

- pien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [12] Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die für das $[\text{1-2H}]^{2+}$ -Ion [10b] sowie für Toluol typischen Signale.
- [13] Es wurden mit der Formel von **2** übereinstimmende elementaranalytische Werte erhalten.
- [14] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397.
- [15] B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 423.
- [16] Auch in $(\text{H}_3\text{O})[\text{1-2H}][(\text{CoCl}_4)(\mu\text{-Cl})]$ ist der N-N-Abstand mit 6.44 Å [10a] ähnlich wie in **2**. Dort führen zwei starke interionische $\text{O}^+\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Konformationsänderung des Cryptats, so daß sich innerhalb des Hohlraums zwei zweifach gegabelte intraionische Wasserstoffbrückenbindungen bilden.
- [17] M. A. Viswamitra, R. Radhakrishnan, J. Bandekar, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4868.
- [18] Ab-initio-Rechnungen am $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ion bestätigen, daß solche Wechselwirkungen elektrostatischer Natur sind und daß eine Konformation, bei der drei Wasserstoffatome von unterschiedlichen Alkylgruppen wechselwirken, bevorzugt wird [7].
- [19] R. Hunter, R. H. Haecsen, A. Irving, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 566.
- [20] L. R. Hanton, C. A. Hunter, D. H. Purvis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1134.
- [21] Außerdem erhielten wir folgende Werte: a) einen interionischen Cl-Cl-Abstand von 3.465(8) Å und einen Co-Cl-Cl-Winkel von $179.6(2)^\circ$ zwischen Cl(4) und Cl(4a) (a: $1.5 - x, 0.5 - y, -z$), was auf eine Cl-Cl-Wechselwirkung hindeutet (siehe V. R. Pediredi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2354), und b) eine starke Annäherung der Methylgruppe des fehlgeordneten Toluolmoleküls an das $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ion ($\text{C}(\text{Me})\cdots\text{Cl} < 3.60$ Å). Offensichtlich liegt hier eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen des Substituenten und dem Anion vor.
- [22] J. L. Atwood, *J. Inclusion Phenom.* **1985**, 3, 13.
- [23] Anmerkung bei der Korrektur (22. Juli 1996): Anhand von Daten, die wir kürzlich mit einem Siemens-SMART-System erhalten haben, wurde die Kristallstruktur von **2** wie folgt gelöst: triklin, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $a = 11.2733(5)$, $c = 77.002(5)$ Å. Das Dikation und das Anion liegen auf einer dreizähligen kristallographischen Achse, und das Toluolmolekül ist auf einer 32-Punktlage dreifach fehlgeordnet. Die Beschreibung des Selbstorganisationsprozesses wird von den Ergebnissen dieser neuen Strukturlösung allerdings nicht in Frage gestellt.

Asymmetrische Synthese von Alkylaziridin-2-carbonsäureestern aus chiralen 3'-Benzyloxyaminoimiden**

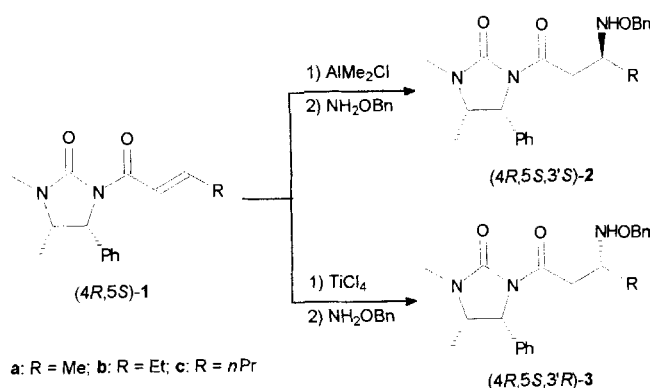
Giuliana Cardillo*, Sonia Casolari, Luca Gentilucci und Claudia Tomasini

Die Verwendung von Aziridincarbonsäureestern als Zwischenprodukte bei der Synthese von optisch aktiven Verbindungen ist derzeit von breitem Interesse^[1]. Die Ringöffnung als Folge der Ringspannung ist charakteristisch für das chemische Verhalten von Aziridinen, und auf ihr basiert auch die Synthese von α - und β -Aminosäuren^[2], die Gegenstand unserer Untersuchungen ist^[3]. Abgesehen von der auch enzymatisch^[4] durchführbaren Racematspaltung können enantiomerenreine Aziridine aus β -Hydroxy- α -aminosäuren wie Serin oder Threonin hergestellt werden^[4a, 5]. Kürzlich berichteten Zwanenburg et al. über eine interessante Synthese von Aziridin-2-carbonsäureestern aus entsprechenden chiralen Oxiranen^[6]. Auch wurde über geeignete Methoden zur Synthese dieser Verbindungen aus α,β -ungesättigten chiralen Imiden berichtet, wobei 2,3-Dihalogencarbonsäurederivate mit primären Aminen oder Ammoniak umgesetzt werden^[7].

[*] Prof. G. Cardillo, Dr. S. Casolari, Dr. L. Gentilucci, Dr. C. Tomasini
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ und CSFM
Via Selmi 2, I-40128 Bologna (Italien)
Telefax: Int. + 51/259456

[**] Diese Arbeit wurde vom MURST und vom CNR gefördert.

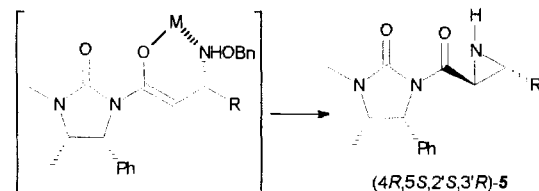
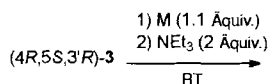
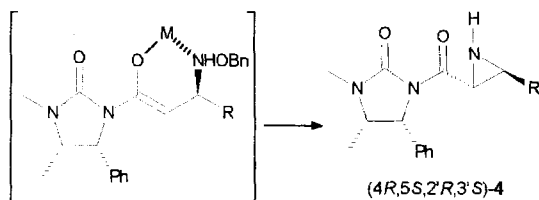
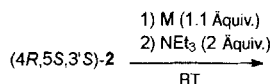
Interessanterweise können racemische Ketoaziridine aus α,β -ungesättigten Ketonen durch ein zweistufiges Verfahren, die 1,4-Addition von *O*-Methylhydroxylamin an die ungesättigten Ketone und die anschließende Umsetzung mit zwei Äquivalenten Natriummethylat in Methanol, synthetisiert werden^[8]. Unter diesen Reaktionsbedingungen entstehen die *trans*-Aziridine in ausgezeichneten Ausbeuten. Obwohl der genaue Mechanismus dieser Reaktion nicht bekannt ist, geht man wohl richtig in der Annahme, daß das Aziridin durch Cyclisierung eines intermediär gebildeten Enolats entsteht. Wir berichteten über eine neue Synthese von β -Aminosäuren^[3a]: die Lewis-Säure-katalysierte, selektive 1,4-Addition von *O*-Benzylhydroxylamin an die chiralen^[9] Alkenoylimidazolidin-2-one **1**. Ob das neu eingeführte stereogene Zentrum vorwiegend in der (*S*)- oder der (*R*)-Konfiguration vorliegt, hängt von der Lewis-Säure ab. So entsteht durch nucleophilen Angriff auf den Aluminiumkomplex der Alkenoylimide als Hauptprodukt (4*R*,5*S*,3'*S*)-**2**, und die titankatalysierte Addition liefert bevorzugt (4*R*,5*S*,3'*R*)-**3**. Beide Verbindungen wurden nach Flash-Chromatographie in reiner Form erhalten.



In Analogie zur Bildung von Ketoaziridinen erwarteten wir, daß, falls sich aus **2** oder **3** die Enolate herstellen ließen, diese dann zu den entsprechenden Aziridinen cyclisieren. Beim Versuch das Enolat mit Natriummethylat herzustellen erhielt man ein komplexes Produktgemisch, in dem allerdings keine Aziridinderivate vorlagen. Dagegen lieferte die ausgezeichnete Methode von Evans^[10] zur Bildung von Titanenolaten aus den entsprechenden Carbonylvorstufen mit Titanatetrachlorid und einem tertiären Amin zufriedenstellende Ergebnisse: Nach Zugabe eines Titankomplexes von **2** oder **3** zu einer Lösung von Triethylamin in CH_2Cl_2 unter Argon bei Raumtemperatur (RT) wurde die Reaktionsmischung rot, was auf die Bildung des gewünschten Enolats hindeutet. Die Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und das Aziridin nach wäßriger Aufarbeitung isoliert (Tabelle 1). Die nicht immer reproduzierbaren Ausbeuten sowie die Bildung von Nebenprodukten hängen stark von der Reihenfolge der Reagentienzugabe ab.

Mit AlMe_2Cl als Lewis-Säure wurden bessere Ergebnisse erzielt^[11] (Tabelle 1): Die Reaktion verlief in diesem Fall glatt, wobei eine schwach gelbe Lösung entstand und **2** und **3** in 30 min zu den Aziridinen **4**^[7b] und **5**^[12, 13] reagierten. Die ^1H -, ^{13}C -NMR- und HPLC-Analyse der Reaktionsmischung ergab, daß ausschließlich das *trans*-Aziridin gebildet worden war, das anhand der ^1H -NMR-Kopplungskonstanten $J_{2,3} = 2.2\text{--}2.5$ Hz identifiziert wurde; das *cis*-Isomer war nicht nachweisbar.

Die Reaktion verläuft in CH_2Cl_2 besser als in THF. Nach Flash-Chromatographie erhält man die reinen Aziridine **4** und **5** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten. In den vorliegenden



a: R = Me, b: R = Et, c: R = *n*Pr M = TiCl₄, AlMe₂Cl

Tabelle 1. Synthese der chiralen *trans*-Aziridin-2-imide **4** und **5** durch AlMe₂Cl- oder TiCl₄-katalysierte Cyclisierung von **2** bzw. **3** [a].

Nr.	Reagens	Lewis-Säure [b]	Lösungsmittel	Ausb. [%] [c]
1	2a	TiCl ₄	THF	74
2	3a	TiCl ₄	THF	70
3	2a	TiCl ₄	CH ₂ Cl ₂	97
4	3a	TiCl ₄	CH ₂ Cl ₂	96
5	2a	AlMe ₂ Cl	CH ₂ Cl ₂	80
6	3a	AlMe ₂ Cl	CH ₂ Cl ₂	77
7	2b	AlMe ₂ Cl	CH ₂ Cl ₂	67
8	3b	AlMe ₂ Cl	CH ₂ Cl ₂	71
9	2c	AlMe ₂ Cl	CH ₂ Cl ₂	70
10	3c	AlMe ₂ Cl	CH ₂ Cl ₂	70

[a] Der Diastereomerenüberschuß des Produkts betrug in allen untersuchten Fällen > 99% (bestimmt durch NMR-, GC- und HPLC-Analyse des Rohprodukts). [b] 1.1 Äquiv. [c] Ausbeute nach flash-chromatographischer Reinigung an Kieselgel.

Beispielen war die stereochemische Reinheit ausnahmslos > 99% *de*. Da die Konfiguration an C 3' bekannt ist, konnte die Konfiguration des neu eingeführten stereogenen Zentrums C 2' anhand der *trans*-Anordnung der Wasserstoffatome an C 2' und C 3' eindeutig bestimmt werden.

Ein großer Vorteil dieser Methode ist die leichte und vollständige Entfernung und Wiedergewinnung des chiralen Auxiliars: Die Reaktion von **4** und **5** in THF mit jeweils zwei Äquivalenten PhCH₂OLi^[14] (hergestellt aus Benzylalkohol und *n*BuLi) bei 0° lieferte die entsprechenden Ester (**2*R*,3*S***)-**6** bzw. (**2*S*,3*R***)-**7** nach

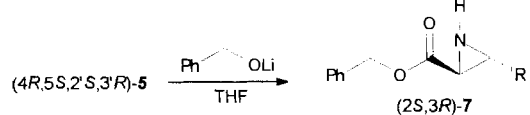
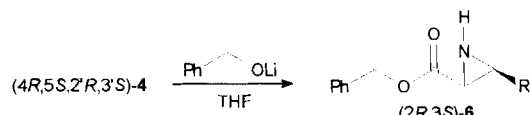


Tabelle 2. Synthese der enantiomerenreinen *trans*-Aziridin-2-carbonsäurebenzylester (**2*R*,3*S***)-**6** und (**2*S*,3*R***)-**7**.

Nr.	Ausgangsverb.	Umsatz [%] [a]	Ausb. [%] [b]
1	4a	98	75
2	5a	96	73
3	4b	93	70
4	4c	85	75
5	5c	87	65

[a] Bezogen auf wiedergewonnenes chirales Auxiliar. [b] Ausbeute an **6** bzw. **7** nach flash-chromatographischer Reinigung, der Rest besteht aus der entsprechenden Carbonsäure. Die *cis*-Epimere entstehen nicht (¹H-, ¹³C-NMR-, HPLC-Analyse).

Aufarbeitung mit gesättigter NH₄Cl-Lösung in guter Ausbeute^[15] (Tabelle 2). Darüber hinaus wurde eine geringe Menge an der entsprechenden Aziridin-2-carbonsäure aus der Wasserphase isoliert^[16].

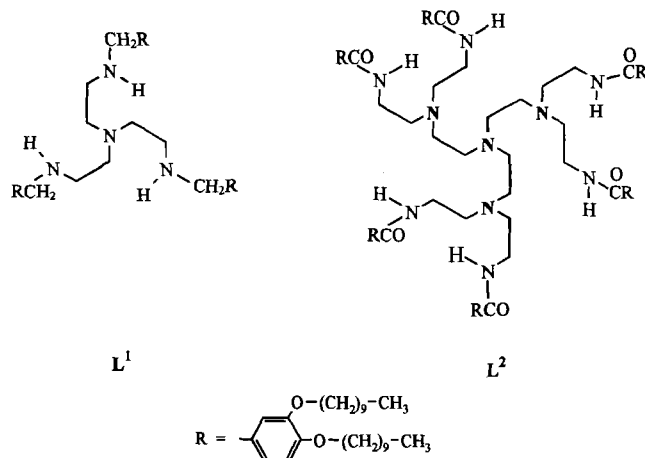
Die vorgestellte Methode zur Synthese von (*R,S*)- und (*S,R*)-Aziridin-2-carbonsäureestern aus enantiomerenreinen (*S*) bzw. (*R*)-3'-Benzoyloxyaminoimiden mit Titan- oder Aluminiumenolaten aus Zwischenstufen zeichnet sich also durch hohe Praktikabilität und experimentelle Einfachheit aus.

Eingegangen am 5. März 1996 [Z 8898]

Stichworte: Aziridine · Chirale Auxiliare · Cyclisierungen · Enolate

- P. E. Fanta in *Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings*, Part 1 (Hrsg.: A. Weissberger), Wiley, New York, **1964**, S. 524; D. Tanner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 599.
- a) J. Legters, J. G. H. Willems, L. Thijs, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 59; b) P. Dauban, L. Dubois, M. E. Tran Huu Dau, R. H. Dodd, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2035; c) K. Nakajima, T. Tanaka, K. Morita, K. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 283; d) K. Nakajima, M. Neya, S. Yamada, K. Okawa, *ibid.* **1982**, *55*, 3049; e) J. Bodenau, J. Chanet-Ray, R. Vassiere, *Synthesis* **1992**, 288; f) Z. Bernstein, D. Ben-Ishai, *Tetrahedron*, **1977**, *33*, 881; g) J. Legters, L. Thijs, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 16; h) O. Ploux, M. Caruso, G. Chassaing, A. Marquet, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3154; i) K. Nakajima, H. Oda, K. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 520; j) K. Sato, A. P. Kozikowski, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4073; m) I. Shima, N. Shimazaki, K. Imai, K. Hemmi, M. Hashimoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1990**, *38*, 564; n) E. P. Styngach, K. I. Kuchkova, T. M. Efremova, A. A. Semenov, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1973**, 1378; o) J. E. Baldwin, R. M. Adlington, N. G. Robinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 153; p) J. E. Baldwin, R. M. Adlington, I. A. O'Neil, C. Schofield, A. C. Spivey, J. B. Sweeney, *ibid.* **1989**, 1852; q) Z. Bouyad, J. Chanet-Ray, S. Ducher, R. Vessiere, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 1757.
- a) R. Amoroso, G. Cardillo, P. Sabatino, C. Tomasini, A. Trerè, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5615, zit. Lit.; b) G. Cardillo, A. De Simone, L. Gentilucci, P. Sabatino, C. Tomasini, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5051; c) I. Braschi, G. Cardillo, C. Tomasini, R. Venezia, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7292, zit. Lit.
- a) O. Ploux, M. Caruso, G. Chassaing, A. Marquet, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3154; b) R. Haner, B. Olano, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1676; c) G. V. Shustov, O. N. Krutius, V. N. Voznesensky, I. I. Chervin, A. V. Eremer, R. G. Kostyanovsky, F. D. Polyak, *Tetrahedron*, **1990**, *46*, 6741.
- a) K. Nakajima, F. Takai, T. Tanaka, K. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1577; b) E. Kuyil-Yeheskiely, M. Lodder, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3013; c) T. Wakamiya, K. Shimbo, T. Shiba, K. Nakajima, M. Neya, K. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3878; d) K. J. Shaw, J. R. Luly, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4515.
- J. Legters, L. Thijs, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 1.
- a) P. Garner, O. Dogan, S. Pillai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1653; b) G. Cardillo, L. Gentilucci, C. Tomasini, M. P. Visa Castejon-Bordas, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 755.
- a) A. H. Blatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3494; b) N. H. Cromwell, N. G. Barker, R. A. Wankel, P. J. Vanderhorst, F. W. Olson, J. H. Anglin, *ibid.* **1951**, *73*, 1044; c) L. D. Nagel, P. B. Woller, N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3911.
- H. Roder, G. Helmchen, E. M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 895.
- D. A. Evans, F. Urpi, T. C. Somers, J. S. Clark, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8215.

- [11] R. Annunziata, M. Benaglia, M. Cinquini, F. Cozzi, *Tetrahedron* **1995**, *32*, 8941.
- [12] **5a**: IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3260, 1700, 1640, 1410, 1360, 1220, 1060, 930, 860, 790, 690 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.82 (d, 3H, J = 6.6 Hz, CH_3CHCHPh), 1.30 (d, 3H, J = 5.2 Hz, CH_3), 1.80 (br. s, 1H, NH), 2.05 (dq, 1H, J = 5.2, 2.2 Hz, HNCHCH_3), 2.87 (s, 3H, NCH_3), 3.71 (d, 1H, J = 2.2 Hz, OCCNH), 4.00 (dq, 1H, J = 8.4, 6.6 Hz, CH_3CHCHPh), 5.25 (d, 1H, J = 8.4 Hz, CH_3CHCHPh), 7.09–7.40 (m, 5H, Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.3, 18.6, 28.5, 36.2, 37.5, 54.9, 60.4, 127.2, 128.7, 129.2, 136.7, 156.2, 171.6; MS: m/z : 273 (M^+ , 19), 231 (10), 217 (7), 191 (100), 175 (14), 160 (3), 148 (8), 132 (25), 113 (21), 91 (14), 77 (15), 56 (22); $[\alpha]_D = -63$ (c = 1 in CHCl_3); Schmp. 174–176 °C.
- [13] **5b**: $[\alpha]_D = -75$ (c = 1.2 in CHCl_3), Schmp. 140–145 °C; **5c**: $[\alpha]_D = -54$ (c = 1.4 in CHCl_3), Schmp. 112–116 °C.
- [14] D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737.
- [15] **7a**: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3280, 3040, 2960, 1730, 1500, 1450, 1410, 1200, 1080, 820, 705 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.24 (d, 3H, J = 5.2 Hz, CH_3), 1.54 (s, 1H, NH), 2.28–2.37 (m, 2H, CHCH), 5.16 (d, 1H, J = 12.1 Hz, OCHPh), 5.21 (d, 1H, J = 12.1 Hz, OCHPh), 7.30–7.50 (m, 5H, Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.0, 34.9, 36.1, 67.2, 128.3, 128.5, 128.6, 135.3, 172.5; MS: m/z : 176 (2), 147 (3), 131 (3), 117 (2), 100 (60), 91 (100), 77 (6), 65 (20); $[\alpha]_D = +47.2$ (c = 1.2 in CHCl_3).
- [16] Die *cis*-Aziridin-2-carbonsäurebenzylester und -carbonsäuren waren nicht nachweisbar.



Die polarisationsmikroskopisch und differentialkalorimetrisch bestimmten Übergangstemperaturen der Metallkomplexe **K**¹–**K**⁸ sind in Tabelle 1 aufgeführt. Bis auf **K**³ (**L**¹·Ni(NO₃)₂) weisen alle Komplexe mesomorphes Verhalten mit relativ niedrigen Klärtemperaturen auf. Bei **K**¹, **K**⁴ und **K**⁷ fehlt von Anfang an die kristalline Phase, sonst nach dem ersten Aufheizen. Mit dem Polarisationsmikroskop ist keine Doppelbrechung zu beobachten, lediglich bei **K**⁷ erscheint eine feine, nadelförmige Textur.

Tabelle 1. Übergangstemperaturen [°C] (in Klammern: ΔH [kJ mol⁻¹]) von **K**¹–**K**⁸.

Komplex	T_g	ΔC_p	K	M	I
K ¹ , L ¹ ·CoCl ₂	56	0.37	–	• 85.5 (0.4)	•
K ² , L ¹ ·NiCl ₂	40	0.61	• 47.0 (3.4)[a]	• 64.5 (1.7)	•
K ³ , L ¹ ·Ni(NO ₃) ₂	36	0.64	• 46.5 (11.1)[a]	–	•
K ⁴ , L ¹ ·CuCl ₂	41	0.57	–	• 75.0 (0.8)	•
K ⁵ , L ¹ ·Cu(SCN) ₂	41	0.39	• 48.5 (4.6)[a]	• 75.0 (1.1)	•
K ⁶ , L ¹ ·Cu(NO ₃) ₂	36	0.88	• 47.5 (12.4)[a]	• 79.0 (1.4)	•
K ⁷ , L ¹ ·ZnCl ₂	60	0.41	–	• 126.0 (1.3)	•
K ⁸ , L ² ·CuCl ₂	49	0.64	–	• 140.0 (2.8)	•

[a] Nur beim ersten Aufheizen; T_g : Glasübergangstemperatur [°C]; ΔC_p [kJ mol⁻¹ K⁻¹]; K: kristalline Phase, M: Mesophase, I: isotrope Phase.

Die Röntgendiffraktometrie in der Mesophase (Tabelle 2) ergab für die Komplexe **L**¹·CoCl₂ (**K**¹) und **L**¹·NiCl₂ (**K**²) außer einem Halo bei 4.4 Å lediglich die Reflexe 1. Ordnung und für **L**¹·CuCl₂ (**K**⁴) sowie **L**¹·Cu(SCN)₂ (**K**⁵) zusätzlich die Reflexe 2. Ordnung, die einer lamellaren Phase zuzuordnen sind. Für **L**¹·ZnCl₂ (**K**⁷) ist der gemischte d_{11} -Reflex für eine hexagonal-kolumnare Phase (Col_h) signifikant.

Das tren-Gerüst ist prinzipiell zu zwei Koordinationsgeometrien befähigt: a) die trigonal-bipyramidale (**I**) mit fünffacher Koordination („Azatrangeometrie“, mit Elementen der Grup-

Tabelle 2. Röntgenreflexe und Gitterkonstanten in der Mesophase der **L**¹- und **L**²-Komplexe sowie des Liganden **L**².

Komplex	d_{10}	d_{11}	d_{20}	d_{30}	a_{hex}
K ¹ , L ¹ ·CoCl ₂	28.67	–	–	–	–
K ² , L ¹ ·NiCl ₂	30.13	–	–	–	–
K ⁴ , L ¹ ·CuCl ₂	30.48	–	15.37	–	–
K ⁵ , L ¹ ·Cu(SCN) ₂	32.63	–	16.34	–	–
K ⁷ , L ¹ ·ZnCl ₂	30.78	17.49	15.07	10.16	35.2
L ²	31.09	18.64	15.93	–	36.4
K ⁸ , L ² ·CuCl ₂	31.98	18.99	16.09	10.57	36.9

Metallomesogene mit verzweigten, dendrimeren Aminoliganden**

Uwe Stebani, Günter Lattermann*,
Michael Wittenberg und Joachim Heinz Wendorff

Auf der Suche nach Verbindungen mit neuartigem elektrischen oder magnetischen Verhalten führte der Wunsch, Eigenschaften von Flüssigkristallen (LC) mit denen von Metallkomplexen zu kombinieren, zur Synthese einer Vielzahl von Metallomesogenen mit meist quadratisch-planarer oder linearer Komplexgeometrie^[1]. Für High-spin-Übergangsmetallkomplexe sind allerdings oft andere Geometrien notwendig, deren größere Isometrie lange als ungeeignet für mesomorphes Verhalten angesehen wurde^[2]. Erst in jüngerer Zeit sind z. B. flüssigkristalline Nickel(II)-Komplexe mit paramagnetischen Eigenschaften aufgrund oktaedrischer^[3] oder tetraedrischer Geometrie^[4] beschrieben worden. Die bislang bekannten LC-Komplexe mit trigonal-bipyramidaler Konfiguration liegen in verzerrter Form vor, wie bei dimeren Zink-Alkoxydithiobenzoaten^[5] sowie bei Eisenkomplexen, deren Koordinationsgeometrie zwischen quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal liegt^[4b, 6].

Mit den verzweigten Aminoliganden **L**¹ und **L**², die Ethylenimin-Dendrimere der 1. und 2. Generation sowie Derivate des Tris(2-aminoethyl)amins (tren) sind, wird eine neue Klasse von flüssigkristallinen Übergangsmetallkomplexen mit trigonal-bipyramidaler oder oktaedrischer Komplexgeometrie vorgestellt. Bislang wurde der Einsatz von dendrimeren Liganden bei Metallomesogenen noch nicht beschrieben.

[*] Dr. G. Lattermann, Dr. U. Stebani
Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth
D-95440 Bayreuth

Telefax: Int. + 921/55-3206

E-mail: guenter.lattermann@uni-bayreuth.de

Dipl.-Chem. M. Wittenberg, Prof. Dr. J. H. Wendorff

Fachbereich Physikalische Chemie und wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften der Universität Marburg

[**] U. S. und G. L. danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (La 662/1-2).