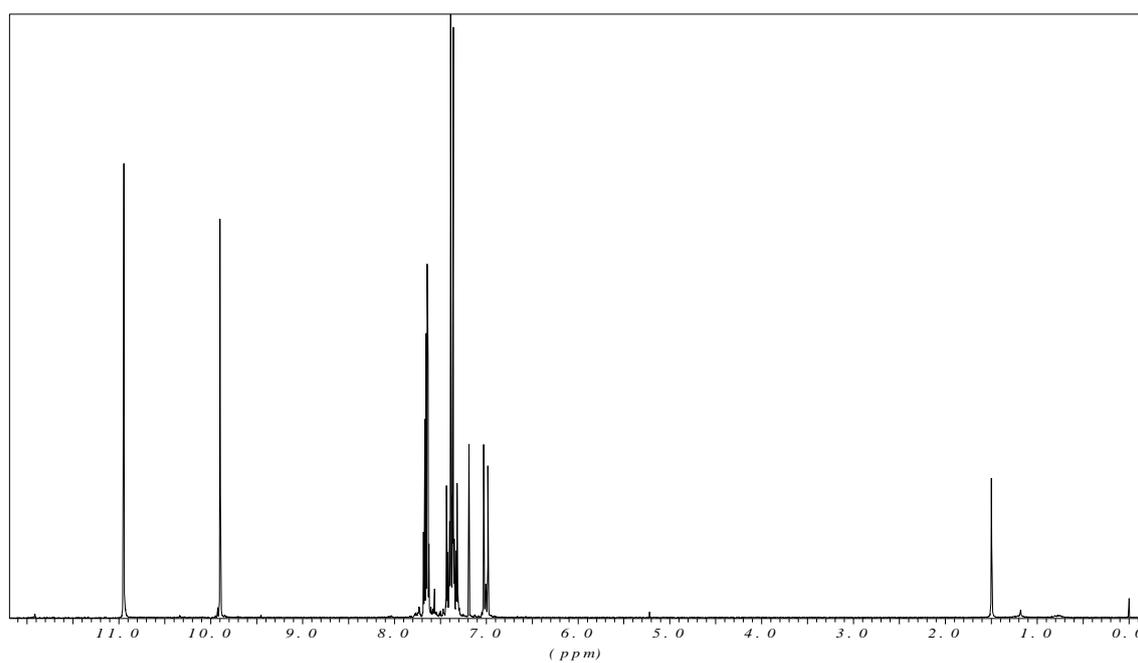
- ⁸² B. Mai, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2000**.
- ⁸³ M. Hayashi, T. Inoue, Y. Miyamoto, N. Oguni, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4385.
- ⁸⁴ M. Hayashi, T. Inoue, N. Oguni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 341.
- ⁸⁵ M. Hayashi, K. Tanaka, N. Oguni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1833.
- ⁸⁶ M. Hayashi, Y. Miyamoto, T. Inoue, N. Oguni, *J. Org. Chem.* **1993** *58*, 1515.
- ⁸⁷ Y. Jiang, X. Zhou, W. Hu, Z. Li, A. Mi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 405.
- ⁸⁸ Y. Jiang, X. Zhou, W. Hu, Z. Li, A. Mi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2915.
- ⁸⁹ M. Braun, A. Hahn, M. Engelmann, R. Fleischer, W. Frank, C. Kryschi, S. Haremza, K. Kürschner, R. Parker, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3405-3412.
- ⁹⁰ M. Ziegler, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 257-300.
- ⁹¹ G. Snatzke, *Chem. unserer Zeit* **1982**, *16*, 160.
- ⁹² M. Sigloch, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2005**.
- ⁹³ E. Vedejs, R. W. Chapman, S. Lin, M. Müller, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3047-3052.
- ⁹⁴ E. Vedejs, S. C. Fields, R. Hayashi, S. R. Hitchcock, D. R. Powell, M. R. Schrimpf, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2460-2470.
- ⁹⁵ R. M. Devant, Dissertation, Universität Karlsruhe **1985**.
- ⁹⁶ J. Coste, E. Frérot, P. Jouin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2437-2446.
- ⁹⁷ M. Paul, Dissertation, Universität Hamburg **2000**.
- ⁹⁸ A. F. Drake, G. Gottarelli, G. P. Spada, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *110*, 630.
- ⁹⁹ G. Piao, K. Akagi, H. Shirakawa, *Synth. Meth.* **1999**, *101*, 92.
- ¹⁰⁰ J. Spang, Dissertation, Universität Kaiserslautern **1995**.
- ¹⁰¹ G. Heppke, F. Oestreicher, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1978**, *41*, 245.
- ¹⁰² M. Kappus, Dissertation, Universität Kaiserslautern **1988**.
- ¹⁰³ P. Müller, Dissertation, Universität Kaiserslautern **1991**.
- ¹⁰⁴ J. Spang, H. Schulze, H. Brüning, T. Müller, H.-G. Kuball, *Tagungsband der 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, **1993**.

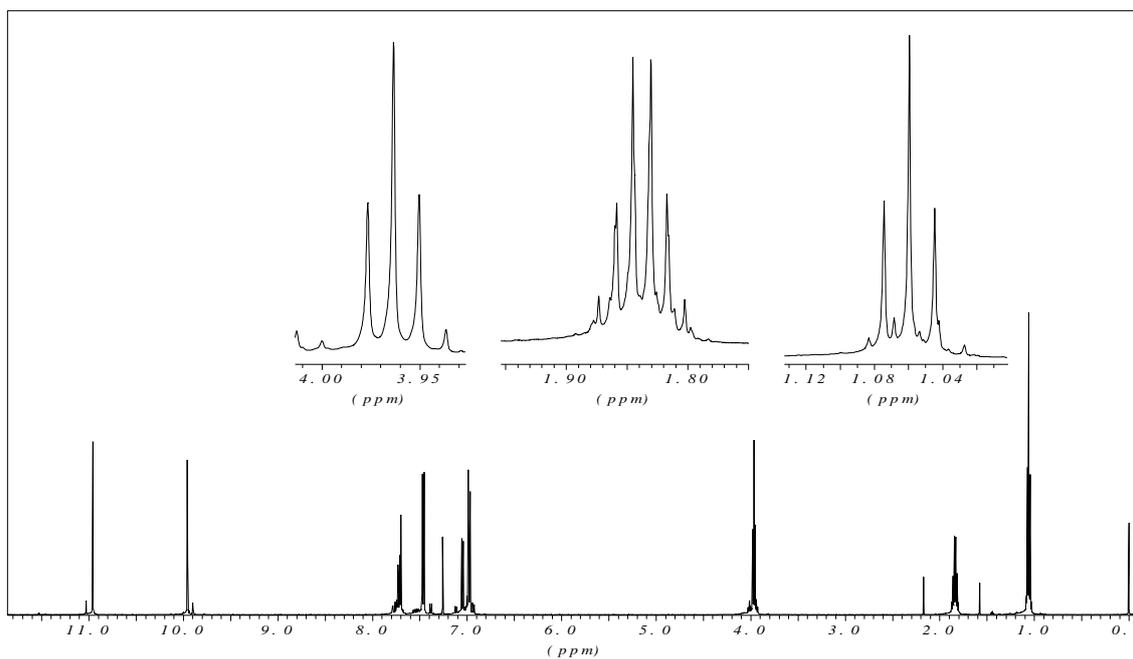
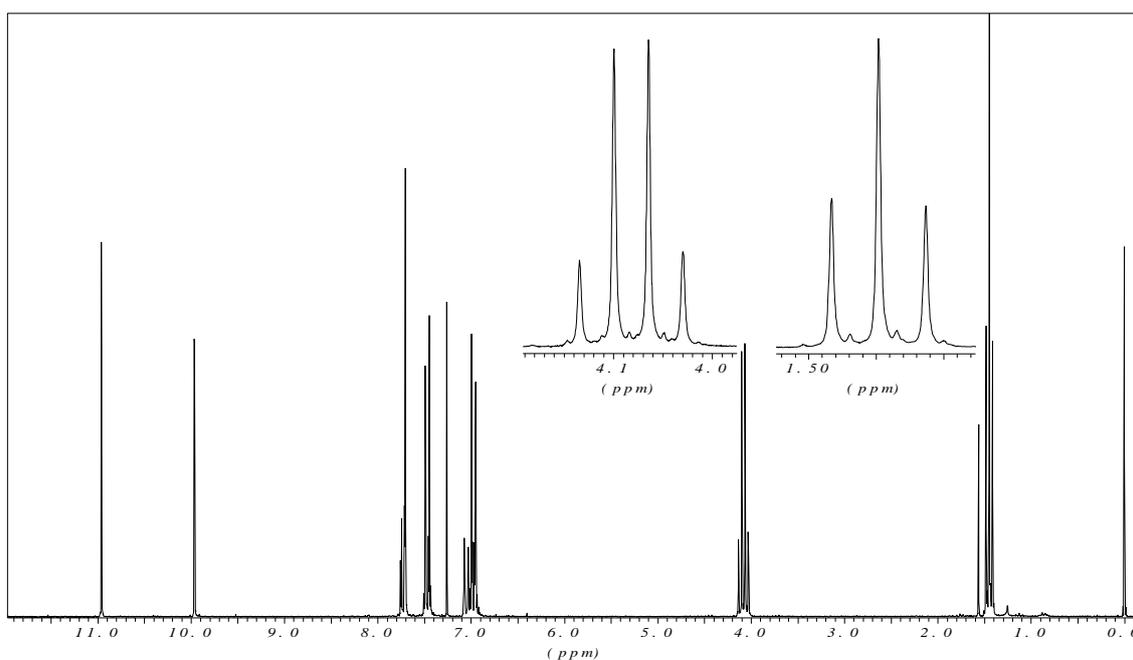
VII. Spektrenanhang

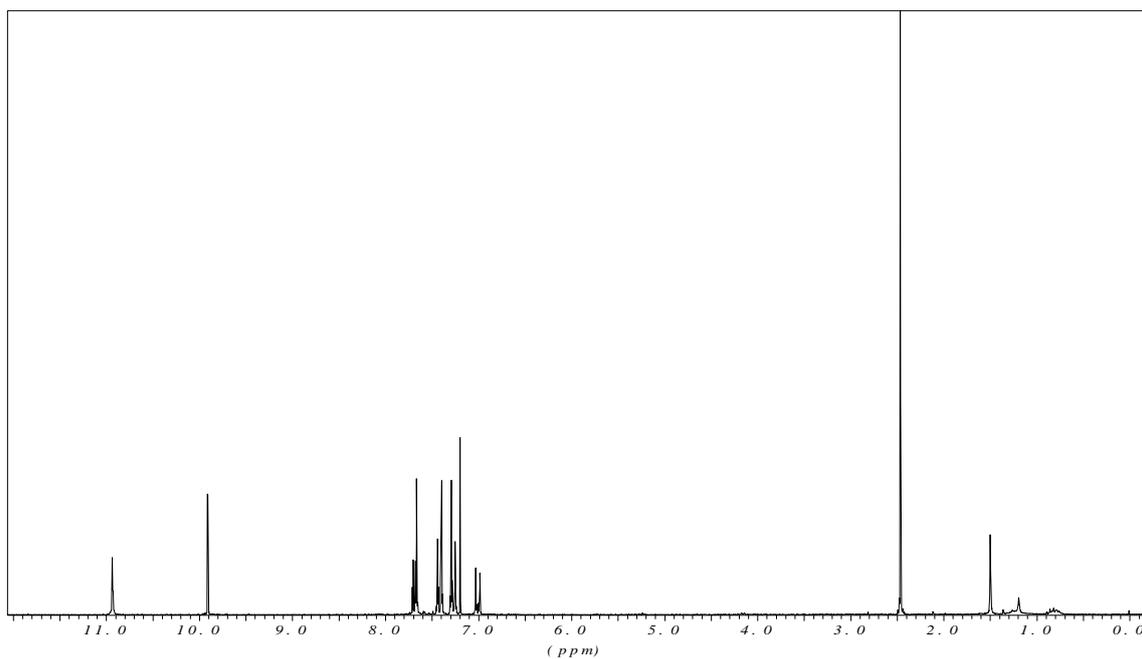
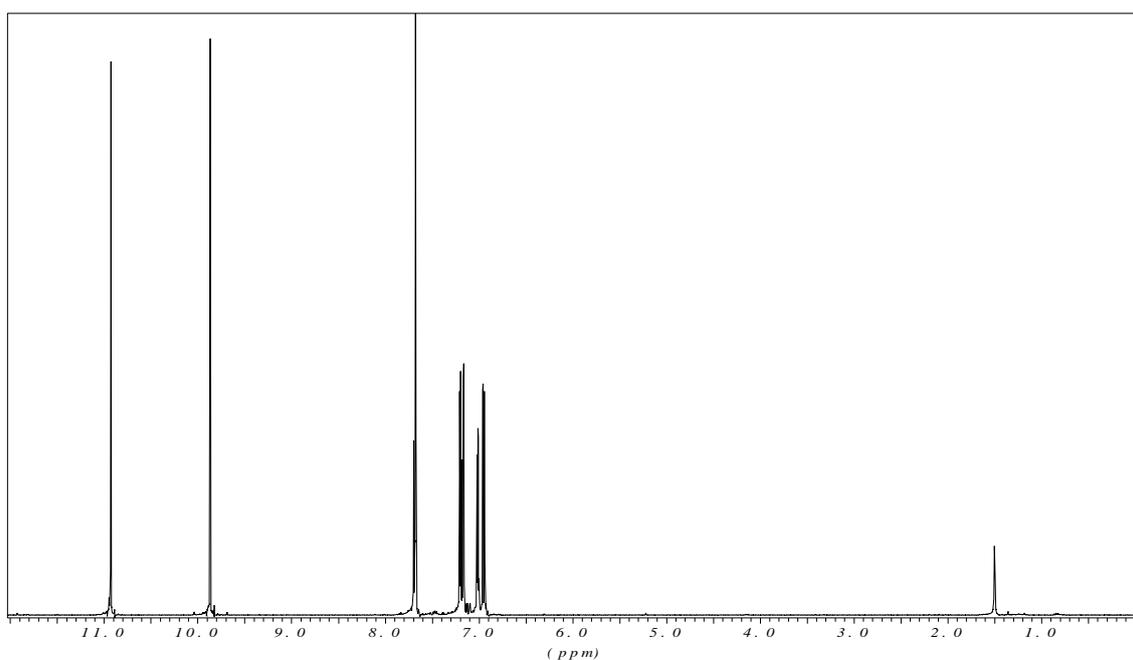
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **35b**

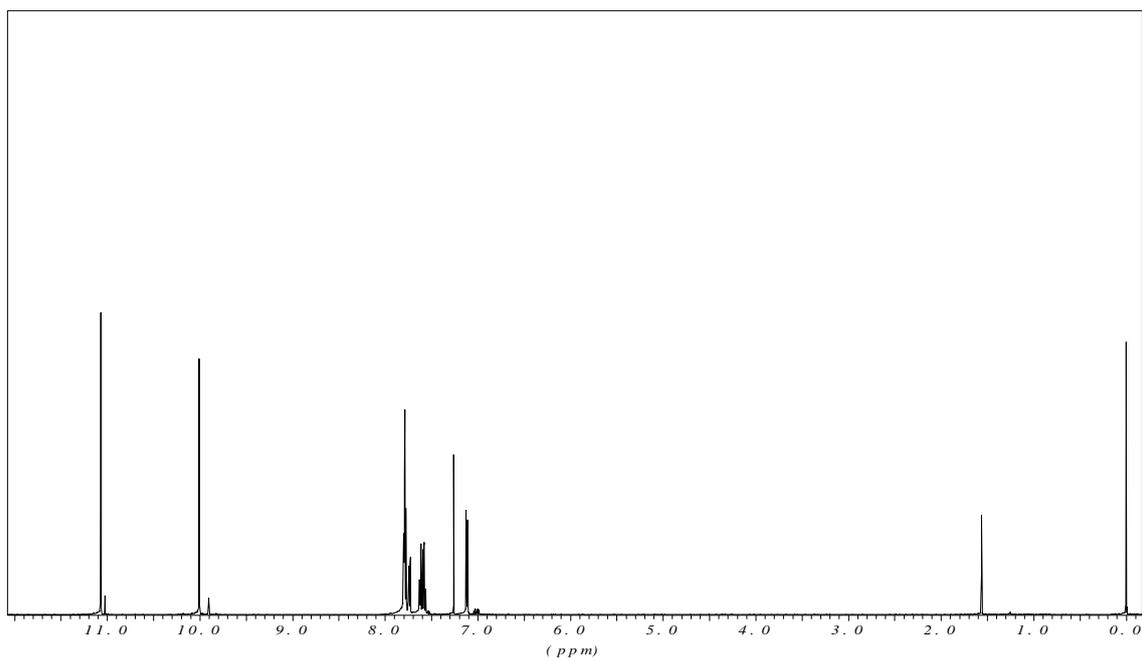
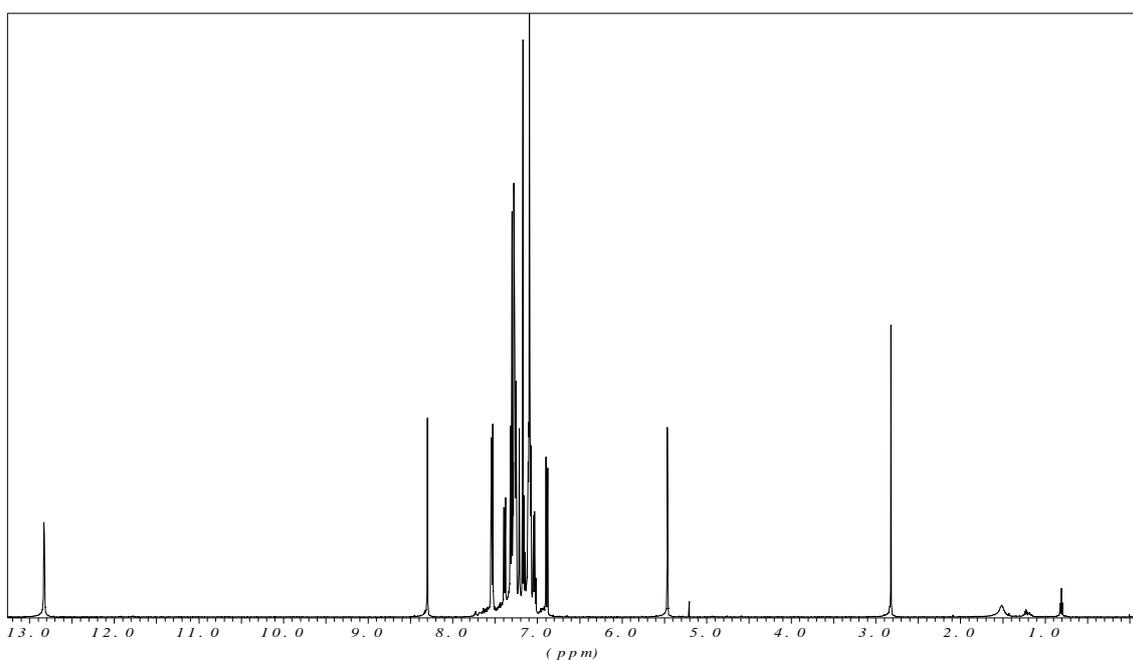


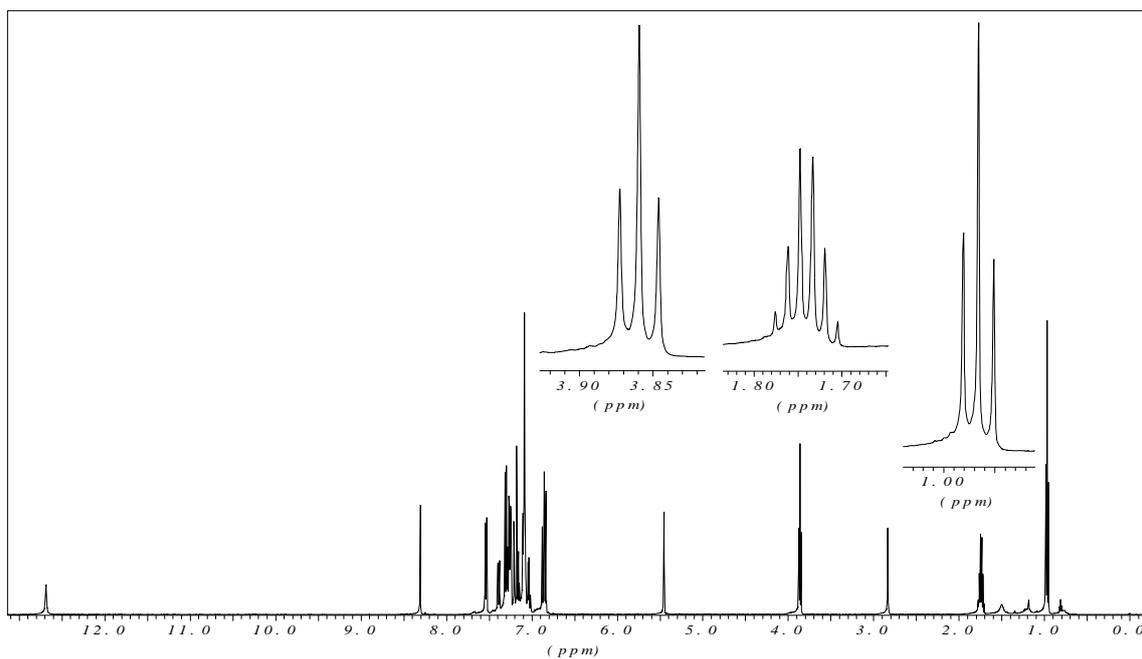
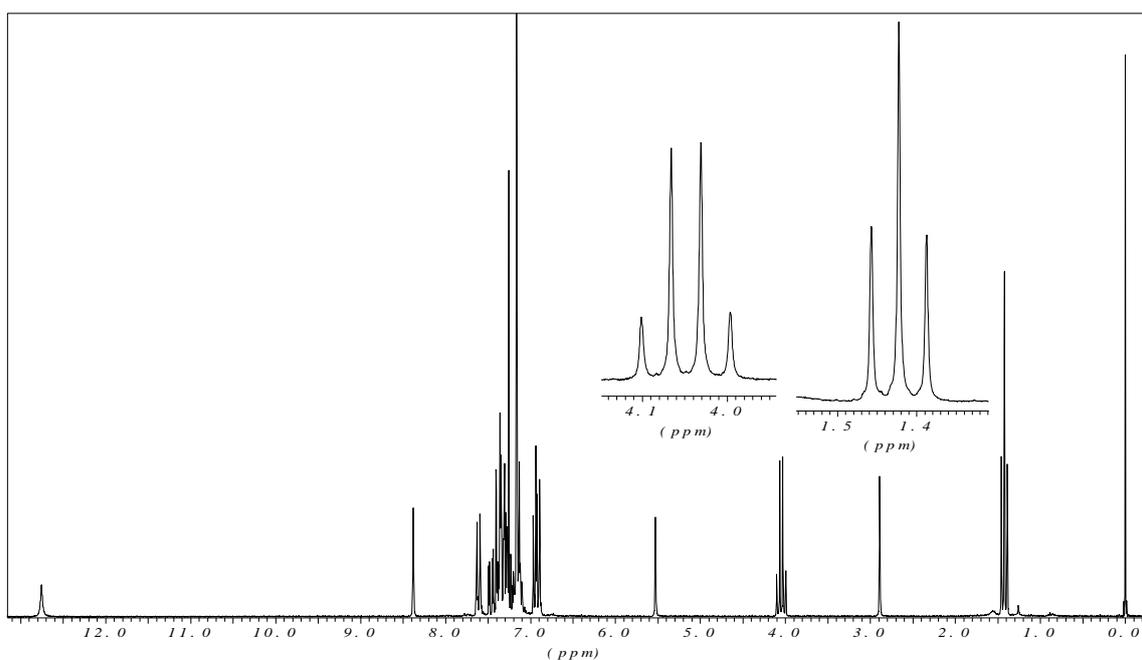
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **35c**

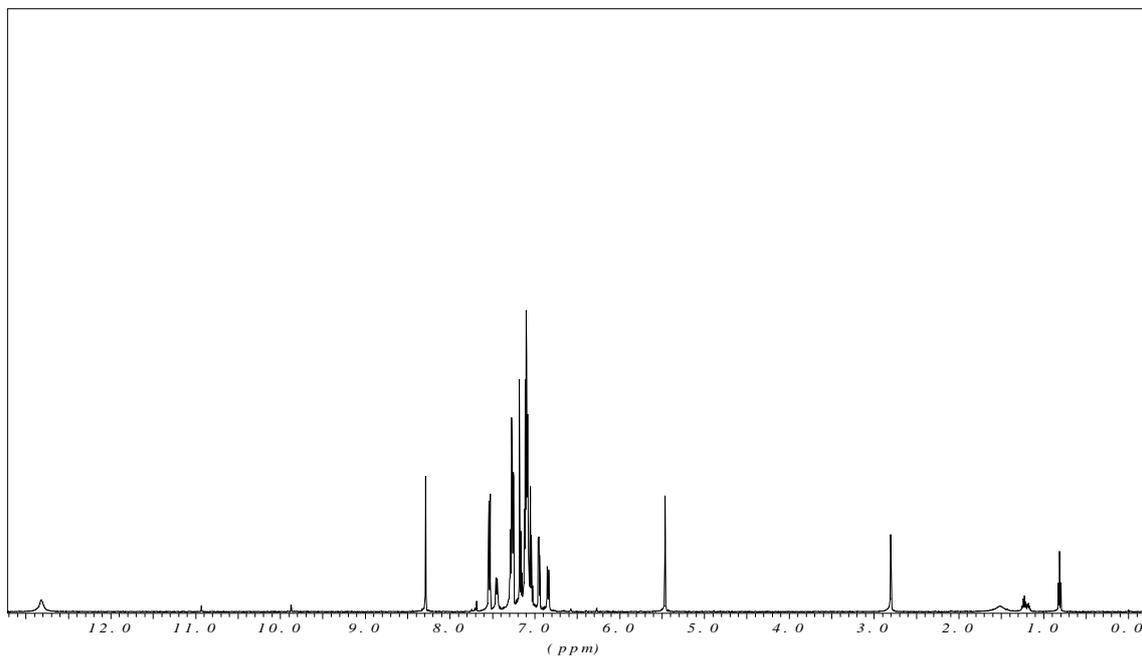
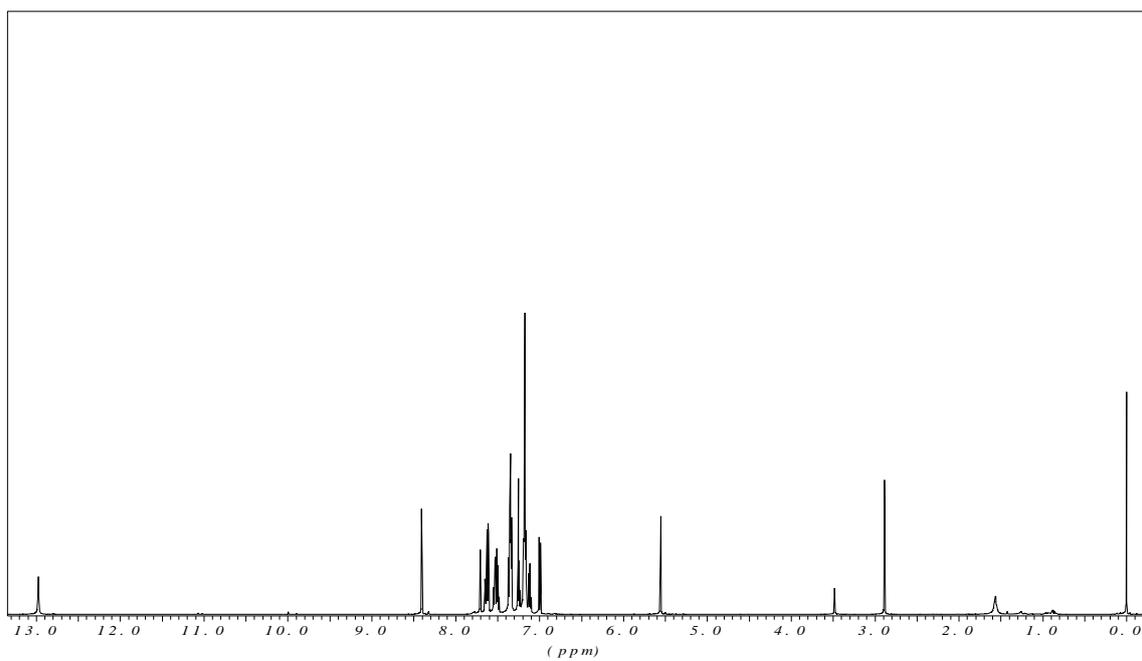


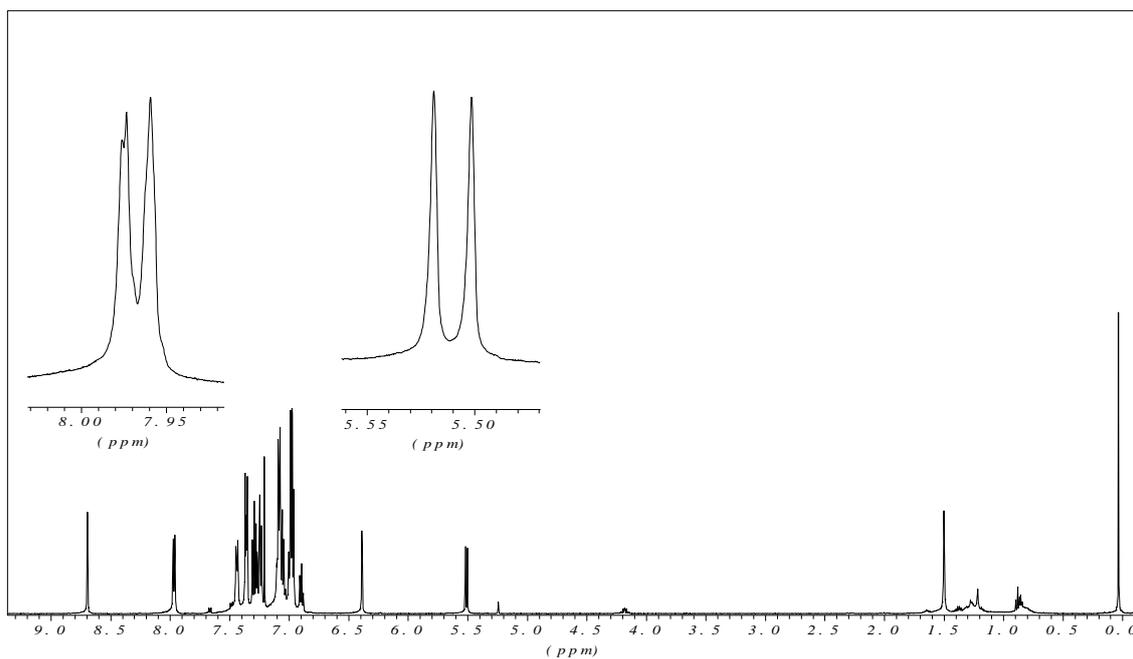
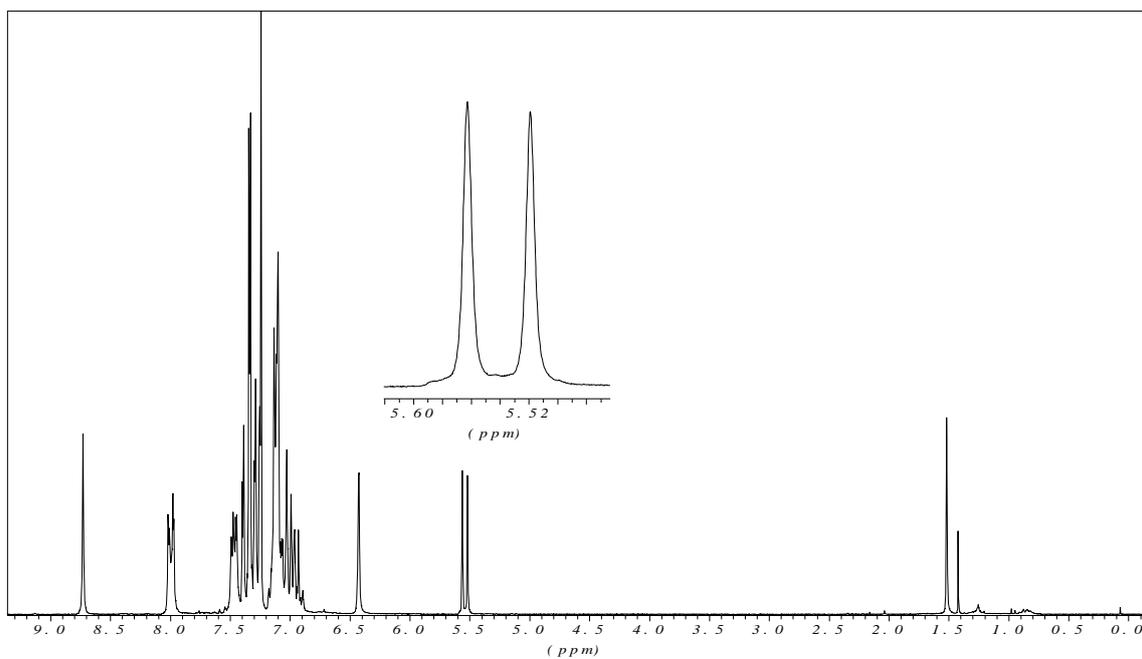
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **35d** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **35e**

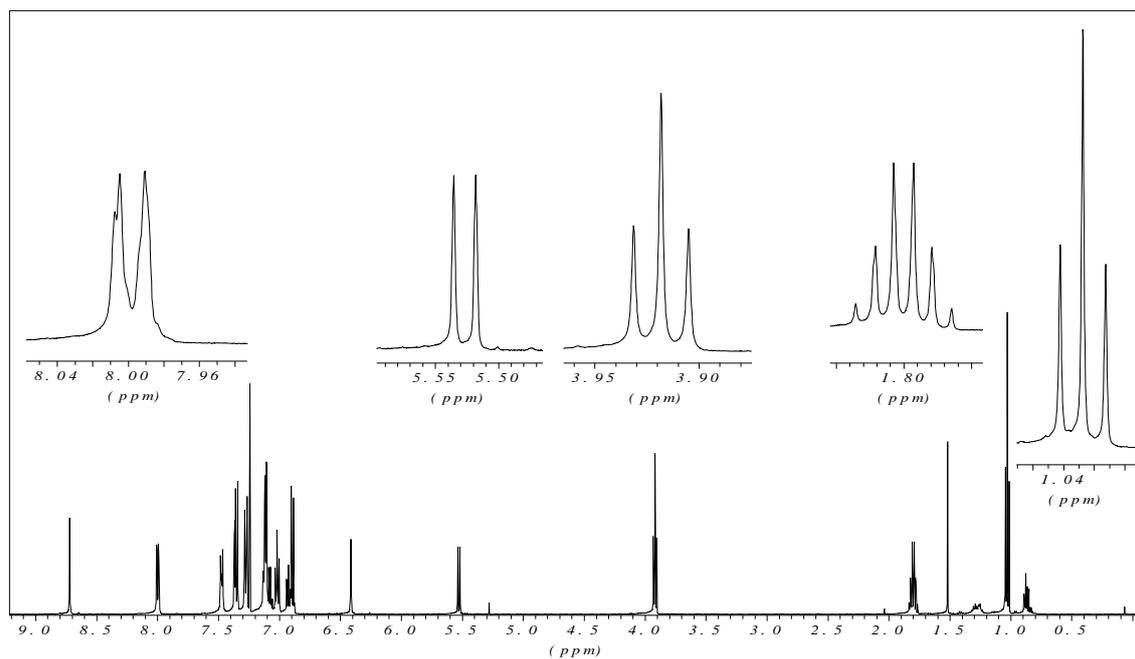
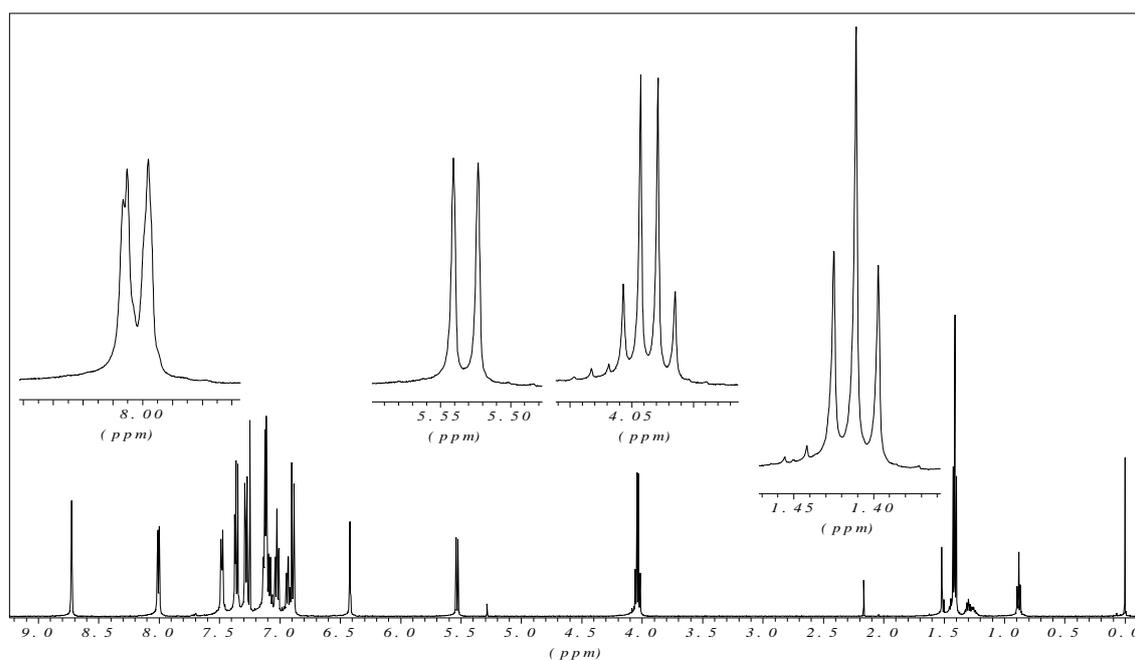
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **35g** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **35h**

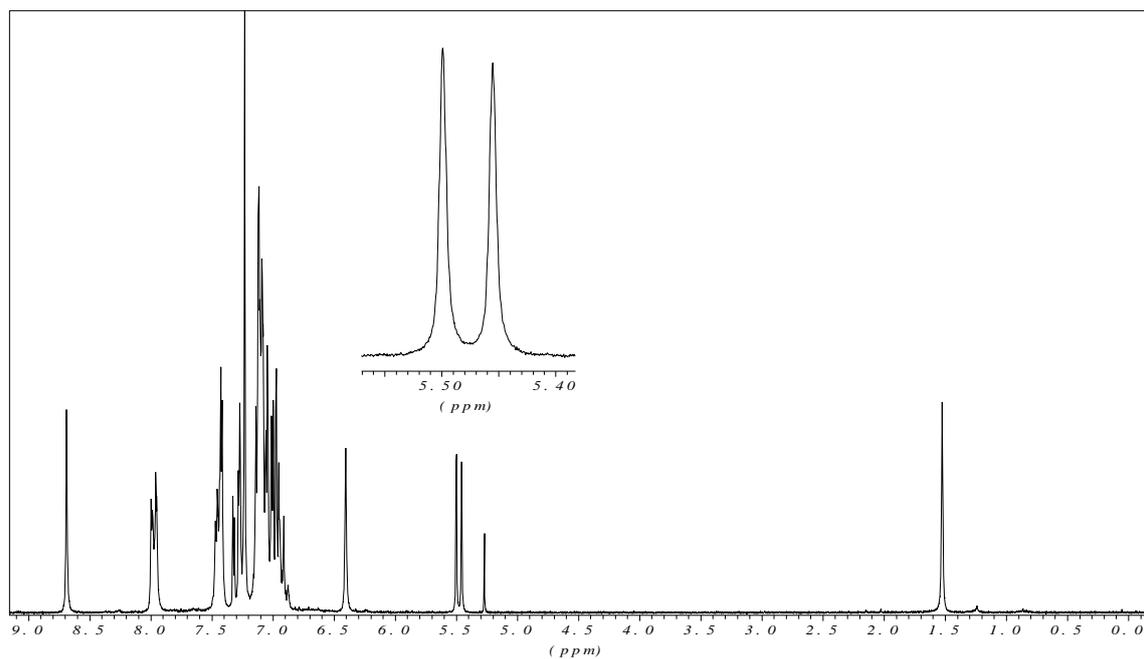
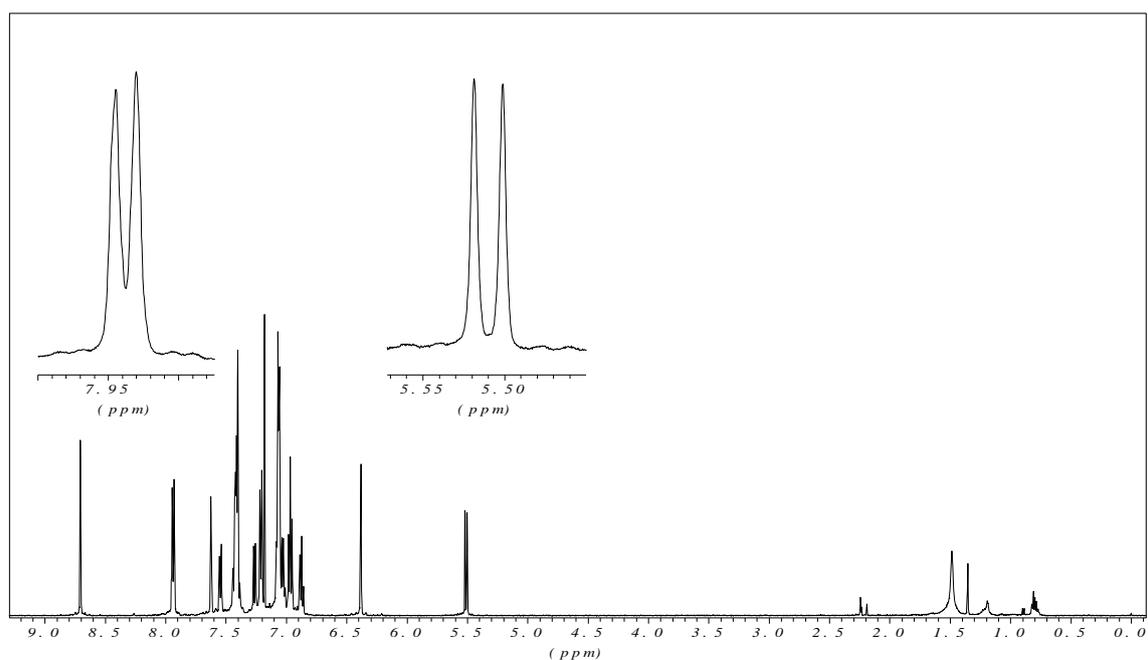
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **35i** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **36c**

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **36d** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **36e**

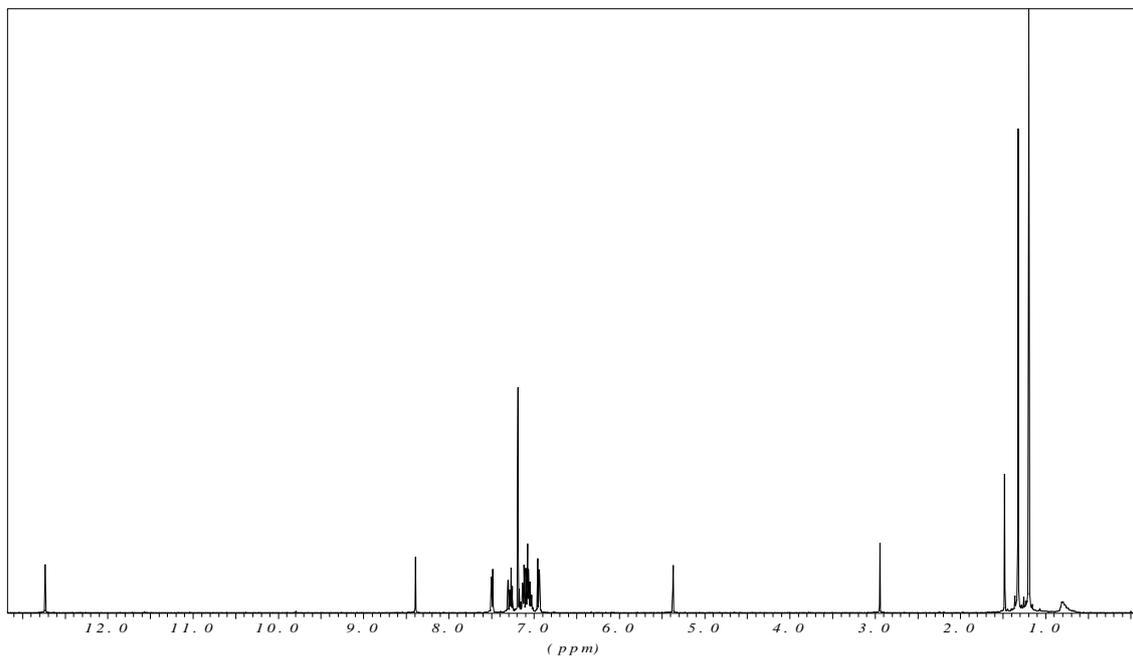
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **36h** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **36i**

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **38b** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **38c**

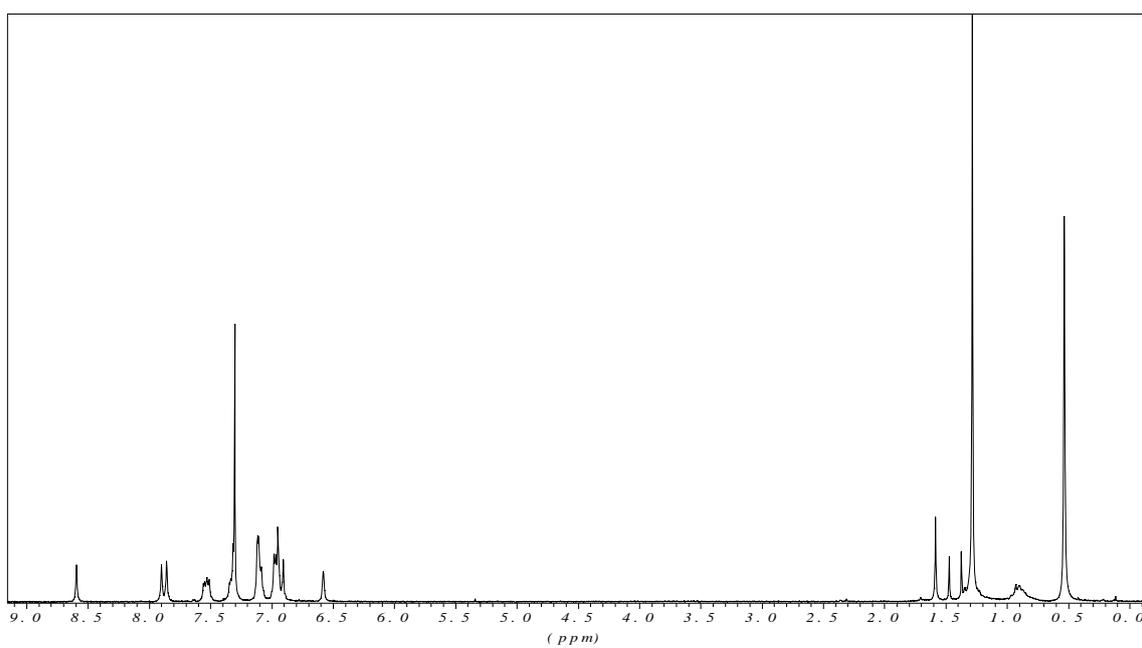
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **38d** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **38e**

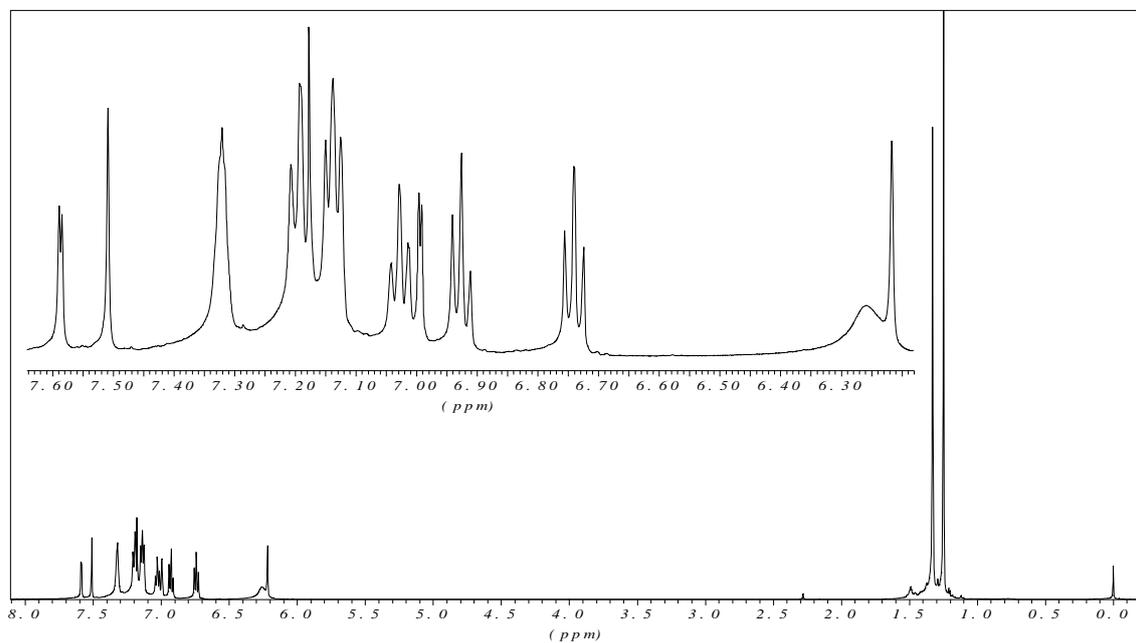
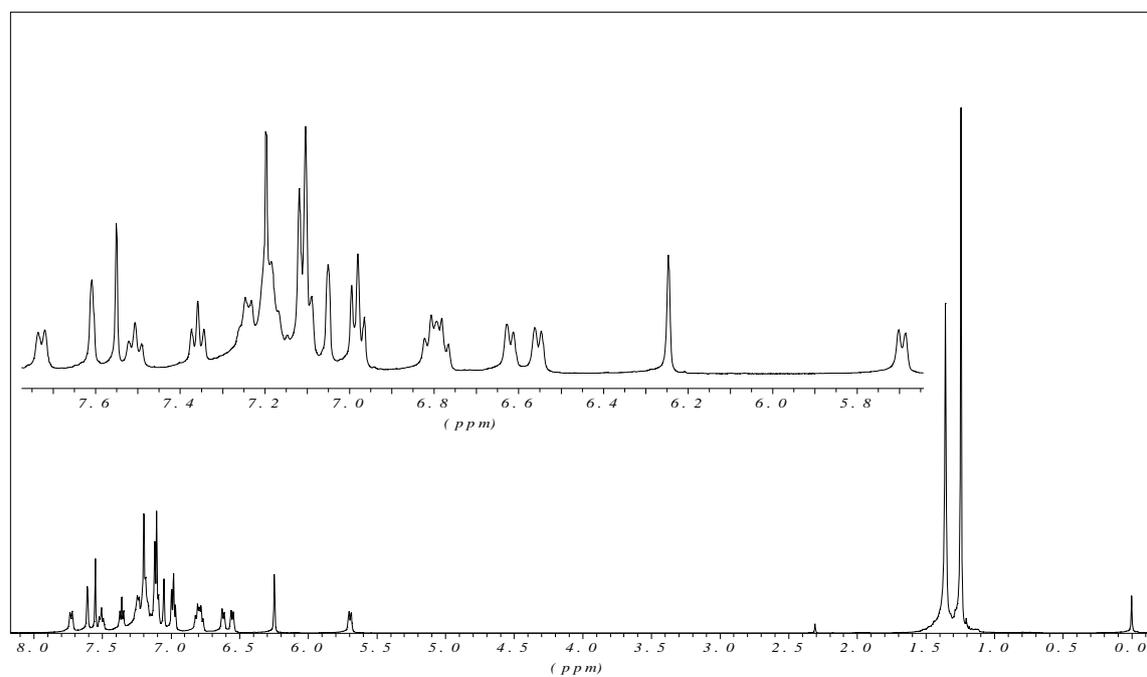
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **38h** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **38i**

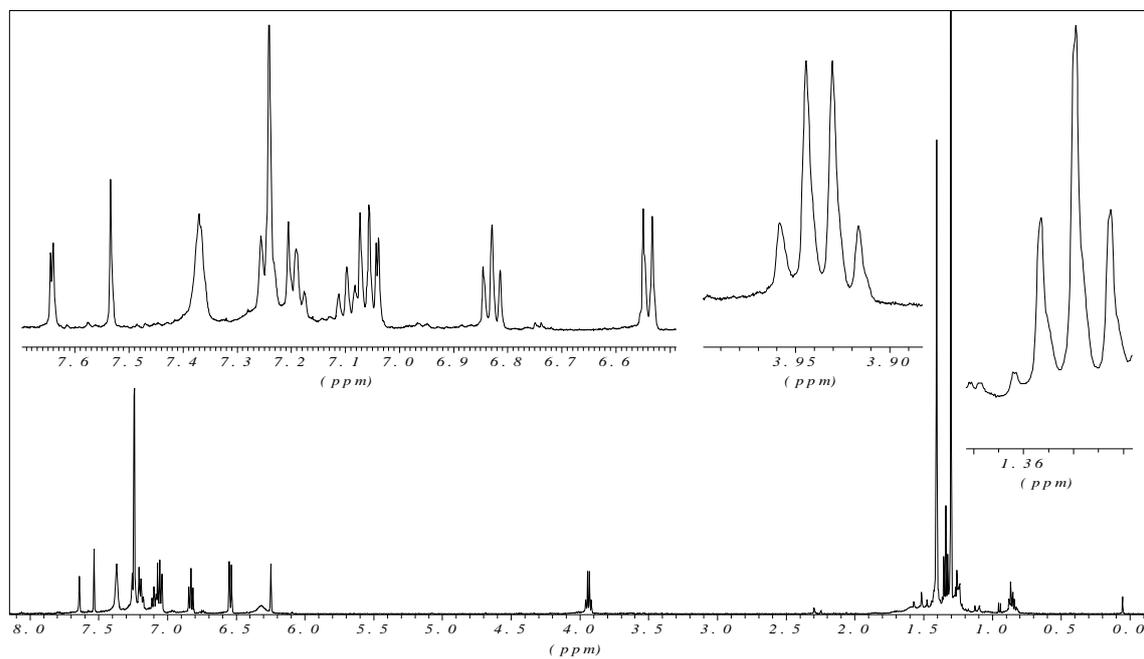
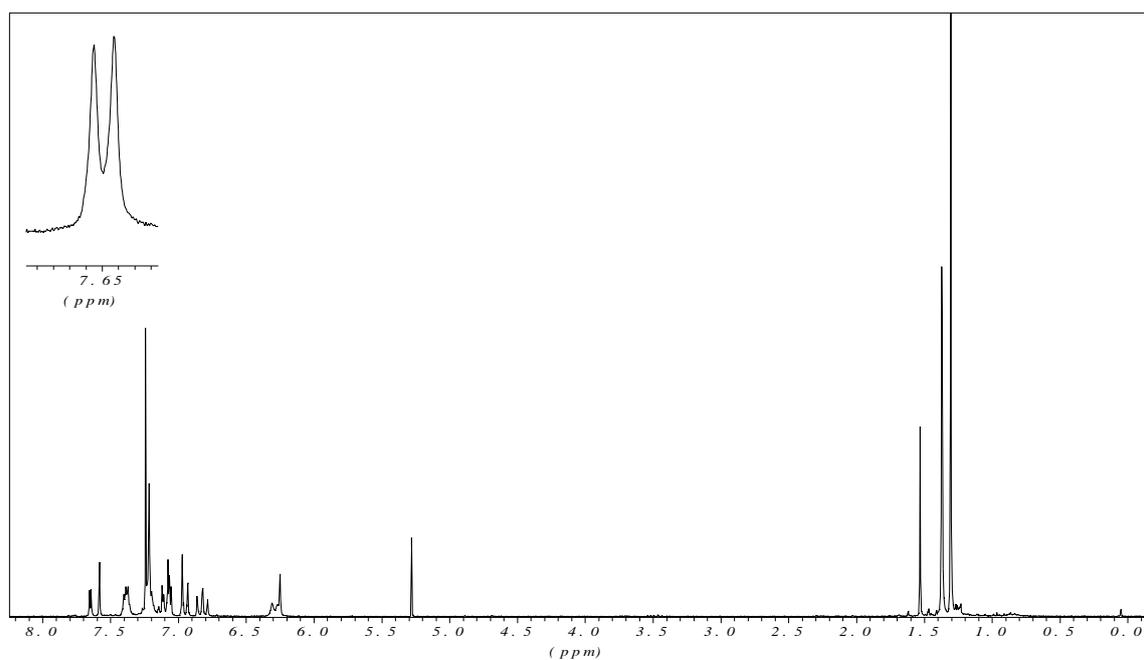
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **(R)-40**

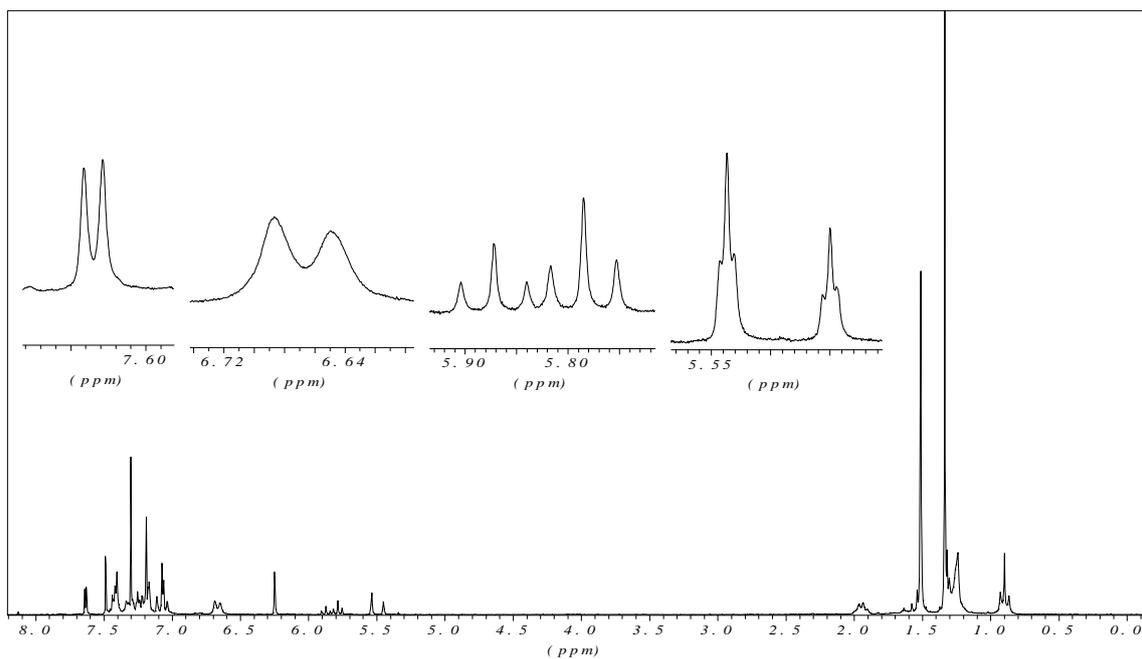
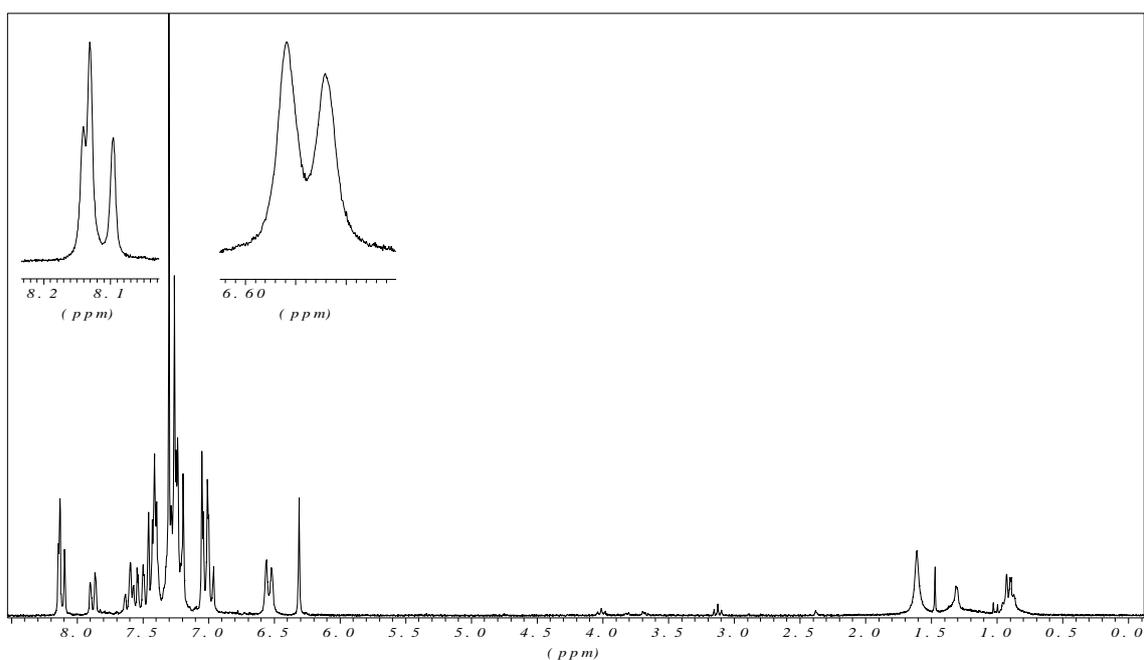


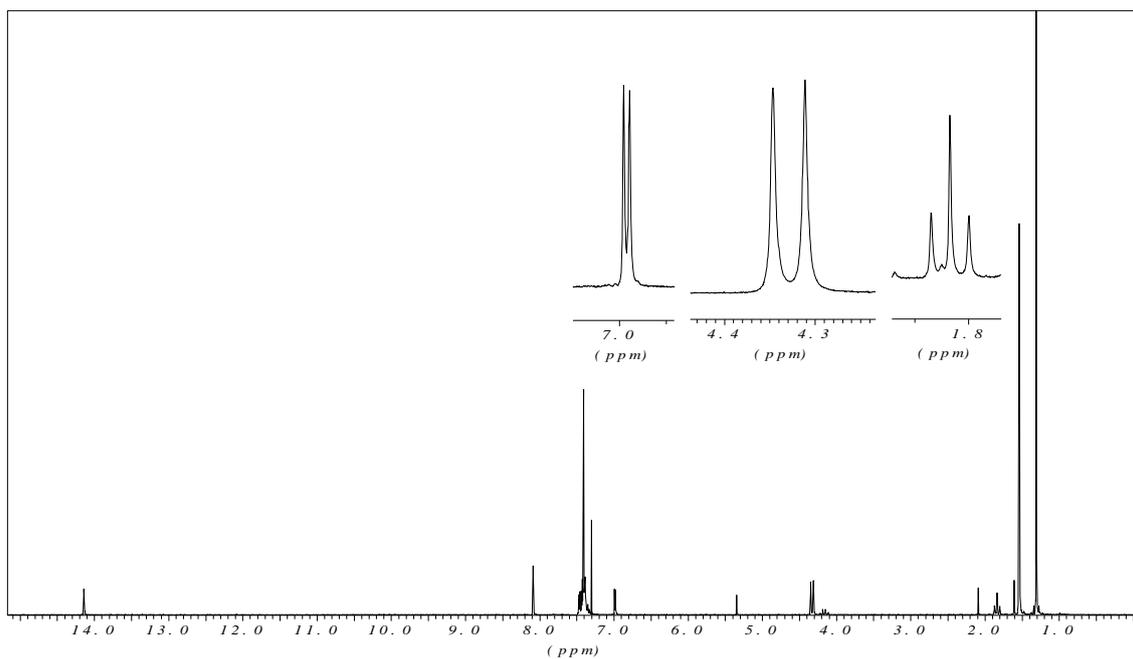
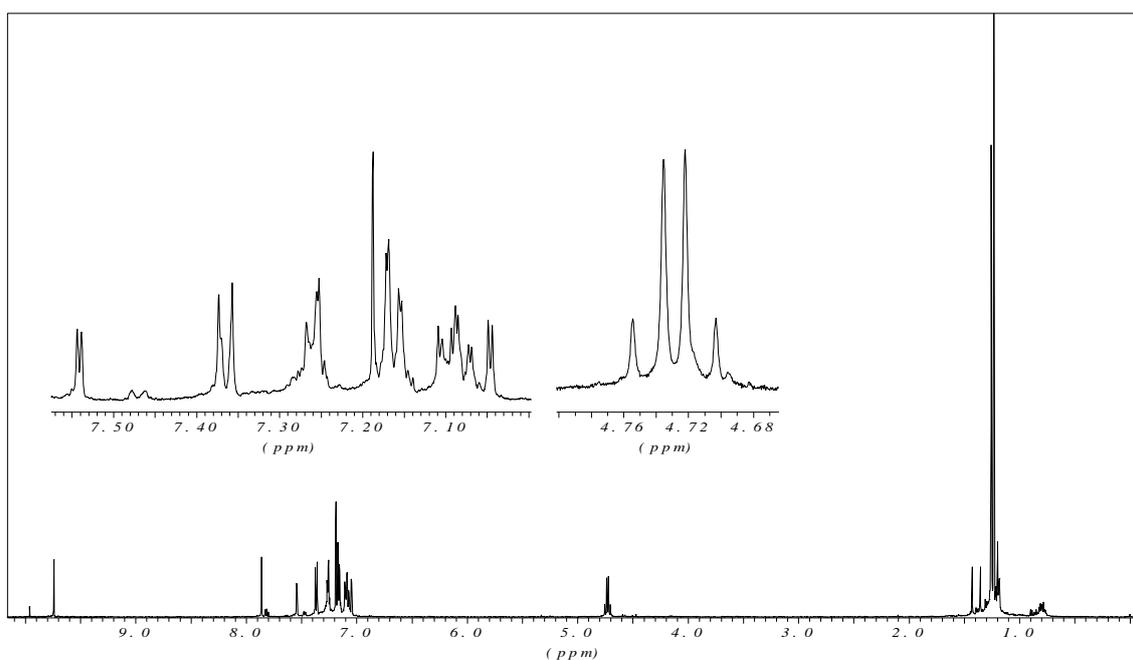
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **41**

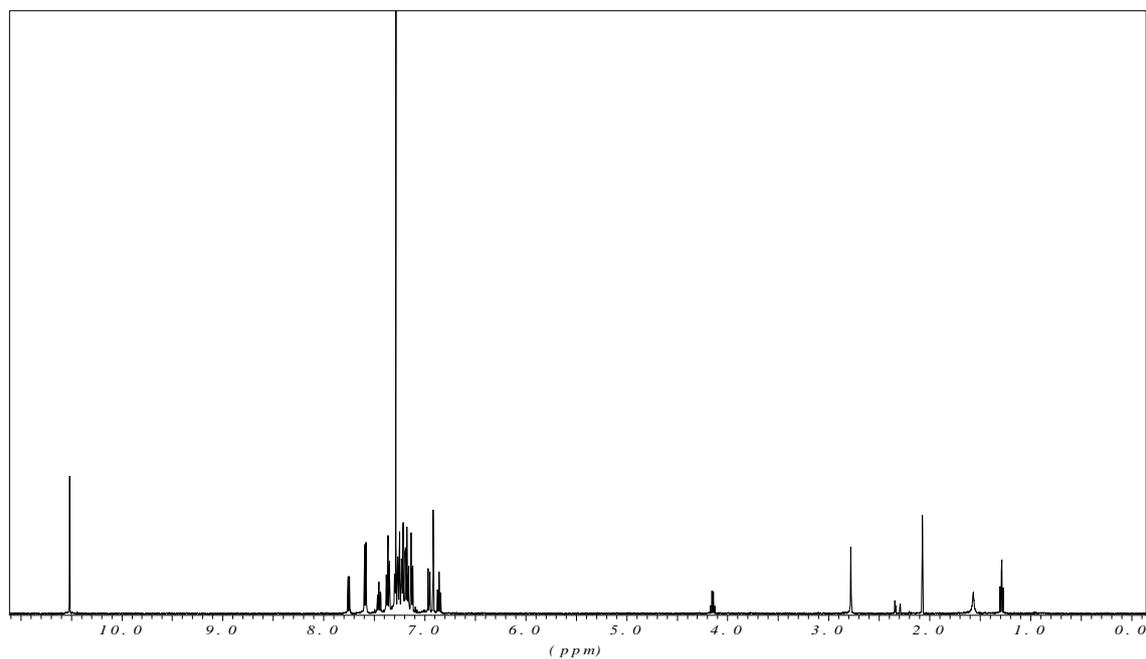
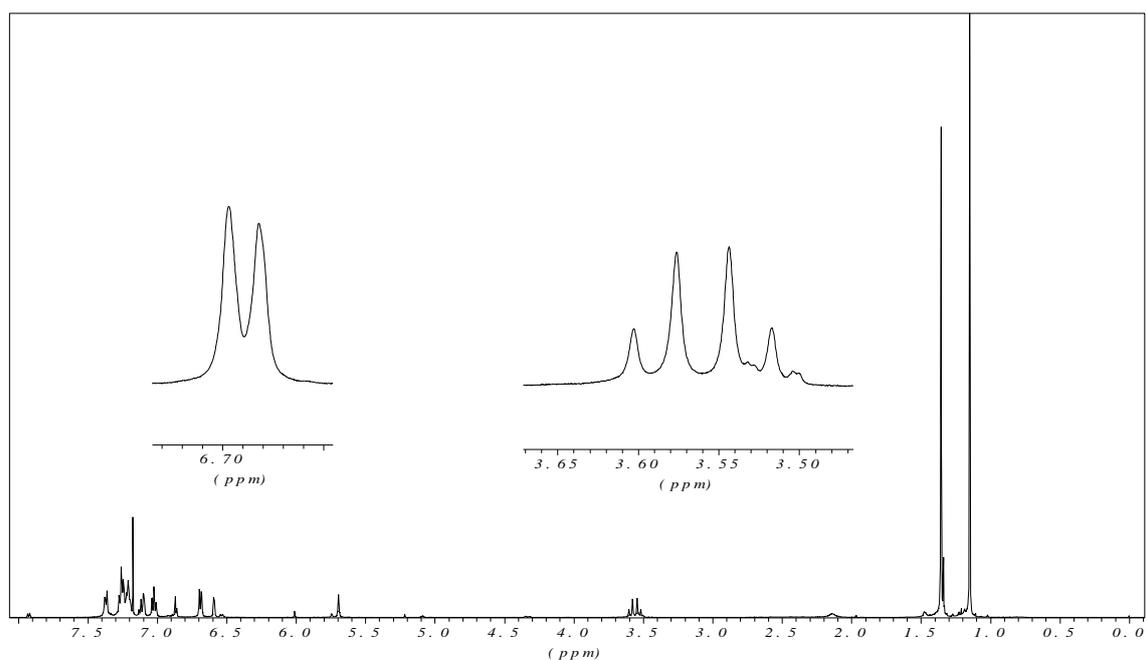


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz, 298 K): **42a** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz, 223 K): **42a**

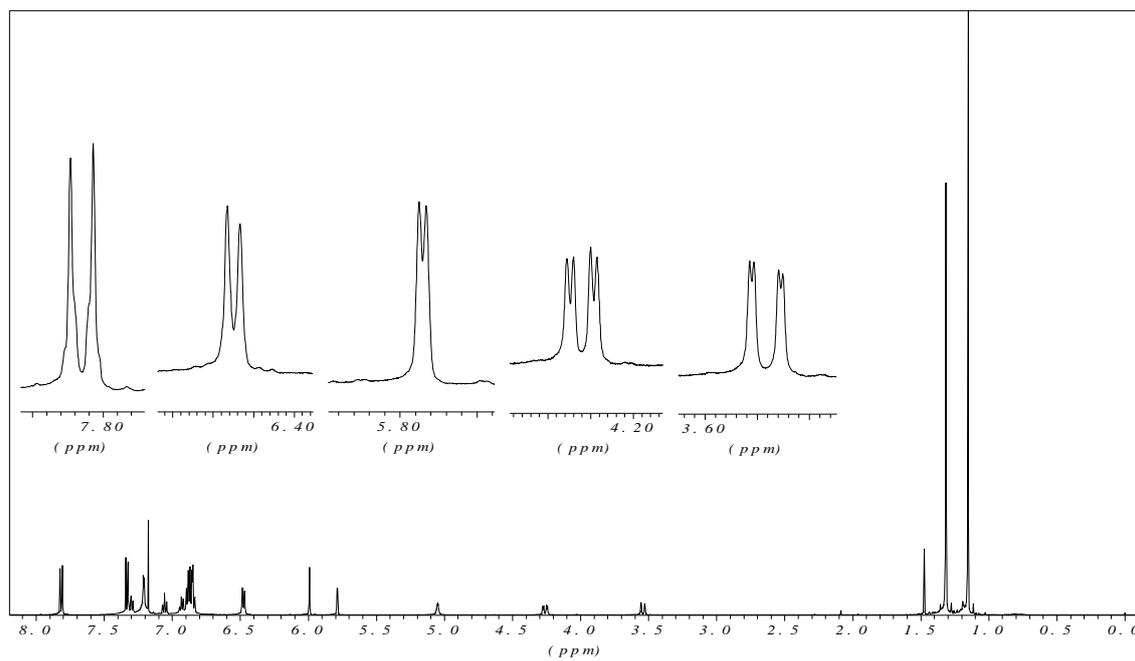
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **42b** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **42c**

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **42d** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **42e**

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 200 MHz): **45** ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **46**

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **(R)-49** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **53**

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , TMS, 500 MHz): **54**



VIII. Daten zur Röntgenstrukturanalyse

Die Daten von Verbindung **38c** sind bereits in Lit.⁸⁹ veröffentlicht.

Crystal data and structure refinement for **42c**.

Empirical formula	C ₄₁ H ₄₁ BClNO ₂	
Formula weight	626.01	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 18.334(4) Å	α = 90°.
	b = 10.825(2) Å	β = 110.59(3)°.
	c = 18.990(4) Å	γ = 90°.
Volume	3528.3(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.178 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.144 mm ⁻¹	
F(000)	1328	
Crystal size	0.33 x 0.25 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.92 to 26.07°.	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	39602	
Independent reflections	13815 [R(int) = 0.1128]	
Completeness to theta = 26.07°	98.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13815 / 1 / 841	
Goodness-of-fit on F ²	0.645	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0742	
R indices (all data)	R1 = 0.1479, wR2 = 0.0853	
Absolute structure parameter	-0.06(6)	
Largest diff. peak and hole	0.166 and -0.141 e.Å ⁻³	

Bond lengths [\AA] for **42c**

Cl(1)-C(21)	1.741(5)	C(11)-H(113)	0.9600
Cl(2)-C(62)	1.735(4)	C(12)-H(121)	0.9600
O(1)-C(5)	1.370(4)	C(12)-H(122)	0.9600
O(1)-B(1)	1.489(5)	C(12)-H(123)	0.9600
O(2)-C(1)	1.426(4)	C(13)-H(131)	0.9600
O(2)-B(1)	1.446(5)	C(13)-H(132)	0.9600
O(3)-C(42)	1.417(4)	C(13)-H(133)	0.9600
O(3)-B(2)	1.431(5)	C(14)-C(16)	1.457(6)
O(4)-C(46)	1.353(4)	C(14)-C(17)	1.491(6)
O(4)-B(2)	1.501(5)	C(14)-C(15)	1.546(6)
N(1)-C(3)	1.302(4)	C(15)-H(151)	0.9600
N(1)-C(2)	1.504(4)	C(15)-H(152)	0.9600
N(1)-B(1)	1.598(5)	C(15)-H(153)	0.9600
N(2)-C(44)	1.312(4)	C(16)-H(161)	0.9600
N(2)-C(43)	1.488(4)	C(16)-H(162)	0.9600
N(2)-B(2)	1.615(5)	C(16)-H(163)	0.9600
C(1)-C(24)	1.524(5)	C(17)-H(171)	0.9600
C(1)-C(2)	1.592(5)	C(17)-H(172)	0.9600
C(1)-H(1)	0.9800	C(17)-H(173)	0.9600
C(2)-C(30)	1.510(5)	C(18)-C(19)	1.377(5)
C(2)-C(36)	1.519(5)	C(18)-C(23)	1.414(6)
C(3)-C(4)	1.442(5)	C(18)-B(1)	1.605(6)
C(3)-H(3)	0.9300	C(19)-C(20)	1.399(6)
C(4)-C(5)	1.390(5)	C(19)-H(19)	0.9300
C(4)-C(9)	1.416(5)	C(20)-C(21)	1.356(6)
C(5)-C(6)	1.385(5)	C(20)-H(20)	0.9300
C(6)-C(7)	1.400(5)	C(21)-C(22)	1.368(6)
C(6)-C(10)	1.540(5)	C(22)-C(23)	1.374(6)
C(7)-C(8)	1.407(5)	C(22)-H(22)	0.9300
C(7)-H(7)	0.9300	C(23)-H(23)	0.9300
C(8)-C(9)	1.369(5)	C(24)-C(29)	1.368(5)
C(8)-C(14)	1.515(5)	C(24)-C(25)	1.384(5)
C(9)-H(9)	0.9300	C(25)-C(26)	1.393(6)
C(10)-C(13)	1.524(5)	C(25)-H(25)	0.9300
C(10)-C(12)	1.547(5)	C(26)-C(27)	1.376(6)
C(10)-C(11)	1.547(5)	C(26)-H(26)	0.9300
C(11)-H(111)	0.9600	C(27)-C(28)	1.364(6)
C(11)-H(112)	0.9600	C(27)-H(27)	0.9300

C(28)-C(29)	1.399(6)	C(49)-C(50)	1.382(4)
C(28)-H(28)	0.9300	C(49)-C(55)	1.524(4)
C(29)-H(29)	0.9300	C(50)-H(50)	0.9300
C(30)-C(35)	1.373(5)	C(51)-C(52)	1.522(5)
C(30)-C(31)	1.394(5)	C(51)-C(53)	1.540(4)
C(31)-C(32)	1.380(5)	C(51)-C(54)	1.546(5)
C(31)-H(31)	0.9300	C(52)-H(521)	0.9600
C(32)-C(33)	1.390(6)	C(52)-H(522)	0.9600
C(32)-H(32)	0.9300	C(52)-H(523)	0.9600
C(33)-C(34)	1.373(6)	C(53)-H(531)	0.9600
C(33)-H(33)	0.9300	C(53)-H(532)	0.9600
C(34)-C(35)	1.379(5)	C(53)-H(533)	0.9600
C(34)-H(34)	0.9300	C(54)-H(541)	0.9600
C(35)-H(35)	0.9300	C(54)-H(542)	0.9600
C(36)-C(37)	1.372(5)	C(54)-H(543)	0.9600
C(36)-C(41)	1.392(5)	C(55)-C(58)	1.503(5)
C(37)-C(38)	1.389(5)	C(55)-C(56)	1.538(5)
C(37)-H(37)	0.9300	C(55)-C(57)	1.535(5)
C(38)-C(39)	1.376(5)	C(56)-H(561)	0.9600
C(38)-H(38)	0.9300	C(56)-H(562)	0.9600
C(39)-C(40)	1.360(5)	C(56)-H(563)	0.9600
C(39)-H(39)	0.9300	C(57)-H(571)	0.9600
C(40)-C(41)	1.379(5)	C(57)-H(572)	0.9600
C(40)-H(40)	0.9300	C(57)-H(573)	0.9600
C(41)-H(41)	0.9300	C(58)-H(581)	0.9600
C(42)-C(65)	1.508(5)	C(58)-H(582)	0.9600
C(42)-C(43)	1.590(5)	C(58)-H(583)	0.9600
C(42)-H(42)	0.9800	C(59)-C(64)	1.394(5)
C(43)-C(71)	1.529(4)	C(59)-C(60)	1.407(5)
C(43)-C(77)	1.560(5)	C(59)-B(2)	1.592(6)
C(44)-C(45)	1.445(4)	C(60)-C(61)	1.383(6)
C(44)-H(44)	0.9300	C(60)-H(60)	0.9300
C(45)-C(46)	1.397(4)	C(61)-C(62)	1.385(6)
C(45)-C(50)	1.427(4)	C(61)-H(61)	0.9300
C(46)-C(47)	1.422(4)	C(62)-C(63)	1.352(5)
C(47)-C(48)	1.394(4)	C(63)-C(64)	1.381(5)
C(47)-C(51)	1.533(5)	C(63)-H(63)	0.9300
C(48)-C(49)	1.398(4)	C(64)-H(64)	0.9300
C(48)-H(48)	0.9300	C(65)-C(66)	1.371(5)

C(65)-C(70)	1.376(5)	C(74)-C(75)	1.384(5)
C(66)-C(67)	1.385(6)	C(74)-H(74)	0.9300
C(66)-H(66)	0.9300	C(75)-C(76)	1.376(5)
C(67)-C(68)	1.376(7)	C(75)-H(75)	0.9300
C(67)-H(67)	0.9300	C(76)-H(76)	0.9300
C(68)-C(69)	1.357(6)	C(77)-C(82)	1.357(4)
C(68)-H(68)	0.9300	C(77)-C(78)	1.398(5)
C(69)-C(70)	1.399(6)	C(78)-C(79)	1.396(5)
C(69)-H(69)	0.9300	C(78)-H(78)	0.9300
C(70)-H(70)	0.9300	C(79)-C(80)	1.336(6)
C(71)-C(76)	1.371(5)	C(79)-H(79)	0.9300
C(71)-C(72)	1.402(4)	C(80)-C(81)	1.377(5)
C(72)-C(73)	1.361(5)	C(80)-H(80)	0.9300
C(72)-H(72)	0.9300	C(81)-C(82)	1.391(5)
C(73)-C(74)	1.365(5)	C(81)-H(81)	0.9300
C(73)-H(73)	0.9300	C(82)-H(82)	0.9300

Bond angles [°] for **42c**

C(5)-O(1)-B(1)	121.5(3)	C(9)-C(8)-C(7)	115.9(4)
C(1)-O(2)-B(1)	109.6(3)	C(9)-C(8)-C(14)	124.2(4)
C(42)-O(3)-B(2)	112.0(3)	C(7)-C(8)-C(14)	119.9(4)
C(46)-O(4)-B(2)	121.1(3)	C(8)-C(9)-C(4)	121.4(4)
C(3)-N(1)-C(2)	126.1(3)	C(8)-C(9)-H(9)	119.3
C(3)-N(1)-B(1)	121.4(3)	C(4)-C(9)-H(9)	119.3
C(2)-N(1)-B(1)	109.4(3)	C(13)-C(10)-C(12)	108.1(3)
C(44)-N(2)-C(43)	125.9(3)	C(13)-C(10)-C(6)	113.1(4)
C(44)-N(2)-B(2)	121.6(3)	C(12)-C(10)-C(6)	109.8(3)
C(43)-N(2)-B(2)	110.2(3)	C(13)-C(10)-C(11)	105.9(3)
O(2)-C(1)-C(24)	110.2(3)	C(12)-C(10)-C(11)	110.6(4)
O(2)-C(1)-C(2)	103.6(3)	C(6)-C(10)-C(11)	109.2(3)
C(24)-C(1)-C(2)	118.8(3)	C(10)-C(11)-H(111)	109.5
O(2)-C(1)-H(1)	107.9	C(10)-C(11)-H(112)	109.5
C(24)-C(1)-H(1)	107.9	H(111)-C(11)-H(112)	109.5
C(2)-C(1)-H(1)	107.9	C(10)-C(11)-H(113)	109.5
N(1)-C(2)-C(30)	110.1(3)	H(111)-C(11)-H(113)	109.5
N(1)-C(2)-C(36)	109.7(3)	H(112)-C(11)-H(113)	109.5
C(30)-C(2)-C(36)	112.3(3)	C(10)-C(12)-H(121)	109.5
N(1)-C(2)-C(1)	93.7(3)	C(10)-C(12)-H(122)	109.5
C(30)-C(2)-C(1)	113.2(3)	H(121)-C(12)-H(122)	109.5
C(36)-C(2)-C(1)	116.3(3)	C(10)-C(12)-H(123)	109.5
N(1)-C(3)-C(4)	120.2(4)	H(121)-C(12)-H(123)	109.5
N(1)-C(3)-H(3)	119.9	H(122)-C(12)-H(123)	109.5
C(4)-C(3)-H(3)	119.9	C(10)-C(13)-H(131)	109.5
C(5)-C(4)-C(9)	119.6(4)	C(10)-C(13)-H(132)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	119.3(4)	H(131)-C(13)-H(132)	109.5
C(9)-C(4)-C(3)	120.1(4)	C(10)-C(13)-H(133)	109.5
O(1)-C(5)-C(6)	119.5(4)	H(131)-C(13)-H(133)	109.5
O(1)-C(5)-C(4)	118.5(3)	H(132)-C(13)-H(133)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	122.0(4)	C(16)-C(14)-C(17)	111.0(5)
C(5)-C(6)-C(7)	115.3(4)	C(16)-C(14)-C(8)	114.2(4)
C(5)-C(6)-C(10)	123.9(4)	C(17)-C(14)-C(8)	112.3(4)
C(7)-C(6)-C(10)	120.7(4)	C(16)-C(14)-C(15)	106.6(5)
C(6)-C(7)-C(8)	125.8(4)	C(17)-C(14)-C(15)	104.0(4)
C(6)-C(7)-H(7)	117.1	C(8)-C(14)-C(15)	107.9(4)
C(8)-C(7)-H(7)	117.1	C(14)-C(15)-H(151)	109.5

C(14)-C(15)-H(152)	109.5	C(24)-C(25)-H(25)	119.0
H(151)-C(15)-H(152)	109.5	C(26)-C(25)-H(25)	119.0
C(14)-C(15)-H(153)	109.5	C(27)-C(26)-C(25)	118.7(5)
H(151)-C(15)-H(153)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	120.7
H(152)-C(15)-H(153)	109.5	C(25)-C(26)-H(26)	120.7
C(14)-C(16)-H(161)	109.5	C(28)-C(27)-C(26)	120.7(6)
C(14)-C(16)-H(162)	109.5	C(28)-C(27)-H(27)	119.6
H(161)-C(16)-H(162)	109.5	C(26)-C(27)-H(27)	119.6
C(14)-C(16)-H(163)	109.5	C(27)-C(28)-C(29)	119.5(5)
H(161)-C(16)-H(163)	109.5	C(27)-C(28)-H(28)	120.3
H(162)-C(16)-H(163)	109.5	C(29)-C(28)-H(28)	120.3
C(14)-C(17)-H(171)	109.5	C(24)-C(29)-C(28)	121.5(5)
C(14)-C(17)-H(172)	109.5	C(24)-C(29)-H(29)	119.2
H(171)-C(17)-H(172)	109.5	C(28)-C(29)-H(29)	119.2
C(14)-C(17)-H(173)	109.5	C(35)-C(30)-C(31)	116.3(4)
H(171)-C(17)-H(173)	109.5	C(35)-C(30)-C(2)	123.4(4)
H(172)-C(17)-H(173)	109.5	C(31)-C(30)-C(2)	120.3(4)
C(19)-C(18)-C(23)	113.6(4)	C(32)-C(31)-C(30)	123.1(4)
C(19)-C(18)-B(1)	122.3(4)	C(32)-C(31)-H(31)	118.4
C(23)-C(18)-B(1)	124.0(4)	C(30)-C(31)-H(31)	118.4
C(18)-C(19)-C(20)	122.6(5)	C(31)-C(32)-C(33)	118.0(5)
C(18)-C(19)-H(19)	118.7	C(31)-C(32)-H(32)	121.0
C(20)-C(19)-H(19)	118.7	C(33)-C(32)-H(32)	121.0
C(21)-C(20)-C(19)	120.3(5)	C(34)-C(33)-C(32)	120.5(5)
C(21)-C(20)-H(20)	119.9	C(34)-C(33)-H(33)	119.8
C(19)-C(20)-H(20)	119.9	C(32)-C(33)-H(33)	119.8
C(20)-C(21)-C(22)	120.7(5)	C(33)-C(34)-C(35)	119.6(5)
C(20)-C(21)-Cl(1)	121.2(5)	C(33)-C(34)-H(34)	120.2
C(22)-C(21)-Cl(1)	118.0(5)	C(35)-C(34)-H(34)	120.2
C(21)-C(22)-C(23)	117.6(5)	C(30)-C(35)-C(34)	122.5(4)
C(21)-C(22)-H(22)	121.2	C(30)-C(35)-H(35)	118.7
C(23)-C(22)-H(22)	121.2	C(34)-C(35)-H(35)	118.7
C(22)-C(23)-C(18)	125.1(5)	C(37)-C(36)-C(41)	116.7(4)
C(22)-C(23)-H(23)	117.4	C(37)-C(36)-C(2)	120.8(4)
C(18)-C(23)-H(23)	117.4	C(41)-C(36)-C(2)	122.4(4)
C(29)-C(24)-C(25)	117.7(5)	C(36)-C(37)-C(38)	122.2(4)
C(29)-C(24)-C(1)	123.0(4)	C(36)-C(37)-H(37)	118.9
C(25)-C(24)-C(1)	119.2(4)	C(38)-C(37)-H(37)	118.9
C(24)-C(25)-C(26)	121.9(5)	C(39)-C(38)-C(37)	120.5(4)

C(39)-C(38)-H(38)	119.8	C(50)-C(49)-C(55)	121.8(3)
C(37)-C(38)-H(38)	119.8	C(48)-C(49)-C(55)	121.6(3)
C(40)-C(39)-C(38)	117.5(4)	C(49)-C(50)-C(45)	120.2(3)
C(40)-C(39)-H(39)	121.2	C(49)-C(50)-H(50)	119.9
C(38)-C(39)-H(39)	121.2	C(45)-C(50)-H(50)	119.9
C(39)-C(40)-C(41)	122.5(5)	C(52)-C(51)-C(47)	110.9(3)
C(39)-C(40)-H(40)	118.8	C(52)-C(51)-C(53)	107.3(3)
C(41)-C(40)-H(40)	118.8	C(47)-C(51)-C(53)	112.2(3)
C(40)-C(41)-C(36)	120.6(4)	C(52)-C(51)-C(54)	109.5(3)
C(40)-C(41)-H(41)	119.7	C(47)-C(51)-C(54)	110.0(3)
C(36)-C(41)-H(41)	119.7	C(53)-C(51)-C(54)	106.8(3)
O(3)-C(42)-C(65)	111.4(3)	C(51)-C(52)-H(521)	109.5
O(3)-C(42)-C(43)	104.1(3)	C(51)-C(52)-H(522)	109.5
C(65)-C(42)-C(43)	119.6(3)	H(521)-C(52)-H(522)	109.5
O(3)-C(42)-H(42)	107.1	C(51)-C(52)-H(523)	109.5
C(65)-C(42)-H(42)	107.1	H(521)-C(52)-H(523)	109.5
C(43)-C(42)-H(42)	107.1	H(522)-C(52)-H(523)	109.5
N(2)-C(43)-C(71)	108.5(3)	C(51)-C(53)-H(531)	109.5
N(2)-C(43)-C(77)	111.7(3)	C(51)-C(53)-H(532)	109.5
C(71)-C(43)-C(77)	111.9(3)	H(531)-C(53)-H(532)	109.5
N(2)-C(43)-C(42)	94.9(3)	C(51)-C(53)-H(533)	109.5
C(71)-C(43)-C(42)	114.7(3)	H(531)-C(53)-H(533)	109.5
C(77)-C(43)-C(42)	113.9(3)	H(532)-C(53)-H(533)	109.5
N(2)-C(44)-C(45)	120.0(3)	C(51)-C(54)-H(541)	109.5
N(2)-C(44)-H(44)	120.0	C(51)-C(54)-H(542)	109.5
C(45)-C(44)-H(44)	120.0	H(541)-C(54)-H(542)	109.5
C(46)-C(45)-C(50)	121.1(3)	C(51)-C(54)-H(543)	109.5
C(46)-C(45)-C(44)	118.2(3)	H(541)-C(54)-H(543)	109.5
C(50)-C(45)-C(44)	120.0(3)	H(542)-C(54)-H(543)	109.5
O(4)-C(46)-C(45)	120.1(3)	C(58)-C(55)-C(49)	110.2(3)
O(4)-C(46)-C(47)	119.9(3)	C(58)-C(55)-C(56)	109.4(3)
C(45)-C(46)-C(47)	120.0(3)	C(49)-C(55)-C(56)	110.0(3)
C(48)-C(47)-C(46)	115.7(3)	C(58)-C(55)-C(57)	108.1(3)
C(48)-C(47)-C(51)	122.7(3)	C(49)-C(55)-C(57)	112.8(3)
C(46)-C(47)-C(51)	121.5(3)	C(56)-C(55)-C(57)	106.1(3)
C(47)-C(48)-C(49)	126.3(3)	C(55)-C(56)-H(561)	109.5
C(47)-C(48)-H(48)	116.9	C(55)-C(56)-H(562)	109.5
C(49)-C(48)-H(48)	116.9	H(561)-C(56)-H(562)	109.5
C(50)-C(49)-C(48)	116.6(3)	C(55)-C(56)-H(563)	109.5

H(561)-C(56)-H(563)	109.5	C(68)-C(67)-H(67)	119.7
H(562)-C(56)-H(563)	109.5	C(66)-C(67)-H(67)	119.7
C(55)-C(57)-H(571)	109.5	C(69)-C(68)-C(67)	119.2(5)
C(55)-C(57)-H(572)	109.5	C(69)-C(68)-H(68)	120.4
H(571)-C(57)-H(572)	109.5	C(67)-C(68)-H(68)	120.4
C(55)-C(57)-H(573)	109.5	C(68)-C(69)-C(70)	120.2(5)
H(571)-C(57)-H(573)	109.5	C(68)-C(69)-H(69)	119.9
H(572)-C(57)-H(573)	109.5	C(70)-C(69)-H(69)	119.9
C(55)-C(58)-H(581)	109.5	C(65)-C(70)-C(69)	120.9(5)
C(55)-C(58)-H(582)	109.5	C(65)-C(70)-H(70)	119.5
H(581)-C(58)-H(582)	109.5	C(69)-C(70)-H(70)	119.5
C(55)-C(58)-H(583)	109.5	C(76)-C(71)-C(72)	116.4(4)
H(581)-C(58)-H(583)	109.5	C(76)-C(71)-C(43)	122.3(3)
H(582)-C(58)-H(583)	109.5	C(72)-C(71)-C(43)	121.3(3)
C(64)-C(59)-C(60)	112.4(4)	C(73)-C(72)-C(71)	121.5(4)
C(64)-C(59)-B(2)	125.8(4)	C(73)-C(72)-H(72)	119.3
C(60)-C(59)-B(2)	121.7(4)	C(71)-C(72)-H(72)	119.3
C(61)-C(60)-C(59)	124.3(4)	C(72)-C(73)-C(74)	120.9(4)
C(61)-C(60)-H(60)	117.8	C(72)-C(73)-H(73)	119.5
C(59)-C(60)-H(60)	117.8	C(74)-C(73)-H(73)	119.5
C(62)-C(61)-C(60)	118.9(4)	C(73)-C(74)-C(75)	119.2(4)
C(62)-C(61)-H(61)	120.5	C(73)-C(74)-H(74)	120.4
C(60)-C(61)-H(61)	120.5	C(75)-C(74)-H(74)	120.4
C(63)-C(62)-C(61)	119.6(4)	C(76)-C(75)-C(74)	119.3(4)
C(63)-C(62)-Cl(2)	120.2(4)	C(76)-C(75)-H(75)	120.4
C(61)-C(62)-Cl(2)	120.1(4)	C(74)-C(75)-H(75)	120.4
C(62)-C(63)-C(64)	119.7(4)	C(71)-C(76)-C(75)	122.7(4)
C(62)-C(63)-H(63)	120.1	C(71)-C(76)-H(76)	118.7
C(64)-C(63)-H(63)	120.1	C(75)-C(76)-H(76)	118.7
C(63)-C(64)-C(59)	124.8(4)	C(82)-C(77)-C(78)	118.2(4)
C(63)-C(64)-H(64)	117.6	C(82)-C(77)-C(43)	122.0(3)
C(59)-C(64)-H(64)	117.6	C(78)-C(77)-C(43)	119.8(4)
C(66)-C(65)-C(70)	118.1(4)	C(79)-C(78)-C(77)	119.6(4)
C(66)-C(65)-C(42)	121.3(4)	C(79)-C(78)-H(78)	120.2
C(70)-C(65)-C(42)	120.5(4)	C(77)-C(78)-H(78)	120.2
C(65)-C(66)-C(67)	121.0(5)	C(80)-C(79)-C(78)	121.4(5)
C(65)-C(66)-H(66)	119.5	C(80)-C(79)-H(79)	119.3
C(67)-C(66)-H(66)	119.5	C(78)-C(79)-H(79)	119.3
C(68)-C(67)-C(66)	120.5(5)	C(79)-C(80)-C(81)	119.3(5)

C(79)-C(80)-H(80)	120.3	O(1)-B(1)-N(1)	104.8(3)
C(81)-C(80)-H(80)	120.3	O(2)-B(1)-C(18)	113.7(4)
C(80)-C(81)-C(82)	120.1(5)	O(1)-B(1)-C(18)	110.1(4)
C(80)-C(81)-H(81)	119.9	N(1)-B(1)-C(18)	115.5(4)
C(82)-C(81)-H(81)	119.9	O(3)-B(2)-O(4)	113.9(4)
C(77)-C(82)-C(81)	121.2(4)	O(3)-B(2)-C(59)	112.8(3)
C(77)-C(82)-H(82)	119.4	O(4)-B(2)-C(59)	111.4(3)
C(81)-C(82)-H(82)	119.4	O(3)-B(2)-N(2)	98.8(3)
O(2)-B(1)-O(1)	112.2(4)	O(4)-B(2)-N(2)	103.4(3)
O(2)-B(1)-N(1)	99.9(3)	C(59)-B(2)-N(2)	115.7(3)

Torsion angles [°] for **42c**

B(1)-O(2)-C(1)-C(24)	171.5(3)	C(5)-C(6)-C(10)-C(12)	-60.9(5)
B(1)-O(2)-C(1)-C(2)	43.4(4)	C(7)-C(6)-C(10)-C(12)	119.1(4)
C(3)-N(1)-C(2)-C(30)	119.9(4)	C(5)-C(6)-C(10)-C(11)	60.6(5)
B(1)-N(1)-C(2)-C(30)	-80.0(4)	C(7)-C(6)-C(10)-C(11)	-119.4(4)
C(3)-N(1)-C(2)-C(36)	-4.1(5)	C(9)-C(8)-C(14)-C(16)	-1.8(8)
B(1)-N(1)-C(2)-C(36)	155.9(3)	C(7)-C(8)-C(14)-C(16)	179.4(5)
C(3)-N(1)-C(2)-C(1)	-123.7(4)	C(9)-C(8)-C(14)-C(17)	-129.3(5)
B(1)-N(1)-C(2)-C(1)	36.3(4)	C(7)-C(8)-C(14)-C(17)	51.8(6)
O(2)-C(1)-C(2)-N(1)	-47.1(3)	C(9)-C(8)-C(14)-C(15)	116.6(5)
C(24)-C(1)-C(2)-N(1)	-169.6(4)	C(7)-C(8)-C(14)-C(15)	-62.2(5)
O(2)-C(1)-C(2)-C(30)	66.7(4)	C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	1.0(7)
C(24)-C(1)-C(2)-C(30)	-55.9(5)	B(1)-C(18)-C(19)-C(20)	177.4(4)
O(2)-C(1)-C(2)-C(36)	-161.2(3)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.3(8)
C(24)-C(1)-C(2)-C(36)	76.3(5)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-1.1(9)
C(2)-N(1)-C(3)-C(4)	155.3(3)	C(19)-C(20)-C(21)-Cl(1)	178.8(4)
B(1)-N(1)-C(3)-C(4)	-2.5(6)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.7(9)
N(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-19.6(6)	Cl(1)-C(21)-C(22)-C(23)	-178.2(4)
N(1)-C(3)-C(4)-C(9)	171.7(4)	C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	-1.0(8)
B(1)-O(1)-C(5)-C(6)	-154.7(4)	C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	-0.3(7)
B(1)-O(1)-C(5)-C(4)	25.3(5)	B(1)-C(18)-C(23)-C(22)	-176.7(5)
C(9)-C(4)-C(5)-O(1)	177.5(3)	O(2)-C(1)-C(24)-C(29)	-8.9(6)
C(3)-C(4)-C(5)-O(1)	8.7(5)	C(2)-C(1)-C(24)-C(29)	110.4(5)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.5(6)	O(2)-C(1)-C(24)-C(25)	166.5(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-171.3(3)	C(2)-C(1)-C(24)-C(25)	-74.3(5)
O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-179.7(3)	C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	0.1(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.3(5)	C(1)-C(24)-C(25)-C(26)	-175.4(4)
O(1)-C(5)-C(6)-C(10)	0.3(5)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.3(8)
C(4)-C(5)-C(6)-C(10)	-179.7(4)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-1.4(8)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	1.2(6)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.0(9)
C(10)-C(6)-C(7)-C(8)	-178.8(4)	C(25)-C(24)-C(29)-C(28)	-1.6(7)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.4(6)	C(1)-C(24)-C(29)-C(28)	173.8(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(14)	178.5(4)	C(27)-C(28)-C(29)-C(24)	1.5(8)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-1.9(6)	N(1)-C(2)-C(30)-C(35)	-13.5(5)
C(14)-C(8)-C(9)-C(4)	179.2(4)	C(36)-C(2)-C(30)-C(35)	109.0(4)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	3.4(6)	C(1)-C(2)-C(30)-C(35)	-116.9(4)
C(3)-C(4)-C(9)-C(8)	172.1(4)	N(1)-C(2)-C(30)-C(31)	167.5(3)
C(5)-C(6)-C(10)-C(13)	178.2(3)	C(36)-C(2)-C(30)-C(31)	-70.0(5)
C(7)-C(6)-C(10)-C(13)	-1.8(5)	C(1)-C(2)-C(30)-C(31)	64.1(5)

C(35)-C(30)-C(31)-C(32)	0.9(6)	N(2)-C(44)-C(45)-C(50)	170.5(3)
C(2)-C(30)-C(31)-C(32)	179.9(4)	B(2)-O(4)-C(46)-C(45)	26.0(5)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-1.4(6)	B(2)-O(4)-C(46)-C(47)	-156.2(3)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0.4(7)	C(50)-C(45)-C(46)-O(4)	179.4(3)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1.1(7)	C(44)-C(45)-C(46)-O(4)	9.0(5)
C(31)-C(30)-C(35)-C(34)	0.7(6)	C(50)-C(45)-C(46)-C(47)	1.6(5)
C(2)-C(30)-C(35)-C(34)	-178.3(4)	C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	-168.8(3)
C(33)-C(34)-C(35)-C(30)	-1.7(7)	O(4)-C(46)-C(47)-C(48)	179.2(3)
N(1)-C(2)-C(36)-C(37)	105.4(4)	C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	-3.0(5)
C(30)-C(2)-C(36)-C(37)	-17.4(5)	O(4)-C(46)-C(47)-C(51)	-2.1(5)
C(1)-C(2)-C(36)-C(37)	-150.0(3)	C(45)-C(46)-C(47)-C(51)	175.6(3)
N(1)-C(2)-C(36)-C(41)	-71.5(5)	C(46)-C(47)-C(48)-C(49)	2.2(5)
C(30)-C(2)-C(36)-C(41)	165.7(4)	C(51)-C(47)-C(48)-C(49)	-176.4(3)
C(1)-C(2)-C(36)-C(41)	33.1(5)	C(47)-C(48)-C(49)-C(50)	0.2(5)
C(41)-C(36)-C(37)-C(38)	-0.7(6)	C(47)-C(48)-C(49)-C(55)	179.4(3)
C(2)-C(36)-C(37)-C(38)	-177.8(4)	C(48)-C(49)-C(50)-C(45)	-1.7(5)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-1.2(6)	C(55)-C(49)-C(50)-C(45)	179.0(3)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	3.0(6)	C(46)-C(45)-C(50)-C(49)	0.9(5)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-3.1(7)	C(44)-C(45)-C(50)-C(49)	171.1(3)
C(39)-C(40)-C(41)-C(36)	1.3(7)	C(48)-C(47)-C(51)-C(52)	120.2(4)
C(37)-C(36)-C(41)-C(40)	0.7(6)	C(46)-C(47)-C(51)-C(52)	-58.3(5)
C(2)-C(36)-C(41)-C(40)	177.7(4)	C(48)-C(47)-C(51)-C(53)	0.2(5)
B(2)-O(3)-C(42)-C(65)	170.1(3)	C(46)-C(47)-C(51)-C(53)	-178.3(3)
B(2)-O(3)-C(42)-C(43)	39.9(4)	C(48)-C(47)-C(51)-C(54)	-118.6(4)
C(44)-N(2)-C(43)-C(71)	112.8(4)	C(46)-C(47)-C(51)-C(54)	62.9(4)
B(2)-N(2)-C(43)-C(71)	-84.2(4)	C(50)-C(49)-C(55)-C(58)	125.4(4)
C(44)-N(2)-C(43)-C(77)	-11.0(5)	C(48)-C(49)-C(55)-C(58)	-53.8(5)
B(2)-N(2)-C(43)-C(77)	151.9(3)	C(50)-C(49)-C(55)-C(56)	-113.9(4)
C(44)-N(2)-C(43)-C(42)	-129.1(3)	C(48)-C(49)-C(55)-C(56)	66.9(5)
B(2)-N(2)-C(43)-C(42)	33.8(4)	C(50)-C(49)-C(55)-C(57)	4.5(5)
O(3)-C(42)-C(43)-N(2)	-43.1(3)	C(48)-C(49)-C(55)-C(57)	-174.7(4)
C(65)-C(42)-C(43)-N(2)	-168.2(3)	C(64)-C(59)-C(60)-C(61)	-0.6(7)
O(3)-C(42)-C(43)-C(71)	69.9(4)	B(2)-C(59)-C(60)-C(61)	176.1(4)
C(65)-C(42)-C(43)-C(71)	-55.2(5)	C(59)-C(60)-C(61)-C(62)	-2.1(8)
O(3)-C(42)-C(43)-C(77)	-159.4(3)	C(60)-C(61)-C(62)-C(63)	3.8(7)
C(65)-C(42)-C(43)-C(77)	75.5(4)	C(60)-C(61)-C(62)-Cl(2)	-172.9(4)
C(43)-N(2)-C(44)-C(45)	156.6(3)	C(61)-C(62)-C(63)-C(64)	-2.7(7)
B(2)-N(2)-C(44)-C(45)	-4.6(5)	Cl(2)-C(62)-C(63)-C(64)	174.0(3)
N(2)-C(44)-C(45)-C(46)	-18.9(5)	C(62)-C(63)-C(64)-C(59)	-0.3(7)

C(60)-C(59)-C(64)-C(63)	1.8(6)	C(78)-C(77)-C(82)-C(81)	-2.6(6)
B(2)-C(59)-C(64)-C(63)	-174.7(4)	C(43)-C(77)-C(82)-C(81)	178.0(3)
O(3)-C(42)-C(65)-C(66)	-7.5(5)	C(80)-C(81)-C(82)-C(77)	-1.3(6)
C(43)-C(42)-C(65)-C(66)	114.0(4)	C(1)-O(2)-B(1)-O(1)	92.2(4)
O(3)-C(42)-C(65)-C(70)	170.7(4)	C(1)-O(2)-B(1)-N(1)	-18.3(4)
C(43)-C(42)-C(65)-C(70)	-67.8(5)	C(1)-O(2)-B(1)-C(18)	-142.0(3)
C(70)-C(65)-C(66)-C(67)	-0.2(7)	C(5)-O(1)-B(1)-O(2)	-149.3(3)
C(42)-C(65)-C(66)-C(67)	178.1(4)	C(5)-O(1)-B(1)-N(1)	-41.8(5)
C(65)-C(66)-C(67)-C(68)	0.5(8)	C(5)-O(1)-B(1)-C(18)	83.0(4)
C(66)-C(67)-C(68)-C(69)	0.0(9)	C(3)-N(1)-B(1)-O(2)	146.6(3)
C(67)-C(68)-C(69)-C(70)	-0.9(8)	C(2)-N(1)-B(1)-O(2)	-14.6(4)
C(66)-C(65)-C(70)-C(69)	-0.7(7)	C(3)-N(1)-B(1)-O(1)	30.2(5)
C(42)-C(65)-C(70)-C(69)	-179.0(4)	C(2)-N(1)-B(1)-O(1)	-130.9(3)
C(68)-C(69)-C(70)-C(65)	1.2(8)	C(3)-N(1)-B(1)-C(18)	-91.0(5)
N(2)-C(43)-C(71)-C(76)	-24.4(5)	C(2)-N(1)-B(1)-C(18)	107.8(4)
C(77)-C(43)-C(71)-C(76)	99.3(4)	C(19)-C(18)-B(1)-O(2)	3.2(6)
C(42)-C(43)-C(71)-C(76)	-129.0(4)	C(23)-C(18)-B(1)-O(2)	179.3(4)
N(2)-C(43)-C(71)-C(72)	157.7(3)	C(19)-C(18)-B(1)-O(1)	130.2(4)
C(77)-C(43)-C(71)-C(72)	-78.6(4)	C(23)-C(18)-B(1)-O(1)	-53.8(6)
C(42)-C(43)-C(71)-C(72)	53.1(5)	C(19)-C(18)-B(1)-N(1)	-111.5(5)
C(76)-C(71)-C(72)-C(73)	2.4(5)	C(23)-C(18)-B(1)-N(1)	64.6(5)
C(43)-C(71)-C(72)-C(73)	-179.6(3)	C(42)-O(3)-B(2)-O(4)	92.2(4)
C(71)-C(72)-C(73)-C(74)	-1.3(6)	C(42)-O(3)-B(2)-C(59)	-139.5(3)
C(72)-C(73)-C(74)-C(75)	-0.1(6)	C(42)-O(3)-B(2)-N(2)	-16.8(4)
C(73)-C(74)-C(75)-C(76)	0.5(6)	C(46)-O(4)-B(2)-O(3)	-149.4(3)
C(72)-C(71)-C(76)-C(75)	-2.0(6)	C(46)-O(4)-B(2)-C(59)	81.7(4)
C(43)-C(71)-C(76)-C(75)	180.0(4)	C(46)-O(4)-B(2)-N(2)	-43.2(4)
C(74)-C(75)-C(76)-C(71)	0.7(6)	C(64)-C(59)-B(2)-O(3)	-156.8(4)
N(2)-C(43)-C(77)-C(82)	113.3(4)	C(60)-C(59)-B(2)-O(3)	27.0(5)
C(71)-C(43)-C(77)-C(82)	-8.6(5)	C(64)-C(59)-B(2)-O(4)	-27.3(5)
C(42)-C(43)-C(77)-C(82)	-140.7(3)	C(60)-C(59)-B(2)-O(4)	156.5(4)
N(2)-C(43)-C(77)-C(78)	-66.1(4)	C(64)-C(59)-B(2)-N(2)	90.5(5)
C(71)-C(43)-C(77)-C(78)	172.0(3)	C(60)-C(59)-B(2)-N(2)	-85.8(5)
C(42)-C(43)-C(77)-C(78)	39.9(4)	C(44)-N(2)-B(2)-O(3)	149.9(3)
C(82)-C(77)-C(78)-C(79)	4.0(6)	C(43)-N(2)-B(2)-O(3)	-14.0(4)
C(43)-C(77)-C(78)-C(79)	-176.6(3)	C(44)-N(2)-B(2)-O(4)	32.6(5)
C(77)-C(78)-C(79)-C(80)	-1.4(7)	C(43)-N(2)-B(2)-O(4)	-131.2(3)
C(78)-C(79)-C(80)-C(81)	-2.5(7)	C(44)-N(2)-B(2)-C(59)	-89.5(4)
C(79)-C(80)-C(81)-C(82)	3.9(7)	C(43)-N(2)-B(2)-C(59)	106.7(4)

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

Düsseldorf, den 07.11.2006

(Marco Engelmann)