

Synthese, Strukturen und Koordinationsverhalten von neuartigen Schiffschen Basen der natürlichen Aminosäuren

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt von

Dipl. Chem. Andreas Hentsch
geb. am 08.06.1985 in Zittau

Datum der Verteidigung:

06.07.2015

Gutachter:

Prof. Dr. K. Merzweiler

Prof. Dr. B. Kersting

Die vorliegende Dissertation wurde unter Anleitung von Herrn Prof. K. Merzweiler im Zeitraum von Oktober 2009 bis Januar 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg angefertigt.

Inhalt

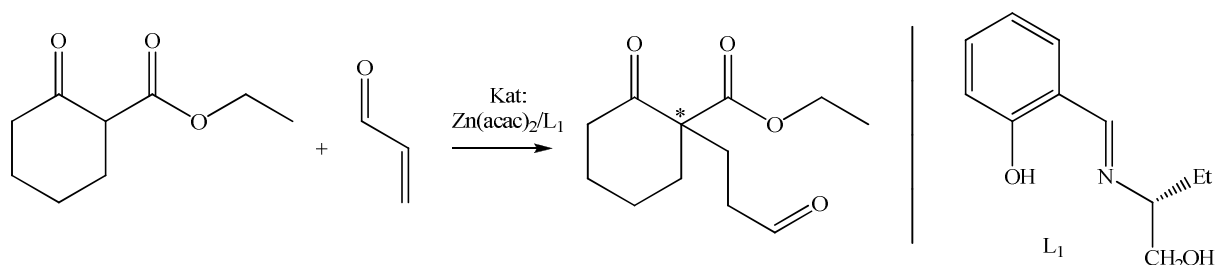
1.	Motivation	4
2.	Allgemeiner Teil mit Ergebnissen und Diskussion	8
2.1.	Funktionalisierung von β -Dicarbonylen.....	8
2.2.	Untersuchung des Koordinationsverhaltens von Facac ⁻ und Fae ⁻	12
2.2.1.	Synthese von (Facac) ₂ Zn(II).....	12
2.2.2.	Synthese von K-Fae 4	15
2.2.3.	Synthese von [(Fae) ₂ (H ₂ O)Cu(II)] 5	17
2.2.4.	Neue Synthese von [(Fae) ₂ (4-Picolin) ₂ Co(II)] 6	20
2.2.5.	Synthese von [(Fae) ₂ Pd] 7	21
2.3.	Schiffsche Basen von FacacH mit primären Aminen sowie Aminosäuren.....	23
2.3.1.	Umsetzung von 4-Aminoazobenzol bzw. Cyclohexylamin mit FacacH.....	25
2.3.2.	Synthese der Schiffschen Basen aus FacacH mit chiralen Aminosäuren.....	32
2.4.	Schiffsche Basen von EMae 2 mit natürlichen Aminosäuren	40
2.4.1.	Synthese der Schiffschen Basen von MEae 2 mit L-Alanin, L-Phenylalanin, L-Methionin und L-Histidin	41
2.5.	Synthese von Metallkomplexen der neuen Schiffschen Basen der Aminosäuren.....	49
2.5.1.	Synthese von [L ⁴ PyCu] 19 aus H ₂ L ⁴ 11 mit Kupfer(II)acetat und Pyridin	52
2.5.2.	Synthese von [L ⁵ PyCu] 20 aus H ₂ L ⁵ 12 mit Kupfer(II)acetat und Pyridin	56
2.5.3.	Synthese von [L ¹⁴ PyPd] 21 aus H ₂ L ¹⁴ 24 mit Palladium(II)acetat und Pyridin	58
2.5.4.	Synthese von [L ¹⁵ PyPd] 22 aus H ₂ L ¹⁵ 25 mit Palladium(II)acetat und Pyridin	62
2.5.5.	Synthese von [L ⁸ PyCu] 23 aus H ₂ L ⁸ 15 mit Kupfer(II)acetat und Pyridin	65
3.	Katalyse.....	69
4.	Zusammenfassung	72
5.	Experimenteller Teil.....	75
5.1.	Allgemeines.....	75
5.1.1.	Lösungsmittel	75
5.1.2.	Analytische Messinstrumente.....	75
5.2.	Verwendete Chemikalien	76
5.3.	Darstellung und experimentelle Daten der Verbindungen	77
5.3.1.	Synthese von (Facac) ₂ Zn(II) (3).....	77
5.3.2.	Synthese von K-Fae (4)	78
5.3.3.	Synthese von [(Fae) ₂ (H ₂ O)Cu(II)] (5)	79
5.3.4.	Synthese von [(Fae) ₂ (4-Picolin) ₂ Co(II)] (6)	80
5.3.5.	Synthese von [(Fae) ₂ Pd] (7).....	80
5.3.6.	Synthese von HL ¹ (8)	81

5.3.7.	Synthese von HL ² (9)	83
5.3.8.	Synthese von H ₂ L ³ (10)	84
5.3.9.	Synthese von H ₂ L ⁴ (11)	86
5.3.10.	Synthese von H ₂ L ⁵ (12)	87
5.3.11.	Synthese von H ₂ L ⁶ (13)	89
5.3.12.	Synthese von H ₂ L ⁷ (14)	90
5.3.13.	Synthese von H ₂ L ⁸ (15)	92
5.3.14.	Synthese von H ₂ L ⁹ (16)	93
5.3.15.	Synthese von H ₂ L ¹⁰ (17)	95
5.3.16.	Synthese von H ₂ L ¹¹ (18)	97
5.3.17.	Synthese von [L ⁴ PyCu] (19)	99
5.3.18.	Synthese von [L ⁵ PyCu] (20)	100
5.3.19.	Synthese von [L ¹⁴ PyPd] (21)	101
5.3.20.	Synthese von [L ¹⁵ PyPd] (22)	102
5.3.21.	Synthese von [L ⁸ PyCu] (23)	104
6.	Kristallographischer Anhang	105
6.1.	EMae 2	105
6.2.	(Facac) ₂ Zn(II) (3)	108
6.3.	[(Faee) ₂ (H ₂ O)Cu(II)] 5	110
6.4.	[(Faee) ₂ (4-Picolin) ₂ Co(II)] 6	113
6.5.	HL ¹ (8)	116
6.6.	HL ² (9)	119
6.7.	H ₂ L ⁴ (11)	121
6.8.	H ₂ L ⁵ (12)	123
6.9.	H ₂ L ⁶ (13)	125
6.10.	H ₂ L ⁸ (15)	128
6.11.	H ₂ L ⁹ (16)	130
6.12.	H ₂ L ¹⁰ (17)	133
6.13.	L ⁴ PyCu (19)	135
6.14.	L ⁵ PyCu (20)	138
6.15.	L ¹⁴ PyPd (21)	141
6.16.	L ¹⁵ PyPd (22)	145
7.	Literaturverzeichnis	152

1. Motivation

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und dem Koordinationsverhalten von Schiffsbasen, die aus chiralen Aminosäuren und funktionalisierten β -Dicarboxylen dargestellt werden.

Metallkomplexe chiraler Schiffsbasen finden unter anderem Anwendung als Katalysatoren. Beispielsweise werden diese in der enantioselektiven Synthese von Sulfoxiden^{1,2} und Epoxiden³ eingesetzt. Zur Untersuchung der Koordination von Ruthenium(III) an Proteine wurden von Khan⁴ Koordinationsprodukte aus natürlichen Aminosäuren und Salicylaldehyd verwendet. Von Gulya⁵ und S. Alghool^{6,7} wurden Metallkomplexe chiraler Schiffsbasen als Biozide gegen *Staphylococcus aureus* und *Escherichia coli* eingesetzt und Zuo⁸ wies cancerostatische Eigenschaften dieser Verbindungen nach. Ebenso werden die Kondensationsprodukte von L-Phenylalanin und Salicylaldehyd oder von L-Asparaginsäure und 9,10-Phenanthrenchinon als Liganden bei der selektiven Oxidation von Alkoholen eingesetzt^{9,10}. Eine weitere Anwendung ist die enantioselektive Michael-Addition (Schema 1). Hierbei wird als Katalysator Zink-Acetylacetonat mit der Schiffsbasis aus Salicylaldehyd und R-2-Aminobutanol eingesetzt²⁴.



Schema 1. Beispiel einer metallkatalysierten Michael-Addition

Im Rahmen der Arbeit soll versucht werden, die bekannten Katalysatorsysteme mit Hilfe von neuen Komplexverbindungen mit chiralen Liganden aus Schiffsbasen der günstig verfügbaren natürlichen Aminosäuren zu modifizieren und möglicherweise zu verbessern. (Abb. 1).

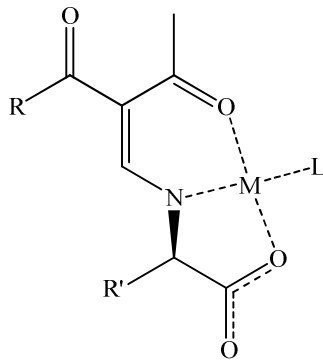


Abb. 1. Mögliche Zielverbindung eines chiralen Katalysatorkomplexes

In der Literatur sind bereits zahlreiche Aminosäure-Metallkomplexe beschrieben. Dabei kann zwischen den Komplexen, in denen die Aminosäure als Neutralligand oder als Anion vorliegt, unterschieden werden. Beispiele hierfür sind der Dichlorobis(DL-alanin)zink(II)-¹¹ und der Bisaquadi(L-serinato)nickel(II)-Komplex¹².

Intensive Untersuchungen wurden bislang an Schiffschen Basen der Aminosäureester durchgeführt. So sind beispielsweise die Schiffschen Basen des L-Vanilin-Methylesters mit Salicylaldehyd¹³ und des L-Phenylalanin-Methylesters mit 4-Chlor-Benzaldehyd¹⁴ bekannt und strukturell aufgeklärt. Schiffsche Basen der unsubstituierten Aminosäuren wurden im Vergleich dazu wenig untersucht. Durch das zwitterionische Verhalten der Aminosäuren ist die Aminofunktion stark deaktiviert. Nur stark aktivierte Carbonylverbindungen sind in der Lage, mit Aminosäuren stabile Schiffsche Basen zu bilden.

Der überwiegende Teil der bekannten Schiffschen Basen der natürlichen Aminosäuren wurde durch eine Kondensationsreaktion mit Salicylaldehyd erhalten (Abb. 2). Durch diese Reaktion konnten unter anderem die Schiffschen Basen der Aminosäuren L-Alanin¹⁵, L-Phenylalanin¹⁶ und L-Tyrosin¹⁷ hergestellt werden. Allerdings konnten die Kristallstrukturen dieser Verbindungen bislang nicht aufgeklärt werden. Es wurden bislang lediglich die Strukturen von den Schiffschen Basen aus o-Vanillin und L-Histidin¹⁸, 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyd und L-Threonin¹⁹, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd und DL-Phenylalanin²⁰ sowie 2,3- bzw. 2,4-Dihydroxybenzaldehyd und L-Tryptophan^{21,22} aufgeklärt.

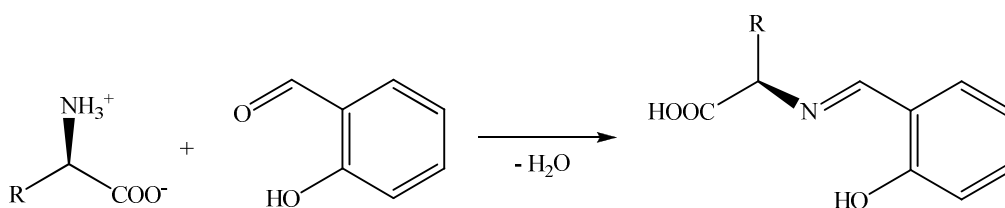


Abb. 2. Darstellung der Schiffschen Basen aus Salicylaldehyd und α -Aminosäuren

In dieser Arbeit soll ein neuer Zugang zu weiteren Schiffischen Basen der natürlichen Aminosäuren geschaffen werden. Als besonders geeignet erscheinen die formyl- bzw. die ethoxymethylenfunktionalisierten β -Dicarbone, da es sich um Verbindungen handelt, die über ein stark aktiviertes Kohlenstoffatom verfügen (Abb. 3). Somit sollten sich Schiffische Basen auch mit elektronenarmen Aminen darstellen lassen.

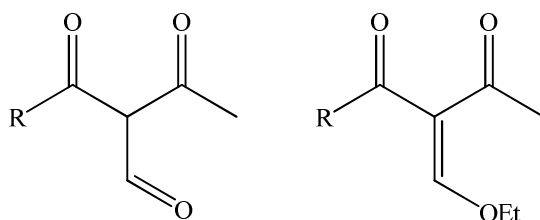
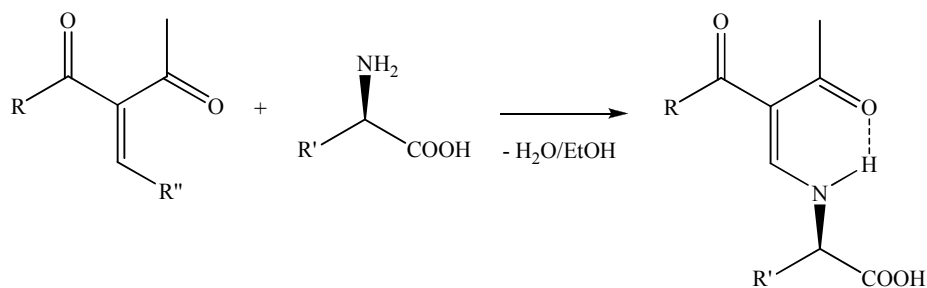


Abb. 3. Formyl- bzw. ethoxymethylenfunktionalisierte β -Dicarbone, R = Me, OEt

Durch die Synthese von einfachen Komplexverbindungen der funktionalisierten β -Dicarbonylanionen soll untersucht werden, inwieweit sich die Koordinationseigenschaften durch die Formyl-Funktionalisierung ändern. Speziell sollen die Kristallstrukturen mit bekannten 2,4-Pentandionat- bzw. 4-Ethoxy-4-oxobut-2-en-2-olat-Komplexen verglichen werden.

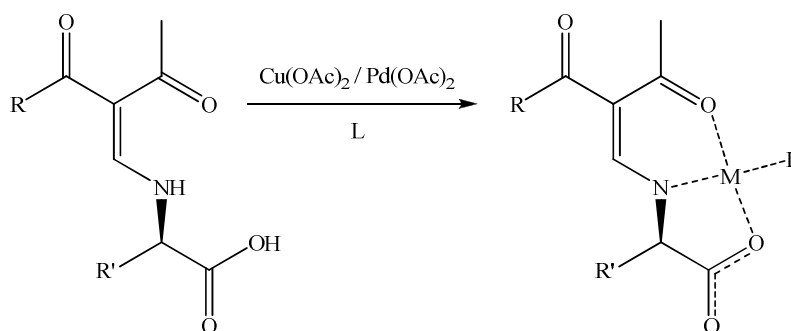
Um Informationen über die Reaktivität der funktionalisierten β -Dicarbone gegenüber primären Aminen zu erhalten, sollen Schiffische Basen als Modellverbindungen von elektronenreichen Aminen dargestellt und charakterisiert werden. Es wird erwartet, dass diese Schiffischen Basen im Gegensatz zu den Salicylaldehydderivaten als Enamin-Tautomere vorliegen.

Darauf aufbauend sollen neue Schiffische Basen der natürlichen Aminosäuren synthetisiert werden (Schema 2). Um die unterschiedlichen Eigenschaften wie Löslichkeit, Säurestärke oder Schmelzpunkt der kommerziell erhältlichen Aminosäuren abzudecken, soll eine Auswahl getroffen werden, die möglichst die gesamte Bandbreite abdeckt. Im Vergleich zu anderen chiralen Aminen sind die natürlichen Aminosäuren besonders preiswert und enantiomerenrein verfügbar.



Schema 2. Umsetzung von funktionalisierten β -Dicarbonylen mit Aminosäuren, R = Me, OEt, R' = Rest der Aminosäure, R'' = OH, OEt

Anschließend soll das Koordinationsverhalten der Liganden studiert werden. Dabei sind insbesondere die Komplexe von Cu(II) und Pd(II) von Interesse, da diese häufig als Katalysatoren eingesetzt werden. Es wird erwartet, dass die Schiffsbasen zweifach deprotoniert werden und dreizählig am Metall koordinieren (Schema 3). Es gilt herauszufinden, ob es strukturelle Parallelen zu den bekannten Komplexen, wie z. B. dem Kupfer(II)-Komplex der Schiffsbasen aus Salicylaldehyd und L-Tyrosin mit dem Hilfsliganden 4-Picolin, gibt²³.



Schema 3. Umsetzung der Schiffsbasen mit Kupfer(II)- bzw. Palladium(II)acetat; R = Me, OEt; R' = Rest der Aminosäure; M = Cu²⁺, Pd²⁺; L = Hilfsligand

Abschließend soll untersucht werden, ob sich die synthetisierten Komplexverbindungen als enantioselektive Katalysatoren in einer Michael-Reaktion eignen und die Aktivitäten mit den in der Literatur bekannten Verbindungen verglichen werden²⁴.

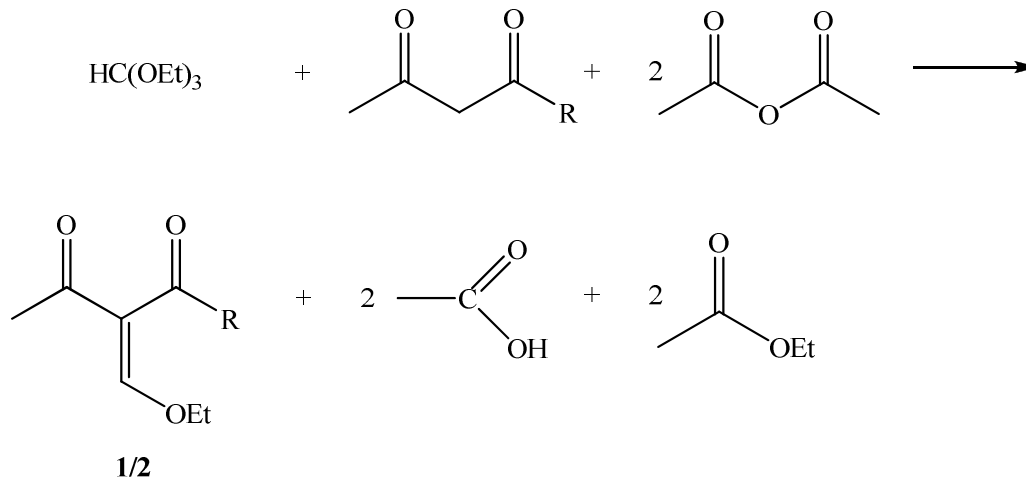
2. Allgemeiner Teil mit Ergebnissen und Diskussion

2.1. Funktionalisierung von β -Dicarboxylen

In der Literatur sind bereits zahlreiche Funktionalisierungen von β -Dicarboxylen beschrieben worden. Dabei wird vorzugsweise das acide Wasserstoffatom in α -Position zu den Carbonylgruppen substituiert. So wurden z.B. am Acetylaceton die Halogene Chlor²⁵ und Brom²⁶, sowie die Nitro-²⁷, Cyano-²⁸ und Phenylgruppe²⁹ an der 3-Position eingeführt.

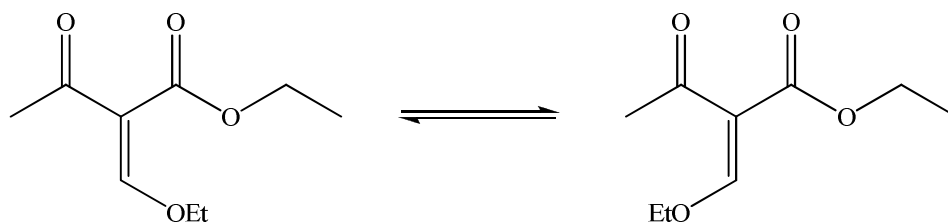
Führt man an diese Position eine Formyl- bzw. Ethoxymethylenfunktionalisierung ein, so erhält man Produkte, welche aufgrund der stark aktivierten Aldehyd- bzw. Ethoxymethylen-Gruppe eine hohe Reaktivität gegenüber primären Aminen aufweisen.

Erstmals wurde von der Einführung einer Ethoxymethylen-Gruppe an der 3-Position des Acetylacetons 1893 von Claisen³⁰ berichtet. Nach dieser Vorschrift wird Acetylaceton oder Acetessigester mit Essigsäureanhydrid und Orthoameisensäuretriethylester im Verhältnis 1 : 2 : 1 nach Schema 4 umgesetzt. Diese Reaktion ist möglich, da die Wasserstoffatome am α -Kohlenstoff durch den $-I$ -Effekt der Carbonylgruppen bzw. durch den $-M$ -Effekt der Estergruppe aktiviert werden.



Schema 4. Synthese der Ethoxymethylen-derivate des Acetylacetons EMacac **1** (R = Me) bzw. Acetessigesters EMaee **2** (R = OEt)

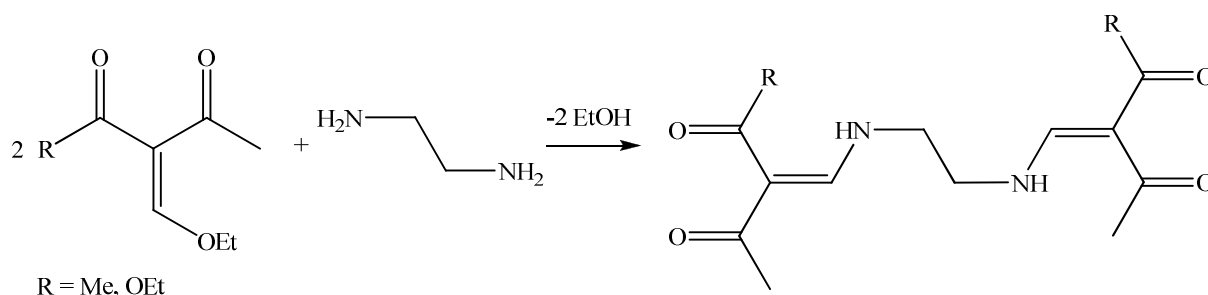
Im Vergleich zum symmetrisch aufgebauten 3-(Ethoxymethylen)pentan-2,4-dion (EMacac) **1** ergibt sich für den 2-(Ethoxymethylen)-3-oxo-butansäureethylester (EMaee) **2** neben der Keto-Enol-Tautomerie auch eine E/Z-Isomerie. Im Rahmen der vollständigen Charakterisierung von **2** gilt es herauszufinden, ob bevorzugt das E- oder das Z-Isomer vorliegt (Schema 5).



Schema 5. E/Z-Isomerie von EMae **2**

Weiterhin sollte die Löslichkeit der Schiffschen Basen von EMae **2** gegenüber denen von EMacac **1** in unpolaren Lösungsmitteln durch die zusätzliche aliphatische Gruppe erhöht sein.

Bereits 1966 beschäftigte sich Jäger³¹ ausführlich mit der Synthese und Charakterisierung von den Ethoxymethylderivaten des Acetylacetons und des Acetessigesters. Jäger setzte die nach Claisen synthetisierten Verbindungen **1** und **2** mit Ethylendiamin um und erhielt die symmetrischen Enamine, die dann auf ihre Koordinationseigenschaften hin untersucht wurden (Schema 6).



Schema 6. Umsetzung von **1** und **2** mit Ethylendiamin

Die Synthese des 3-Formylacetylacetons (FacacH) gelingt nach Claisen durch die Hydrolyse von EMacac **1**. Um reines **1** zu erhalten ist es notwendig, die Reaktion in Schutzatmosphäre durchzuführen und das entstehende Produkt mittels Vakuumdestillation abzutrennen. Die Produktfraktion bei 0,2 mbar und 99 °C ist zunächst noch gelb und kann durch eine weitere Vakuumdestillation bis zu einer farblosen Flüssigkeit aufgereinigt werden. Im Gegensatz zum Acetylaceton wird bei Verbindung **1** keine Keto-Enol-Tautomerie beobachtet. Die Signale der Ethylgruppe von **1** liegen im ¹H-NMR Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 1,35 bzw. 4,20 ppm als Triplet bzw. als Quartett mit einer Kopplungskonstante von ³J = 7,0 Hz vor. Durch die eingeführte Doppelbindung im Molekül wird die Spiegelebene im Acetylacetonmolekül aufgehoben und somit auch die chemische Äquivalenz der Methylgruppen. So erhält man zwei Signale, welche jeweils als Singulett bei 2,27 und 2,34 ppm vorliegen. Das Signal der CH-Gruppe wird bei einer chemischen Verschiebung von 7,65 ppm gefunden und liegt im Bereich von sp²-hybridisierten CH-Gruppen. Ebenso werden

Spuren (ca. 8 %) des durch die Hydrolyse entstandenen Ethanols gefunden. Im ^{13}C -NMR Spektrum findet man die Signale der Ethylgruppe bei 15,28 und 73,10 ppm. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen liefern durch die Aufhebung der chemischen Äquivalenz ebenfalls zwei Signale bei 29,57 und 32,15 ppm. Das quartäre Kohlenstoffatom der Verbindung liefert ein Signal bei 122,01 ppm und liegt somit im Bereich von aromatischen Kohlenstoffatomen. Bei 166,09 ppm liegt das Signal der CH-Gruppe und bei 197,44 bzw. 197,83 ppm liegen die Signale der Carbonylkohlenstoffatome.

Auch im GC-MS lässt sich die Hydrolyse von EMacac **1** beobachten. Bei $t_r = 437$ s wird das FacacH und bei $t_r = 560$ s wird EMacac detektiert. Der Anteil von FacacH liegt bei ca. 2 %. Das Massenspektrum von EMacac zeigt den schrittweisen Zerfall des Moleküls. Der Molekülionenpeak bei $m/z = 156$ entspricht der molaren Masse von EMacac. Durch die α -Abspaltung von einer Methylgruppe gelangt man zum Fragment mit dem Peak $m/z = 141$. Der Peak bei $m/z = 127$ kann dem FacacH zugeordnet werden.

Auf analoge Weise (Schema 4) konnte auch 2-(Ethoxymethylen)-3-oxobutansäureethylester **2** (EMaee), nach Claisen dargestellt werden. Hierbei wurden formal die Wasserstoffatome an der 3-Position des Acetessigesters durch eine Ethoxymethylengruppe substituiert. Die Kristallstruktur von Verbindung **2** konnte röntgenographisch aufgeklärt werden. Da das Produkt einen Schmelzpunkt von ca. -15 °C hat, konnten die farblosen Kristalle nur bei -25 °C aus dem zweifach destillierten Produkt erhalten werden. Für die Präparation der Kristalle wurden mit Trockeneis gekühlte Geräte verwendet, um ein Schmelzen zu verhindern.

EMaee **2** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. EMaee weist, wie auch FacacH, eine annähernd planare Struktur auf, wobei sich hier aber die Esterfunktion (O2, O3, C5 und C6) außerhalb dieser Ebene befindet (Abb. 4). Dieses planare Strukturfragment lässt sich auch in der verwandten Verbindung von Arrieta *et al.*, dem (2E,4E)-ethyl-2-acetyl-3-hydroxy-5-phenylpenta-2,4-dienoat³², wiederfinden. Formal sind Doppelbindungen von EMaee zwischen C3 und C7 mit 1,346(5) Å sowie C2 und O1 mit 1,225(4) Å zu finden. Die Bindungslänge C2 – C3 liegt mit 1,462(4) Å im Vergleich zu einer C-C-Einfachbindung verkürzt vor. Daher kann von einer Konjugation ausgegangen werden. Die Kohlenstoffatome C2 bis C4 und C7 liegen in sp^2 -Konfiguration und die übrigen Kohlenstoffatome in sp^3 -Konfiguration vor. Legt man durch C2, C4, C7 und C4, O2, O3 jeweils eine Ebene, so schneiden diese sich im Winkel von 80°. Dies zeigt, dass die Esterfunktion nahezu senkrecht aus der Molekülebene heraussteht. Die Molekülstruktur ist

über das Fragment C1 bis C4 und C7 sowie O1 direkt mit der Struktur des FacacH vergleichbar³³. Interessant ist, dass EMaee im Gegensatz zum 3-Formylacetylaceton im Festkörper in der Ketoform vorliegt. Dies ist vermutlich auf die geringere Akzeptor Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen der Esterfunktion gegenüber der Carbonylgruppe zurückzuführen. Weiterhin kann im Festkörper beobachtet werden, dass EMaee als Z-Isomer vorliegt. In Lösung (Tetrachlorkohlenstoff) wird dagegen ein 1:1 Gemisch von E- und Z-Isomer beobachtet³⁴.

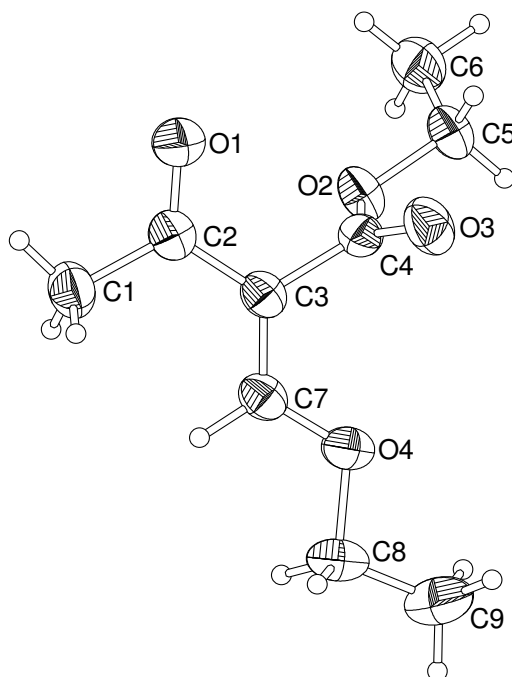


Abb. 4. Molekülstruktur von Verbindung **2** im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Zwischen den einzelnen Molekülen gibt es, wie auch im FacacH, keine starken Wechselwirkungen. Jedoch stapeln sich die einzelnen Moleküle parallel der kristallographischen b-Achse (FacacH a-Achse) mit einem Abstand von $b/2$ mit $3,427(4) \text{ \AA}$, wobei die π -Systeme übereinander liegen. Da dieser Wert leicht über dem des Van-der-Waals-Abstands für Kohlestoffatome³⁵ ($3,40 \text{ \AA}$) liegt, ist die Anordnung vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen (Abb. 5). Im Vergleich dazu werden im FacacH π - π -Wechselwirkung beobachtet. Dort liegt der Abstand der π -Systeme bei $3,082(5) \text{ \AA}$.

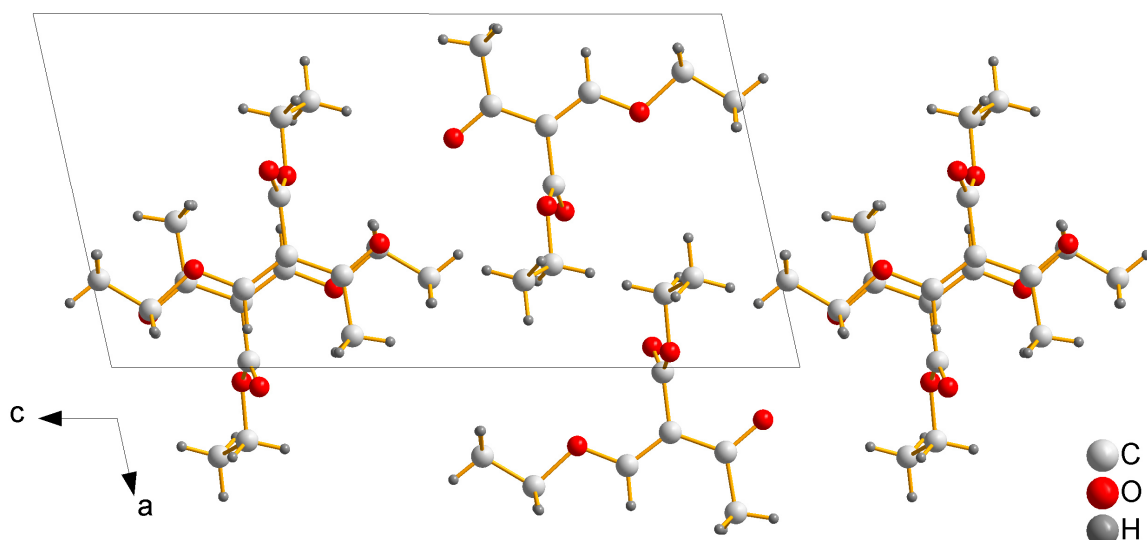
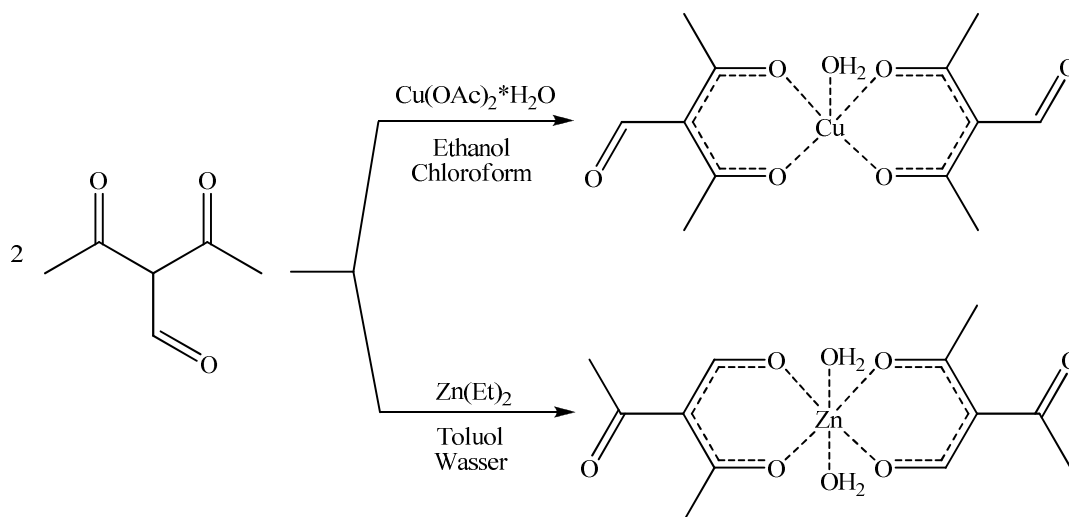


Abb. 5. Räumliche Anordnung von **2**, Blick entlang der kristallographischen b-Achse

2.2. Untersuchung des Koordinationsverhaltens von Facac^- und Fae^-

2.2.1. Synthese von $(\text{Facac})_2\text{Zn(II)}$

Die Kristallstrukturen der Komplexe des Facac^- und des Fae^- sind bisher unbekannt. Eine Ausnahme stellt die Struktur des $[(\text{acac})_2(\text{Facac})\text{Co(III)}]$ -Komplexes dar³⁶. Dabei handelt es sich um einen $[(\text{acac})_3\text{Co(III)}]$ -Komplex, der einfach formyliert wurde. Es sollen nun die Koordinationseigenschaften der funktionalisierten β -Dicarbone FacacH und EMae näher untersucht werden. In der vorangegangenen Diplomarbeit³⁷ wurde bereits die Struktur des $(\text{Facac})_2\text{Cu(II)}$ vorgestellt. Diese Verbindung konnte aus der Umsetzung von zwei Äquivalenten FacacH mit einem Äquivalent Kupfer(II)acetat in Ethanol gewonnen werden (Schema 7). Die Koordination der jeweils einfach deprotonierten Liganden erfolgt als Chelatligand über die Carbonylgruppen des Acetylacetonfragments. Um zu überprüfen, ob die Koordination des Facac^- bevorzugt über die Ketogruppen erfolgt, sollen weitere Metallkomplexe des Facac^- dargestellt werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass Facac^- durch die Koordination aller drei Carbonylfunktionen als verbrückender Ligand wirkt.



Schema 7. Reaktion von FacacH mit Kupferacetat oder Diethylzink

Da die paramagnetischen Eigenschaften der Cu(II)-Komplexe NMR-Untersuchungen erschweren, sollen analoge Zn(II)-Komplexe synthetisiert werden um die Koordination von Facac⁻ in Lösung zu untersuchen. Setzt man Zink(II)acetat mit FacacH im Verhältnis von 1 : 2 in Ethanol um, so erhält man ein farbloses öliges Produkt, das nicht genauer charakterisiert werden konnte. Um (Facac)₂Zn(II) **3** zu erhalten, wird FacacH mit Diethylzink in Toluol umgesetzt. Verbindung **3** fällt hierbei in Form eines weißen Pulvers aus. **3** schmilzt bei 105 °C und löst sich gut in Methanol und Ethanol sowie schlecht in Diethylether und Toluol.

Das IR Spektrum von **3** zeigt überraschenderweise deutliche Unterschiede zum (Facac)₂Cu(II)³⁸. Die starke Bande der ν(CO)-Schwingung der Aldehydfunktion wird nicht mehr separat bei 1664 cm⁻¹ gefunden, sondern wird von den Banden der übrigen Carbonylfunktionen überlagert. Dies deutet auf eine Beteiligung an der Koordination der Aldehydgruppe hin. Die Bande der ν(ZnO)-Schwingung bei 423 cm⁻¹ deutet ebenso auf eine Koordination des Facac⁻ am Zink hin.

Fertigt man ein ¹H-NMR-Spektrum in D₂O an, so erhält man zwei Singulettssignale bei 2,25 und 9,28 ppm, welche den Wasserstoffatomen der Methylgruppen und der Aldehydgruppe zugeordnet werden können. Das lässt darauf schließen, dass die Liganden in Lösung zweizählig über die Carbonylgruppen koordiniert sind und dadurch die Methylgruppen chemisch äquivalent werden. Dies bestätigt auch das ¹³C-NMR-Spektrum, da lediglich vier Signale bei 28,62, 118,46, 190,11 sowie 202,14 ppm gefunden werden, welche den Methylgruppen, dem quartären Kohlenstoff, der Aldehydgruppe sowie den Carbonylgruppen zugeordnet werden können.

Aus der Elementaranalyse von **3** ergibt sich die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_6Zn$ (gefunden: C : 46,94 %, H : 4,41 %; berechnet: C : 45,09 %, H : 4,41 %)

Beim Umkristallisieren von **3** aus einem Ethanol/Wasser Gemisch erhält man $3 \cdot 2H_2O$, das im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Wie beim analogen $(Facac)_2Cu(II)$ koordinieren zwei einfach deprotonierte FacacH-Moleküle je zweizählig in einer Ebene am Zink (Abb. 6). Zink ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die apikalen Positionen jeweils durch ein Sauerstoffatom eines Wassermoleküls besetzt sind. Es handelt sich damit um einen trans-Komplex. Die Kristallstruktur zeigt, dass im Gegensatz zum $(Facac)_2Cu(II)$ die Aldehydgruppe an der Koordination beteiligt ist. In der asymmetrischen Einheit befinden sich die Zinkatome auf den Inversionszentren 0, 0, 0 und -0,5, 0,5, 0,5. Es liegen zwei kristallographisch unabhängige Komplexmoleküle vor, die sich jedoch stark ähneln. Zn1 ist nahezu oktaedrisch von den Sauerstoffatomen O2, O3, O7 sowie $O2^i$, $O3^i$ und $O7^i$ mit den Bindungslängen 2,061(1) Å, 2,033(1) Å und 2,083(1) Å umgeben. Die Liganden sind nahezu planar aufgebaut, was der Diederwinkel C2-C3-C4-O2 mit $1,51(1)^\circ$ belegt. Die C-C-Bindungslängen von C2, C3, C4 und C6 liegen zwischen 1,427(1) Å und 1,472(1) Å, womit von einem konjugierten System ausgegangen werden kann.

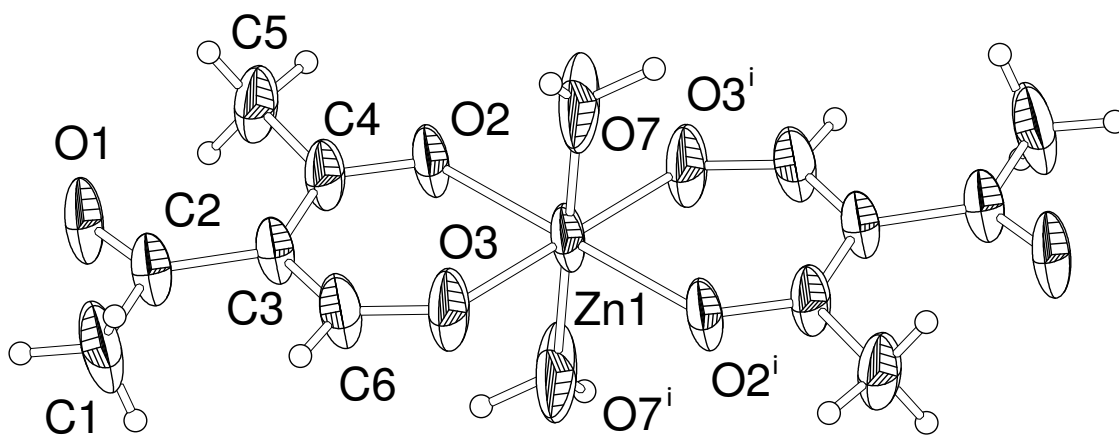


Abb. 6. Molekülstruktur von **3** im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperation $i: -1-x, -1-y, 1-z$

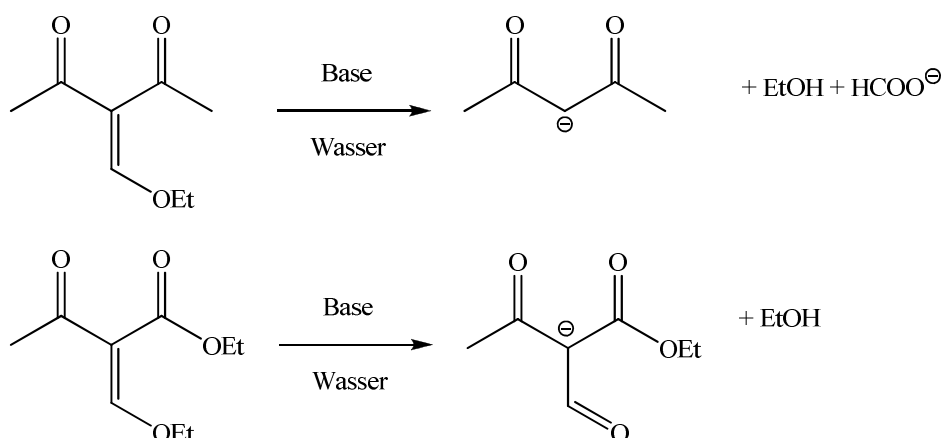
Die einzelnen Komplexmoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen der koordinierenden Wassermoleküle miteinander vernetzt und bilden ein 2D Netzwerk aus. Die Wasserstoffbrückenbindungen lassen sich aufgrund der geringen Güte ($R1 = 0,0577$; $wR2 = 0,1838$) der Struktur jedoch nicht vollständig auswerten.

Es konnte gezeigt werden, dass $Facac^-$ je nach verwendetem Metall unterschiedlich koordiniert. Im $Cu(II)$ -Komplex erfolgt die Koordination über die Carbonylgruppen (analog

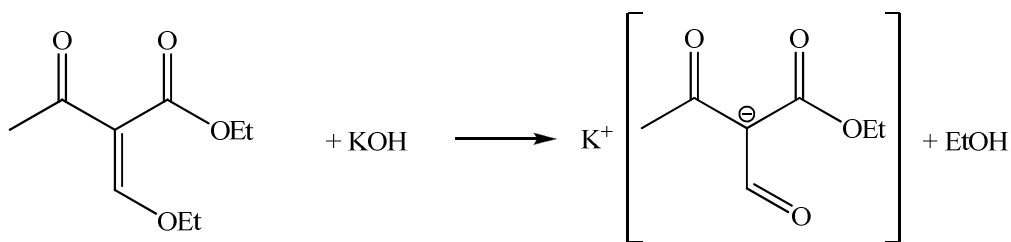
zum Acetylacetonat³⁹⁾ und im Zn(II)-Komplex über die Aldehydgruppe und eine Ketogruppe. In beiden untersuchten Komplexen wirkt Facac⁻ als Chelatligand unter Ausbildung eines Sechs-Ringes.

2.2.2. Synthese von K-Fae 4

EMae 2 zeigt im Gegensatz zu EMacac 1 ein anderes Verhalten gegenüber starken Basen im wässrigen Medium. Während EMacac in Gegenwart von Kaliumhydroxid zerfällt, ist EMae basenstabil (Schema 8). Dies lässt darauf schließen, dass die C-C-Doppelbindung des EMae aufgrund des geringeren Elektronenzugs einer Esterfunktion im Vergleich zu einer Ketofunktion stabiler ist. Die Zersetzung von EMacac zu Acetylaceton verläuft vermutlich über den nukleophilen Angriff eines Hydroxidions am stark aktivierten Aldehydkohlenstoff und anschließender Abspaltung von Formiat.



Schema 8. Postulierte Reaktion von EMacac und EMae mit Wasser in Gegenwart von Basen
Zunächst soll die Deprotonierbarkeit von EMae anhand der Umsetzung mit Kaliumhydroxid in Ethanol/Wasser untersucht werden. Die Reaktion verläuft vermutlich in zwei Schritten. Zuerst wird EMae mit dem Wasser unter Ethanolabspaltung zu 2-Formyl-3-oxobutansäureethylester (FaeH) hydrolysiert. Anschließend wird FaeH durch das Kaliumhydroxid deprotoniert und man erhält nach Gleichung 1 Kalium-1-ethoxy-2-formyl-1-3-dioxobutan-2-id 4 (K-Fae). Das Produkt scheidet sich in der Kälte als weißes Pulver, mit einem Zersetzungspunkt von 219 °C, ab. K-Fae ist sehr gut in Wasser, gut in Methanol sowie Ethanol und schlecht in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich.



Gleichung 1. Darstellung von K-Face **4**

Die NMR-Spektren zeigen, dass durch die Reaktion mit Kaliumhydroxid die Ethoxymethylengruppe unter Ethanolabspaltung zu der erwarteten Formylgruppe umgesetzt wurde. So befindet sich im ^1H -NMR Spektrum das Signal des Aldehydprotons bei einer chemischen Verschiebung von 9,49 ppm. Da das Signal als Singulett vorliegt, ist von einer Deprotonierung an C3 auszugehen (Abb. 7). Ob das Kaliumion in Lösung an das Molekül koordiniert oder als solvatisiertes Kation vorliegt, kann anhand der NMR Spektren nicht aufgeklärt werden. Die Signale der Wasserstoffatome der Ethylgruppe liegen bei einer chemischen Verschiebung von 1,29 bzw. 4,16 ppm als Triplett bzw. Quartett mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 7,1$ Hz vor. Das Signal der Wasserstoffatome der Methylgruppe liegt bei 2,31 ppm.

Im ^{13}C -NMR Spektrum liegen die Signale von C1, C6 und C5 mit 28,79 ppm bzw. 13,49 und 58,33 ppm im erwarteten Bereich (Abb. 7). Das Signal von C3 liegt mit 107,58 ppm stark tieffeldverschoben vor. Somit ist davon auszugehen, dass C3 nicht mehr in sp^3 -Konfiguration vorliegt. In die Signale von C4 und C2 werden bei 170,27 bzw. 196,87 ppm gefunden. Das Kohlenstoffatom C7 liefert mit 186,32 ppm ein für einen Aldehyd stark hochfeldverschobenes Signal. Bei den Alkalimetall-Acetylacetonaten⁴⁰ wird eine vergleichbare Hochfeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale der Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen gegenüber dem Acetylaceton beobachtet.

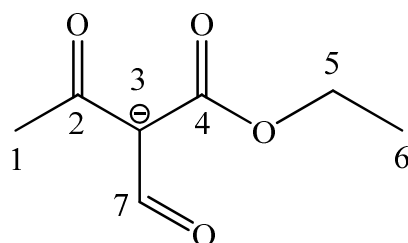


Abb. 7. Zuordnung der Kohlenstoffatome von Face⁻

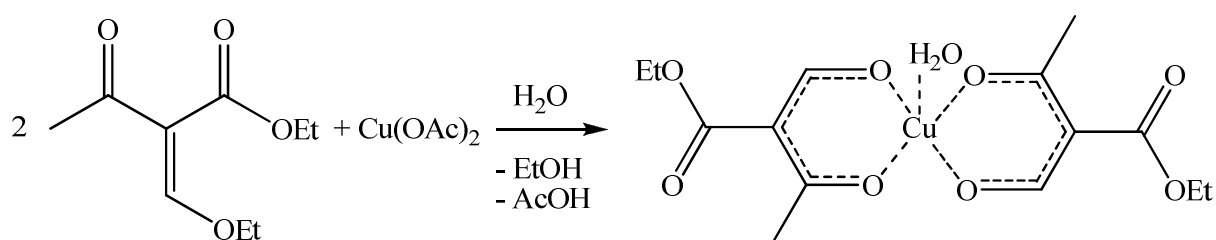
Das IR Spektrum zeigt im Bereich von 2800 bis 2980 cm^{-1} die typischen Banden der $\nu(\text{CH})$ -Schwingung der Ethyl- bzw. Methylgruppe. Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Esterfunktion liegt

mit 1680 cm^{-1} bei leicht tieferen Wellenzahlen als bei Verbindung **7**. Dies könnte auf eine zusätzliche Koordination des Kaliumions im Festkörper hindeuten.

Im Massenspektrum liegt der Molekülionenpeak bei $m/z = 192$, welcher der molaren Masse des Produktes entspricht. Zur weiteren Identifizierung können die Fragmente Acetessigester und Essigester den Peaks $m/z = 130$ und 88 zugeordnet werden.

2.2.3. Synthese von $[(\text{Fae})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{II})]$ **5**

Bei der Umsetzung von EMae mit Kupfer(II)acetat in Wasser wird ein Komplex analog dem $[(\text{Facac})_2\text{Cu}(\text{II})]$ erwartet. Zunächst wird analog der Synthese von K-Fae (Siehe Punkt 2.2.2.) EMae zu FaeH hydrolysiert und zu Fae^- deprotoniert. Die Koordination von Fae^- am Metall sollte über die Keto- und die Aldehydgruppe erfolgen und nicht über die Esterfunktion. Im Gegensatz zum Facac^- , das verschiedenen Koordinationsmodi hat wie man an den Zn(II)- bzw. Cu(II)-Komplexen des Facac^- sehen kann, werden beim Fae^- keine verschiedenen Produkte erwartet. Setzt man EMae mit Kupfer(II)acetatmonohydrat in Wasser um, erhält man Bis(ethyl-2-formyl-3-hydroxybut-2-enolat)-aqua-Kupfer(II) **5** $[(\text{Fae})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{II})]$ (Schema 9). Das Produkt fällt in Form eines blauen Pulvers aus, das bei $156\text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt und sich gut in Ethanol sowie THF und schlecht in Wasser löst. Tiefblaue Kristalle von **5** werden durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gewonnen.



Schema 9. Synthese von $[(\text{Fae})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{II})]$ **5**

Das IR-Spektrum zeigt im Bereich von 2900 bis 3000 cm^{-1} die typischen Banden der $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen der Ethyl- bzw. Methylgruppe. Die Bande der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Esterfunktion liegt mit 1695 cm^{-1} im Vergleich zum K-Fae **4** (1680 cm^{-1}) bei höheren Wellenzahlen. Da diese Bande im Vergleich zu der des Bis-Ethylacetato-Kupfer(II)⁴¹ (1640 cm^{-1}) zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben ist, kann davon ausgegangen werden, dass bei **5** keine Koordination der Esterfunktion am Kupfer vorliegt. Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Aldehydfunktion und der Ketofunktion bilden eine gemeinsame starke Bande mit Schulter bei 1615 cm^{-1} . Die gleiche starke Bande wird beim Bis-Ethylacetato-Kupfer(II) ebenfalls

bei 1600 cm^{-1} beobachtet, jedoch aufgrund des Fehlens der Aldehydfunktion ohne Schulter. Vergleicht man die Lage der Bande mit der des Kupferkomplexes von Verbindung **1** (1664 cm^{-1}), kann davon ausgegangen werden, dass die Aldehydfunktion und nicht die Esterfunktion an der Koordination am Kupfer beteiligt ist. Vergleicht man das Spektrum mit dem von K-Fae **4** stellt man fest, dass die scharfe Bande bei 484 cm^{-1} , welche der $\nu(\text{CuO})$ -Schwingung zuzuordnen ist, hinzugekommen ist.

Verbindung **5** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Zwei einfach deprotonierte Ligandmoleküle (Fae^-) koordinieren jeweils mit der Keto- und der Aldehydgruppe an Kupfer (Abb. 8). Dabei liegen die Fae-Einheiten etwa inversionssymmetrisch zueinander. Somit liegt eine mit Verbindung **3** vergleichbare Koordination vor. Die Cu-O Abstände werden mit $1,917(1)$ und $1,916(1)\text{ \AA}$ für die Aldehydgruppen sowie $1,922(1)$ und $1,924(1)\text{ \AA}$ für die Ketogruppen im für Kupfer-Sauerstoff-Bindungen üblichen Bereich gefunden. Die Sauerstoffatome O2, O3 sowie O6, O8 der Esterfunktionen sind nicht an der Koordination beteiligt. Das quadratisch pyramidale Koordinationspolyeder um das Kupferatom wird durch das apikale Wassermolekül vervollständigt. Der Abstand Cu-O9 beträgt $2,220(1)\text{ \AA}$. Die Fae-Einheiten liegen praktisch planar vor. Die Bindungslänge der Carbonylgruppe C2-O1 ist durch die Koordination am Kupfer mit $1,259(1)\text{ \AA}$ im Vergleich zum freien Liganden ($1,225(1)\text{ \AA}$) leicht aufgeweitet.

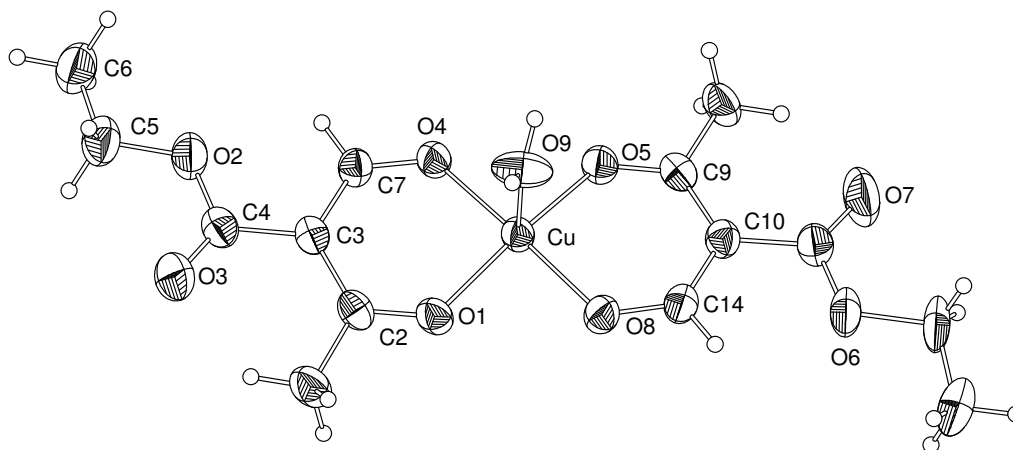


Abb. 8. Molekülstruktur von **5** im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tabelle 1. Geometrie der H-Brücken von Verbindung **5**, Abstände in \AA und Winkel in $^\circ$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	D-H...A
O(9)-H(19)...O(4) ⁱ	0,79	2,11	2,882(4)	164
O(9)-H(20)...O(8) ⁱⁱ	0,88	2,08	2,916(4)	158

Symmetrieoperationen: i: $2-x, -y, 1-z$; ii: $1-x, -y, 1-z$

Im Kristall liegen die Komplexmoleküle in Ketten vor, die durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden. Das koordinierte Wassermolekül bildet zwei mäßig starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus (O9–H19···O4 bzw. O9–H20···O8 mit einem Donor-Akzeptorabstand von 2,882(4) bzw. 2,916(4) Å) und wirkt so verbrückend zwischen den Komplexmolekülen (Tabelle 1). Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk lässt sich mit Hilfe des unitären Graphensatzes $N_1: R_2^2(8), R_2^2(8)$, beschreiben (Abb. 9). Betrachtet man nun den binären Graphensatz $N_2: C_2^2(6), C_2^2(8), C_4^4(14)$, also die Kombination aus beiden Wasserstoffbrückenbindungen, erhält man die Beschreibung der Ketten entlang der kristallographischen a-Achse. Zwischen den Strängen werden keine weiteren Wechselwirkungen beobachtet.

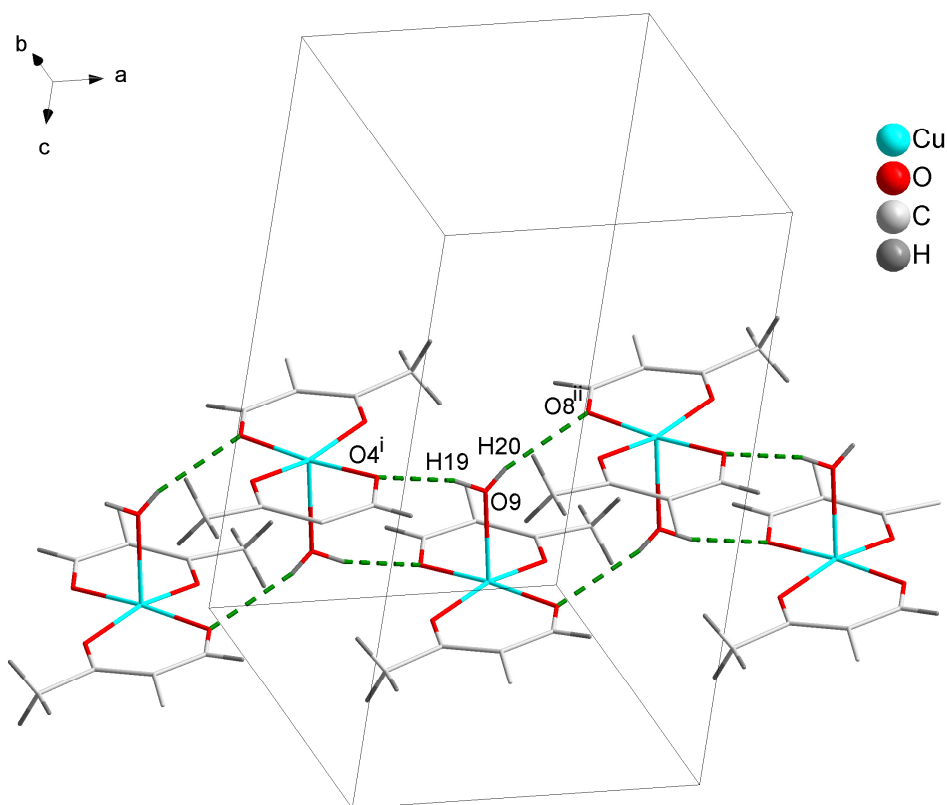


Abb. 9. Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in der Kristallstruktur von Verbindung **5**, Ethylestergruppen werden wegen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt, Symmetrieeoperationen: i: 2-x, -y, 1-z; ii: 1-x, -y, 1-z

2.2.4. Neue Synthese von [(Fae^{e-})₂(4-Picolin)₂Co(II)] **6**

Die Verbindung [(Fae^{e-})₂Co(II)] wurde bereits durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten **2** und Natriumhydroxyd mit Kobalt(II)chlorid synthetisiert⁴². Die Kristallstruktur des Produktes konnte hingegen noch nicht aufgeklärt werden. Setzt man Kobalt(II)chlorid mit Natriumacetat und **2** um, erhält man ein rotes Öl, das sich ebenfalls nicht kristallisieren lässt. Kristalle werden erst durch die Zugabe des Hilfsliganden 4-Picolin aus ethanolischer Lösung erhalten. Dabei bildet sich Bis(Ethyl-2-formyl-3-hydroxybut-2-enolat)-bis-4-Picolin-Kobalt(II) [(Fae^{e-})₂(4-Picolin)₂Co(II)] **6** in Form von roten Kristallen, die bei 134 °C schmelzen. Verbindung **6** ist schlecht in Wasser und gut in Alkoholen und THF löslich.

Das IR-Spektrum bestätigt die Struktur von **6** anhand der Gemeinsamkeiten mit dem Spektrum der Literaturverbindung⁴² (Werte in Klammern). Im Bereich von 2930 bis 3000 cm⁻¹ (2980 cm⁻¹) werden die typischen Banden der ν(CH)-Schwingungen der Ethyl- bzw. Methylgruppen beobachtet. Die ν(CO)-Schwingung der Esterfunktion liegt mit 1700 cm⁻¹ (1705 cm⁻¹) im unteren Bereich von freien Esterfunktionen und im Bereich der ν(CO)-Schwingung von Verbindung **5**. Somit kann davon ausgegangen werden, dass diese nicht an der Koordination beteiligt ist. Die sehr starke Bande bei 1619 cm⁻¹ (1612 cm⁻¹) ist auf die ν(CO)-Schwingung der Carbonylgruppen zurückzuführen.

Verbindung **6** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2₁/c. Das Kobaltatom ist in Form eines gestreckten Oktaeders sechsfach koordiniert. In der Grundfläche des gestreckten Oktaeders findet man zwei Fae^{e-}-Liganden, welche nahezu inversionssymmetrisch angeordnet sind. Die verbleibenden zwei Koordinationsstellen am Kobaltatom werden je von einem 4-Picolin-Liganden koordiniert (Abb. 10). Die Struktur lässt sich mit der von Bisacetylacetonato-dipyridin-Kobalt(II)⁴³ vergleichen, in dem zwei Acetylacetonat-Liganden und zwei Pyridin-Liganden am Kobalt koordinieren. Die Co-O-Abstände liegen zwischen 2,035(6) und 2,043(5) Å. Insgesamt sind die Abstände länger als in Verbindung **5** und nahezu gleich lang wie im Bisacetylacetonato-dipyridin-Kobalt(II) (2,034(3) Å). Die Co-N-Abstände liegen mit 2,178(5) bzw. 2,178(6) Å ebenfalls im Bereich der Literaturwerte. Vergleicht man die Bindungslängen im Ligand mit denen von **5**, so liegen auch hier die C-C-Bindungen von C2 bis C5 mit 1,401(5) bis 1,473(5) Å im Bereich von konjugierten Bindungen.

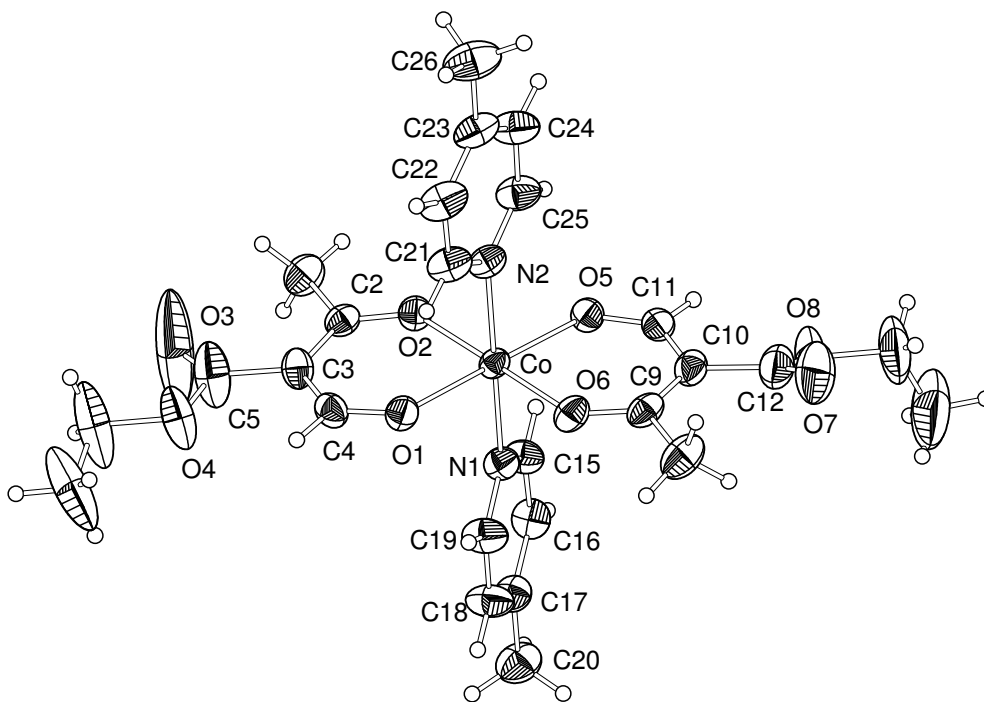
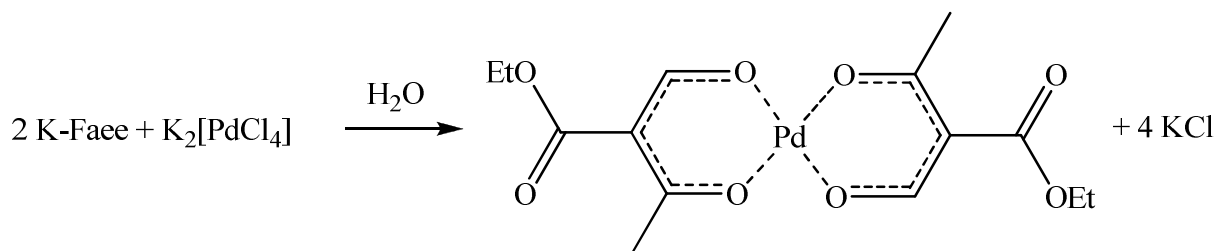


Abb. 10. Molekülstruktur von Verbindung **6** im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Zwischen den Komplexmolekülen werden keine starken Wechselwirkungen beobachtet.

2.2.5. Synthese von $[(\text{Fae})_2\text{Pd}]$ **7**

Da im weiteren Verlauf der Arbeit auch Palladiumkomplexe der Schiffischen Basen der Aminosäuren dargestellt werden sollen, wird die Koordinationsfähigkeit von MEaee an Palladium(II) untersucht. Hierzu wird K-Fae **4** mit Kaliumtetrachloropalladat(II) zu Bis(Ethyl-2-formyl-3-hydroxybut-2-enolat)Palladium(II) **7** $[(\text{Fae})_2\text{Pd}]$ in Wasser umgesetzt (Gleichung 2). Das Produkt scheidet sich in Form eines gelben Pulvers ab. Eine direkte Umsetzung von MEaee **2** mit Palladium(II)acetat ist nicht möglich, da die Löslichkeit von Palladium(II)acetat in Wasser zu gering ist und sich elementares Palladium abscheidet. $[(\text{Fae})_2\text{Pd}]$ **7** zersetzt sich bei 169 °C und ist in Chloroform, THF sowie Toluol, aus dem es umkristallisiert werden kann, gut löslich.



Gleichung 2. Darstellung von $[(\text{Fae})_2\text{Pd}]$ **7** aus **4** und Kaliumtetrachlororpalladat(II) mit Strukturvorschlag von **7**

Verbindung **7** konnte durch eine Elementaranalyse sowie einer NMR-Spektroskopischen Charakterisierung als $[(\text{Fae})_2\text{Pd}]$ identifiziert werden. Die NMR-Spektren von $[(\text{Fae})_2\text{Pd}]$ in CDCl_3 zeigen nur einen Signalsatz für das Fae-Fragment. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum liegen die Signale der Ethyl- und Methylgruppe im Bereich freier Gruppen (1,30 und 4,24 bzw. 2,56 ppm). Die Aldehydgruppe liefert ein Signal bei 8,07 ppm und ist somit deutlich weniger stark tieffeldverschoben als freie Aldehyde. Im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum liegen die Signale der Ethylgruppe bei 14,29 bzw. 60,26 ppm und das der CH_3 -Gruppe bei 27,73 ppm im Bereich der Werte des K-Fae **4**. Die Signale der Esterfunktion und des quartären Kohlenstoffatoms liegen bei 166,65 und 110,22 ppm. Die Kohlenstoffatome der Aldehyd- und der Ketogruppe liefern Signale bei 183,21 bzw. 193,84 ppm.

Im IR-Spektrum sind die schwachen Banden der $\nu(\text{CH})$ -Schwingung der Methylgruppen bei 2980 cm^{-1} zu finden. Die Banden der $\nu(\text{CH})$ -Schwingung der CH_2 -Gruppe liegen bei 2908 und 2938 cm^{-1} . Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Esterfunktion liegt mit einer starken Bande bei 1711 cm^{-1} im Bereich nicht koordinierender Esterfunktionen. Durch die Koordination der werden diese geschwächt und als gemeinsame Die sehr starke Bande bei 1570 cm^{-1} kann den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Aldehyd- und Ketofunktion zugeordnet werden. Diese sind durch die Koordination am Palladium geschwächt und liegen übereinander. Die Koordination von Sauerstoff an Palladium kann durch die Banden der $\nu(\text{PdO})$ -Schwingungen bei 483 und 294 cm^{-1} belegt werden⁴⁴.

Das Massenspektrum der Verbindung zeigt bei $m/z = 420$ den Molekülionenpeak. Durch die Abspaltung eines Ethylestermoleküls gelangt man zu einem Molekülfragment mit der molaren Masse von $m/z = 348$. Dem Molekülfragment, dem ein Fae⁻ abgespalten wurde, ist der Peak bei $m/z = 262$ zuzuordnen. Durch die weitere Abspaltung der Ethylgruppe gelangt man zu einem Fragment, dem $m/z = 234$ zugeordnet werden kann.

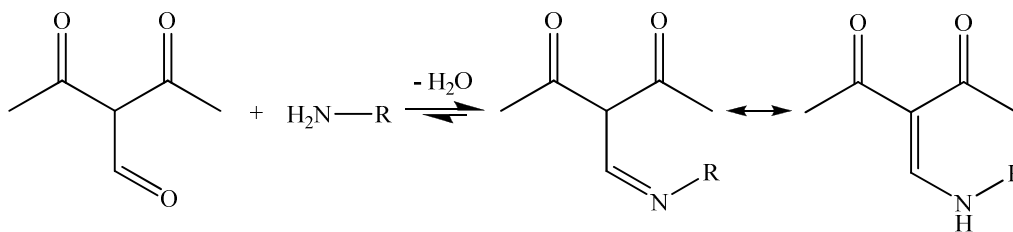
Die gebildeten Komplexe von EMae mit Cu(II), Co(II) und Pd(II) **5 - 7** entsprechen den Erwartungen. Bei den Umsetzungen wird EMae zu Fae⁻ hydrolysiert und deprotoniert. Die

Koordination erfolgt, wie erwartet, zwei-zählig über die Keto- und Aldehydfunktion am Metall. Die Esterfunktion ist an der Koordination nicht beteiligt. Die Koordinationssphäre der Metalle kann durch verschiedene Sauerstoff- oder Stickstoff-Liganden wie Wasser, Pyridin oder Picolin komplettiert werden. Bei der Verwendung von Wasser bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen, die zu verringerter Löslichkeit in unpolen Lösungsmitteln wie Toluol führen, aus. Mit Picolin als Hilfsligand liegen die Moleküle isoliert voneinander im Kristall vor. Dies führt zu einer sehr guten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Die Faae-Komplexe **5** - **7** sind im Vergleich zu den Facac-Komplexen (Facac)₂Zn(II) **3** und (Facac)₂Cu(II) durch die zusätzliche Ethylgruppe besser in unpolaren Lösungsmitteln löslich.

2.3. Schiffsche Basen von FacacH mit primären Aminen sowie Aminosäuren

In diesem Abschnitt wird die Synthese Schiffscher Basen aus FacacH untersucht. Hierzu sollen die Amine para-Aminoazobenzol und Cyclohexylamin und die Aminosäuren (L)-Aminobutansäure, (L)-Methionin, (L)-Serin, (L)-Threonin und (L)-Tyrosin mit FacacH zur Reaktion gebracht werden. Um Produkte in möglichst hohen Ausbeuten bei milden Reaktionsbedingungen zu erhalten, werden die elektronenreichen Amine para-Aminoazobenzol und Cyclohexylamin umgesetzt. Bei den Schiffschen Basen der eingesetzten Aminosäuren soll vorrangig der Einfluss der unterschiedlichen funktionellen Gruppen auf den Vernetzungsgrad und die Löslichkeit untersucht werden. Die Produkte sollen vollständig charakterisiert und die Synthese der Schiffschen Basen des FacacH optimiert werden.

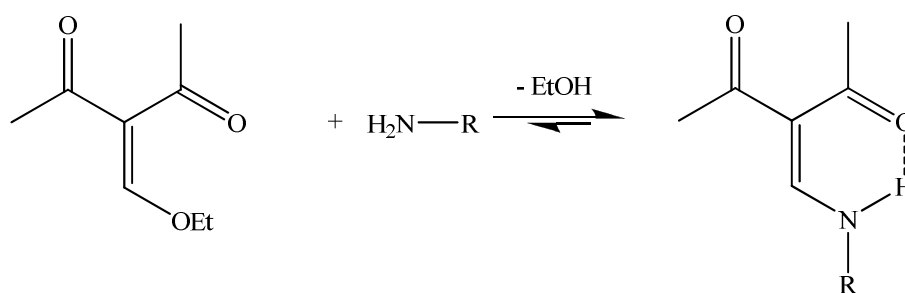
Die Umsetzung der funktionalisierten Acetylacetonderivate FacacH und EMacac **1** mit primären Aminen verläuft über verschiedene Reaktionswege. Bei der Kondensationsreaktion des FacacH mit einem primären Amin entsteht unter Wasserabspaltung ein Imin, welches durch die Imin-Enamin-Tautomerie in ein resonanzstabilisiertes Enamin überführt wird (Schema 10).



Schema 10. Kondensationsreaktion von FacacH mit Aminen und Gleichgewicht der Imin-Enamin-Tautomere

Da es sich um einen nukleophilen Angriff des Stickstoffs am Carbonylkohlenstoffatom handelt, wird die Umsetzung am elektronenärmeren Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe gegenüber dem elektronenreicheren Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe bevorzugt ablaufen. Die Umsätze dieser Reaktion werden maßgeblich durch drei Faktoren beeinflusst:

1. das eingesetzte Amin. Elektronenreiche Amine wie Cyclohexylamin reagieren deutlich besser als elektronenarme Amine wie Aminosäuren. Je kleiner der pK_s-Wert der Säurefunktion einer Aminosäure, desto geringer der Umsatz.
2. das verwendete Lösungsmittel. Für Schiffsche Base-Reaktionen sind protische Lösungsmittel besonders gut geeignet.
3. das Entfernen des entstehenden Wassers. Sollen Aminosäuren mit einem sehr geringen pK_s-Wert, wie z.B.: L-Histidin (pK_s = 1,78), umgesetzt werden, empfiehlt sich der Einsatz von EMacac **1** (Schema 11).



Schema 11. Umsetzung von EMacac **1** mit primären Aminen

Bei dieser Reaktion wird Ethanol statt Wasser gebildet. Der Vorteil ist, dass sich Ethanol, z.B. im Vakuum, deutlich leichter aus dem Gleichgewicht entfernen lässt als Wasser und die Rückreaktion praktisch nicht abläuft. Hier ist es möglich unter wasserfreien Bedingungen zu arbeiten und so die Hydrolyse des Produktes selbst bei hohen Reaktionstemperaturen zu verhindern. Der Nachteil liegt in der nur bedingten Lagerfähigkeit von **1**, welches bereits an der Luft zu einem roten, nicht weiter identifizierbaren Öl zersetzt. **1** sollte daher möglichst frisch bereitgestellt werden.

In der Literatur sind bislang nur wenige Verbindungen des N-funktionalisierten 3-(Aminomethylen)pentan-2,4-dions beschreiben worden. Als Stammverbindung kann 3-(Aminomethylen)pentan-2,4-dion (AMacac) angesehen werden, welches durch die Umsetzung von **1** mit dem einfachsten Amin (Ammoniak) zugänglich ist. Dieses wurde von Grof⁴⁵ 2006 dargestellt und dessen Kristallstruktur aufgeklärt. Darüber hinaus ist es Grof⁴⁶ gelungen, das Methylaminderivat zu isolieren und zu charakterisieren. Großes Interesse an diesen Verbindungen gab es bereits 1966 als Jäger⁴⁷ die Umsetzung von FacacH mit Ethylendiamin im Verhältnis 2 : 1 gelungen war (Abb. 11). Daraus entwickelte sich eine umfangreiche Komplexchemie, speziell von Kupfer(II) und Nickel(II), auf Grundlage der sehr guten Koordinationseigenschaften des neuen Liganden.

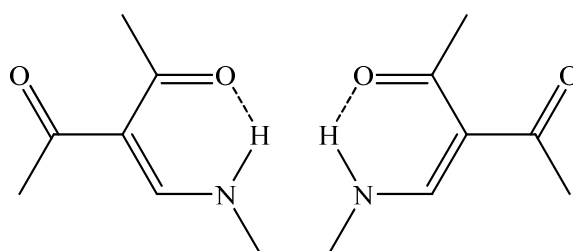


Abb. 11. Kondensationsprodukt von FacacH mit Ethylendiamin

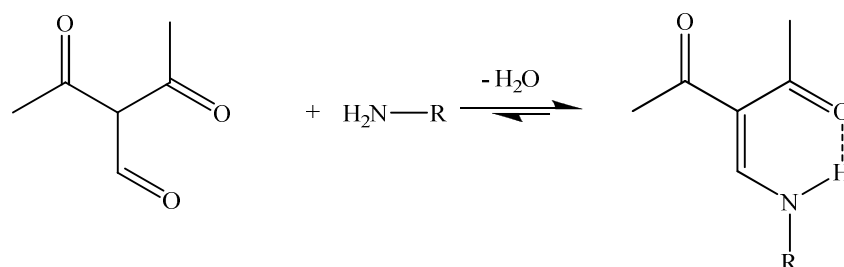
Die Kristallstruktur der Schiffschen Base aus zwei Äquivalenten FacacH und einem Äquivalent Ethylendiamin konnte erst von König⁴⁸ im Jahre 1998 aufgeklärt werden.

Weiterhin sind die Schiffschen Basen aus **1** und 3-Aminopropan-1,2-diol⁴⁹, 6-Amino-Chinoxalin⁵⁰ und N¹,N¹-Dimethylethylendiamin⁵¹ bekannt.

2.3.1. Umsetzung von 4-Aminoazobenzol bzw. Cyclohexylamin mit FacacH

Setzt man FacacH mit dem elektronenreichen Amin 4-Aminoazobenzol gemäß Schema 12 in siedendem, trockenem Ethanol um, so erhält man die entsprechende Schiffsche Base HL¹ (**8**) in praktisch quantitativer Ausbeute. Orange-rote Kristalle von Verbindung **8**, welche bei 183 °C schmelzen, können durch Umkristallisieren aus heißem Toluol gewonnen werden. Analog hierzu kann auch das elektronenreiche Amin Cyclohexylamin zu der entsprechenden Schiffschen Base HL² (**9**) umgesetzt werden. Da die Reaktivität der Aminogruppe im Cyclohexylamin höher ist, ist in diesem Fall eine deutliche Wärmeentwicklung festzustellen. Farblose Kristalle von Verbindung **9**, die bei 68 °C schmelzen, erhält man innerhalb von

Wochen aus der stark eingeeengten Reaktionslösung. Durch die Umsetzung von EMacac **1** mit 2-Hydroxycyclohexylammoniumchlorid und Triethylamin in Chloroform konnte Wegner⁵² eine strukturell ähnliche Verbindung synthetisieren.



Schema 11. Umsetzung von 3-Formylacetylaceton mit Aminen wie 4-Aminoazobenzol (R = C₆H₄N₂C₆H₅) oder Cyclohexylamin (R = C₆H₁₁)

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die Verbindungen **8** und **9**, wie auch das 2-Hydroxycyclohexylaminderivat von Wegner, in Lösung jeweils als Enamin-Tautomere vorliegen. Daher entsteht eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Enamingruppe als Donor und der Carbonylgruppe als Akzeptor. In den NMR-Spektren wird dies durch die unterschiedlichen Verschiebungen der Methyl- und Carbonylgruppen deutlich (Tabelle 2, Abb. 12). Das Signal der CH-Gruppe (f) wird im ¹H-NMR Spektrum für **8** bei 8,26 ppm und für **9** bei 7,76 ppm gefunden. Die Signale der Enamineinheit im ¹³C-NMR Spektrum werden für **8** bei 114,15 bzw. 150,53 ppm und für **9** bei 111,17 bzw. 157,77 ppm gefunden. Die beobachteten Verschiebungen stimmen mit den Literaturwerten überein. Zusätzlich zeigen die NMR-Spektren von **8** und **9** noch die Signale der Aminoreste (R = C₆H₄N₂C₆H₅ bzw. C₆H₁₁).

Tabelle 2. Zuordnung ausgewählter NMR-Signale der Verbindungen **8** und **9** sowie des 2-Hydroxycyclohexylaminderivates von Wegner (HCHA), δ in ppm; verwendete deuterierte Lösungsmittel: **8**: CD₃OD, **9**: CDCl₃

¹ H-NMR Spektrum				
Verbindung	e	a	f	g
8	2,40	2,56	8,26	12,83
9	2,22	2,44	7,76	11,10
HCHA ⁵²	2,20	2,34	8,40	10,94

¹³C-NMR Spektrum

Verbindung	e	a	d	b	c	f
8	27,55	32,19	194,64	201,29	114,15	150,53
9	24,30	33,69	194,09	199,92	111,17	157,77
HCHA ⁵²	26	31,5	195	199	110	160

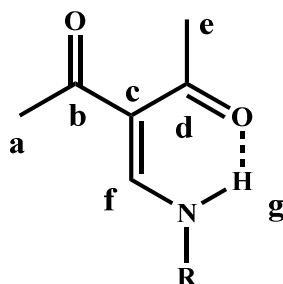


Abb. 12. Zuordnung der NMR-Signale von Verbindung **8** und **9**, R = C₆H₄N₂C₆H₅, C₆H₁₁

Zur weiteren Charakterisierung wurden IR-Spektren von **8** und **9** angefertigt. Als charakteristisch erweist sich für diese Verbindungen die starke Bande der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Carbonylgruppen, welche für Verbindung **8** bei 1568 cm⁻¹ und für Verbindung **9** bei 1612 cm⁻¹ gefunden wird. Bei HCHA von Wegner wird diese Bande bei 1635 cm⁻¹ beobachtet. Wie zu erwarten liegt die Wellenzahl von Verbindung **8** niedriger, da der Rest (R = C₆H₄N₂C₆H₅) aufgrund seines ausgedehnten π -Systems einen stärkeren Elektronenschub aufweist.

Durch die massenspektroskopischen Untersuchungen kann die Struktur der Verbindungen **8** und **9** weiter untermauert werden. Besonders charakteristisch ist hierbei das intensive Signal bei $m/z = 112$, das dem Fragment des 3-Methylenacetylacetons zugeordnet werden kann. Dieses Fragment entsteht durch die α -Abspaltung am Stickstoffatom und ist in beiden Verbindungen enthalten.

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindungen **8** und **9** wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Verbindung **8** kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe P4₁. In Abb. 13 ist die Molekülstruktur von **8** dargestellt. Die Synthese von **8** führt zu einem annähernd planaren Molekül, das ähnlich wie das 2,3-Diaminopyridinderivat von Opozda⁵³ aufgebaut ist. Die Verbindung von Opozda kann durch die stöchiometrische Umsetzung von 3-Formylacetylaceton mit 2,3-Diaminopyridin dargestellt werden. Der nahezu planare Aufbau von **8** wird durch die Diederwinkel C14 - C13 - N3 - N2, N3 - N2 - C10 - C9 und C8 - C7 - N1 - C6 mit jeweils 14,9(1)°, 3,5(1)° und 10,5(1)° bestätigt. Im 2,3-Diaminopyridinderivat wird im Vergleich eine stärkere Drehung zwischen dem Acetylaceton- und dem Aminofragment von 40,65° (**8**: 11,04(1)°) gefunden. Dies ist vermutlich auf die zusätzliche

starke Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen. Verbindung **8** besteht aus einem durchkonjugierten π -System, welches die intensive Rotfärbung erklärt. Die formalen Doppelbindungen liegen zwischen N2 - N3, C3 - C6, C4 - O2 und C2 - O1 mit den Bindungslängen 1,262(1), 1,384(1), 1,227(1) und 1,248(1) Å. Die Abstände C2 - C3 und C3 - C4 liegen mit 1,462(1) und 1,481(1) Å gegenüber C-C-Einfachbindungen leicht verkürzt vor. Die starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung⁵⁴ N1-H8...O1 mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von 2,613(1) Å schwächt die C2 - O1 Bindung und trägt ebenfalls zur Planarität bei (Abb. 13). Dieses Strukturmotiv wird ebenfalls in der Stammverbindung AMacac von Grof gefunden. Werden nur die starken Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt, lässt sich **8** mit dem elementaren unitären Graphensatz $S_1^1(6)$ beschreiben⁵⁵.

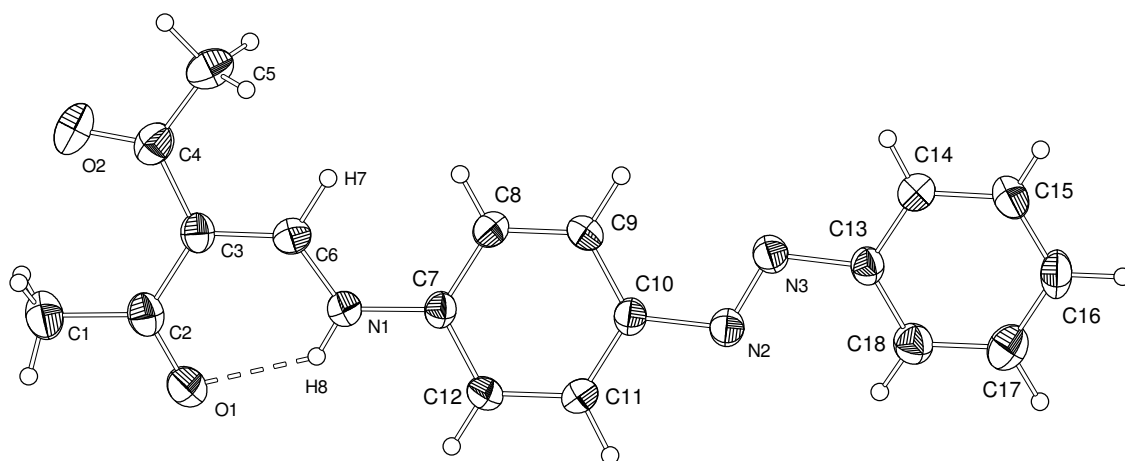


Abb. 13. Molekülstruktur von Verbindung **8** im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tabelle 3. Geometrie der H-Brücken von **8**, Abstände in Å und Winkel in °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	D-H...A
N(1)-H(8)...O(1)	0,84	1,96	2,613(1)	134
C(8)-H(9)...O(1) ⁱ	0,92	2,55	3,355(2)	145
C(15) ⁱⁱ -H(14) ⁱⁱ ...O(1)	0,88	2,77	3,417(2)	131
C(12)-H(11)...N(3) ⁱⁱⁱ	0,98	2,99	3,777(3)	139

Symmetrieoperationen: i: 1-x, 1+y, -0,25+z; ii: x, 2-y, 0,25+z; iii: x, 1-y, 0,25+z

Räumlich sind die einzelnen Moleküle entlang der kristallographischen c-Achse durch schwache intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen miteinander vernetzt (Abb. 14). Der Donor-Akzeptorabstand der C8-H9...O1 Wasserstoffbrückenbindung liegt mit 3,355(2) Å im Bereich einer mäßig starken C-H...O Wechselwirkung.

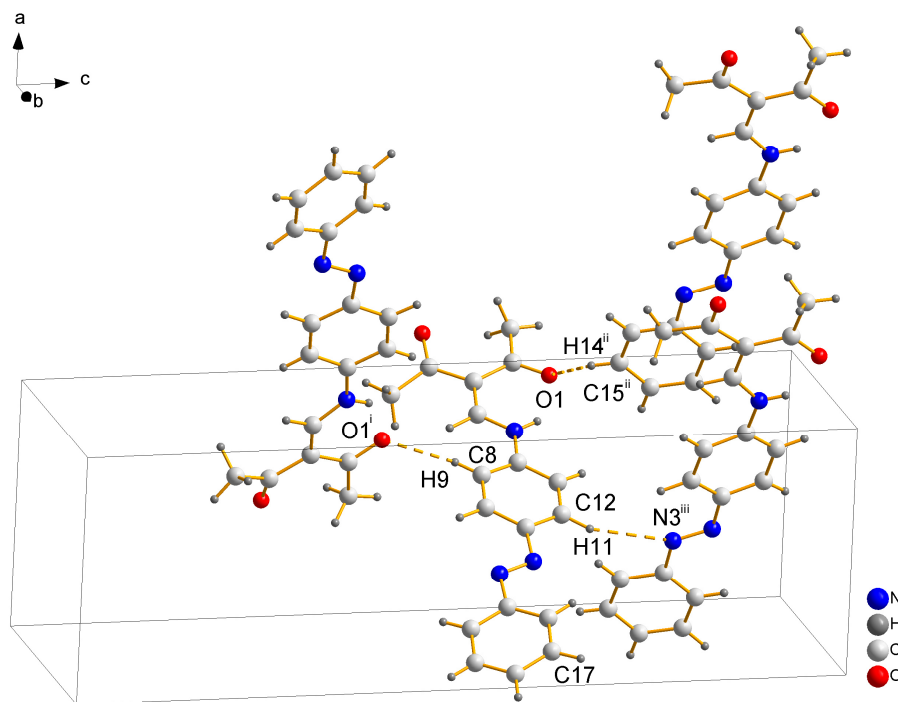


Abb. 14. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **8**, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, i: $1-x, 1+y, -0,25+z$; ii: $x, 2-y, 0,25+z$; iii: $x, 1-y, 0,25+z$

In Verbindung **8** stapeln sich die nahezu planaren Moleküle parallel zur kristallographischen a-b-Ebene (Abb. 15). Diese Anordnung wird durch schwache attraktive π - π -Wechselwirkungen der Phenylringe, welche einen Abstand von ca. 3,49 Å zueinander haben, begünstigt. Diese Stapel liegen jeweils um 90° um die kristallographische c-Achse gedreht vor.

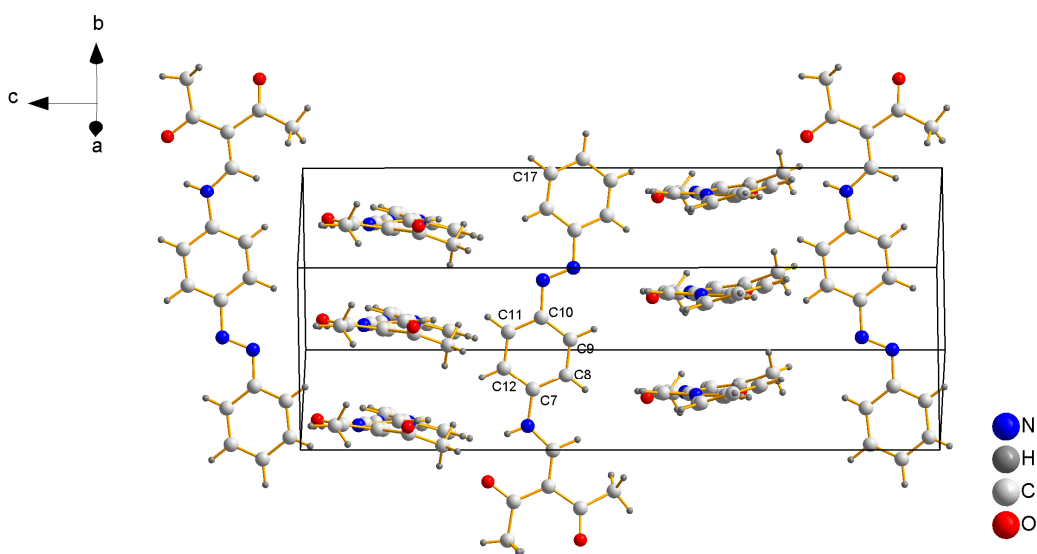


Abb. 15. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **8**

Verbindung **9** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. In Abb. 16 ist die Molekülstruktur von **9** dargestellt. Die Struktur von Verbindung **9** kommt der von **8** recht nahe. Es handelt sich ebenfalls um eine Schiffsbasis des FacacH mit einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung. Diese starke Wasserstoffbrückenbindung bildet sich zwischen $N1-H8\cdots O1$ aus und hat einen Donor Akzeptorabstand von 2,591(1) Å (Tabelle 4). Werden nur die starken Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt, lässt sich die Wasserstoffbrücke, wie auch in Verbindung **8**, mit dem elementaren unitären Graphensatz $S_1^1(6)$ beschreiben. Die C-C-Bindungslängen im Cyclohexylrest liegen zwischen 1,506(2) und 1,524(2) Å und somit im Bereich der Literaturwerte für Cyclohexylreste⁵⁶. Durch die Wasserstoffbrückenbindung wird die Bindung C2 - O1 geschwächt. Das zeigt sich an dem leicht vergrößerten C-O-Abstand mit 1,241(1) Å im Vergleich zur Bindung C4 - O2 mit einem Abstand von 1,230(1) Å. Auch hier liegt ein konjugiertes π -System vor, in dem die C-C-Bindungslängen von C2, C3, C4 und C6 zwischen 1,397(1) und 1,458(1) Å liegen. Legt man eine Ebene durch die Kohlenstoffatome C7, C9 und C11 des Cyclohexylfragments sowie eine durch die Kohlenstoffatome C2, C4 und C6 des 3-Methylenacetylacetonfragmentes, so schneiden sich diese Ebenen mit $86,50^\circ$ nahezu orthogonal.

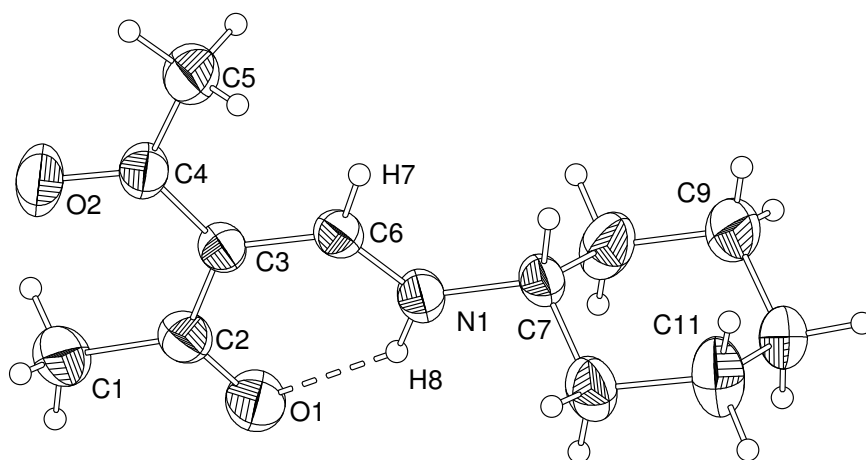


Abb. 16. Molekülstruktur von Verbindung **9** im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tabelle 4. Geometrie der H-Brücken von Verbindung **9**, Abstände in Å und Winkel in $^\circ$

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	D-H \cdots A
N(1)-H(8) \cdots O(1)	0,92	1,86	2,591(1)	135
C(12) ⁱ -H(18) ⁱ \cdots O(1)	0,97	2,65	3,474(1)	143
C(10) ⁱ -H(14) ⁱ \cdots O(1)	0,97	2,81	3,587(2)	138
C(7) ⁱⁱ -H(9) ⁱⁱ \cdots O(2)	0,98	2,69	3,401(2)	130
C(6) ⁱⁱ -H(7) ⁱⁱ \cdots O(2)	0,93	2,56	3,271(1)	134

Symmetrieoperationen: i: -x, 1-y, -z; ii: x, 0,5-y, -0,5+z

In Verbindung **9** werden keine starken Wechselwirkungen zwischen den Molekülen gefunden, jedoch kommt es zur Ausbildung von vier C–H···O Wechselwirkungen in Form von jeweils zwei gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen, in dem einmal O1 über H14 und H18 mit C10 und C12, sowie O2 über H7 und H9 mit C6 und C7 verbunden sind (Abb. 17). Die Donor-Akzeptorabstände liegen zwischen 3,271(1) Å und 3,587(1) Å. Es handelt sich somit um schwache attraktive Wechselwirkungen, die zur Ausbildung von gewellten Schichten parallel zur kristallographischen b-c-Ebene führen.

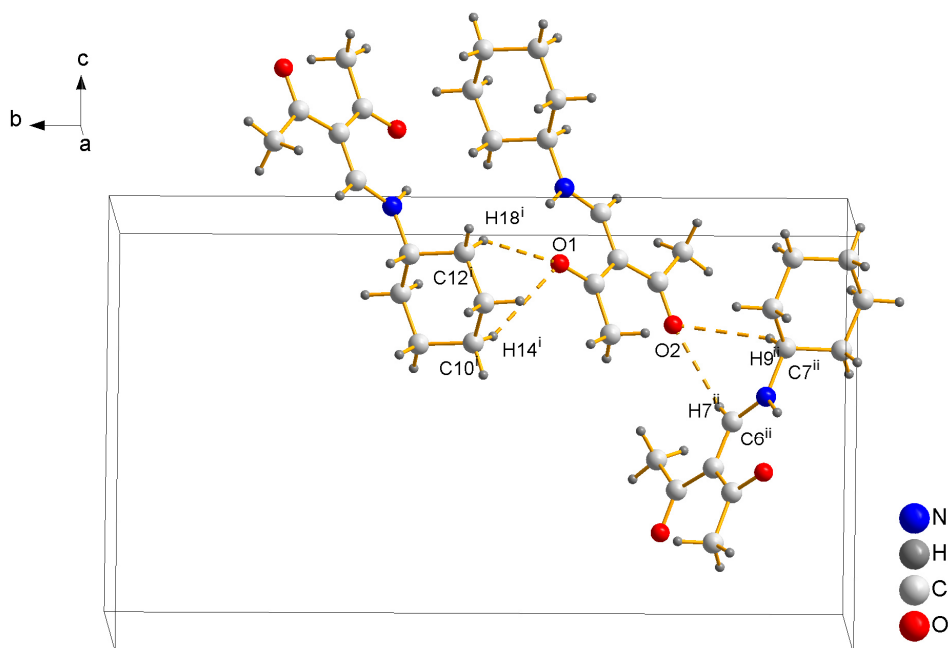
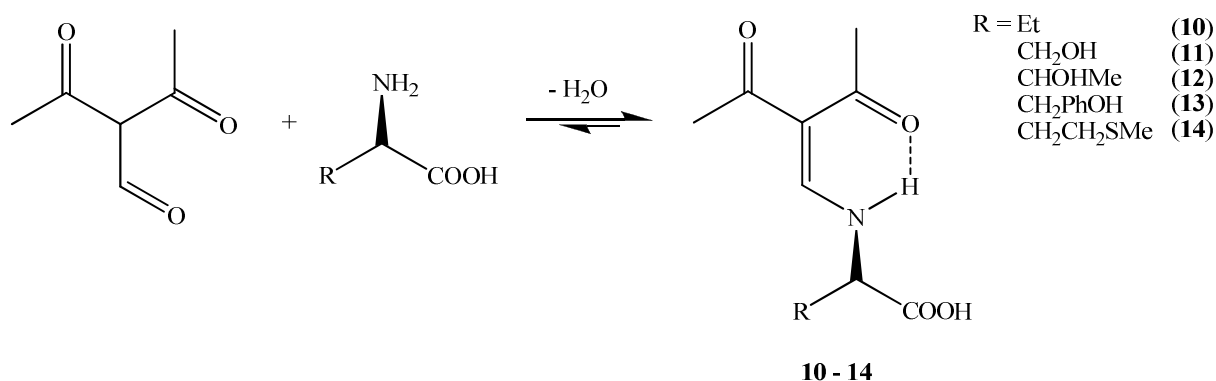


Abb. 17. Kristallstruktur von Verbindung **9**, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, Symmetrieoperationen *i*: $-x, 1-y, -z$; *ii*: $x, 0,5-y, -0,5+z$

Die Reaktion der elektronenreichen Amine Paraaminoazobenzol und Cyclohexylamin mit FacacH führen zu den erwarteten Produkten, wobei die Umsetzung mit Cyclohexylamin aufgrund der höheren Basizität des Amins heftiger verläuft. Die Schiffschen Basen liegen sowohl in Lösung als auch im Feststoff als Enamine vor. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Produkte zeigte, dass die chemischen Verschiebungen der Signale des Acetylacetonfragments von der Substitution nahezu unabhängig sind. Die Molekülstrukturen werden maßgeblich durch die starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung bestimmt. Intermolekular werden nur schwache Wechselwirkungen beobachtet.

2.3.2. Synthese der Schiffischen Basen aus FacacH mit chiralen Aminosäuren

Der folgende Abschnitt beschreibt die Synthese und Charakterisierung Schiffischer Basen ausgewählter chiraler Aminosäuren. Setzt man die Aminosäuren (L)-2-Aminobutansäure, (L)-Serin, (L)-Threonin, (L)-Tyrosin und (L)-Methionin mit FacacH im siedendem Alkohol um, so erhält man die entsprechenden Schiffischen Basen H_2L^3 (**10**, R = Et), H_2L^4 (**11**, R = CH_2OH), H_2L^5 (**12**, R = $CHOHMe$), H_2L^6 (**13**, R = CH_2PhOH) und H_2L^7 (**14**, R = CH_2CH_2SMe) (Schema 12). Dabei reagiert die Formylgruppe des FacacH mit der Aminogruppe der Aminosäure. Die Synthese von Verbindung **10** und **14** verläuft in absolutem Ethanol in guten Ausbeuten. Bei der Synthese von Verbindung **11** - **13** ist es notwendig das entstehende Wasser zusätzlich durch ein Molekularsieb 3 Å zu binden, um gute Ausbeuten zu erhalten. Im Vergleich zu den bisher gezeigten Schiffischen Basen **8** und **9** sind hier aufgrund der starken Deaktivierung des Amins deutlich längere Reaktionszeiten nötig. Die physikalischen Daten der Verbindungen **10** - **14** sind in Tabelle 5 zusammengefasst.



Schema 12. Umsetzung von FacacH mit den Aminosäuren (L)-2-Aminobutansäure, (L)-Serin, (L)-Threonin, (L)-Tyrosin und (L)-Methionin

Tabelle 5. Physikalische Daten der Verbindungen **10** - **14**, * = Zersetzung

Verbindung	Smp. [°C]	Farbe	Ausbeute [%]	Löslichkeit in Methanol	Löslichkeit in Diethylether
10	165*	hell gelb	87	sehr gut	schlecht
11	151*	farblos	93	gut	sehr schlecht
12	174*	hell gelb	87	gut	sehr schlecht
13	217*	gelb	35	gut	sehr schlecht
14	79	hell orange	84	sehr gut	mäßig

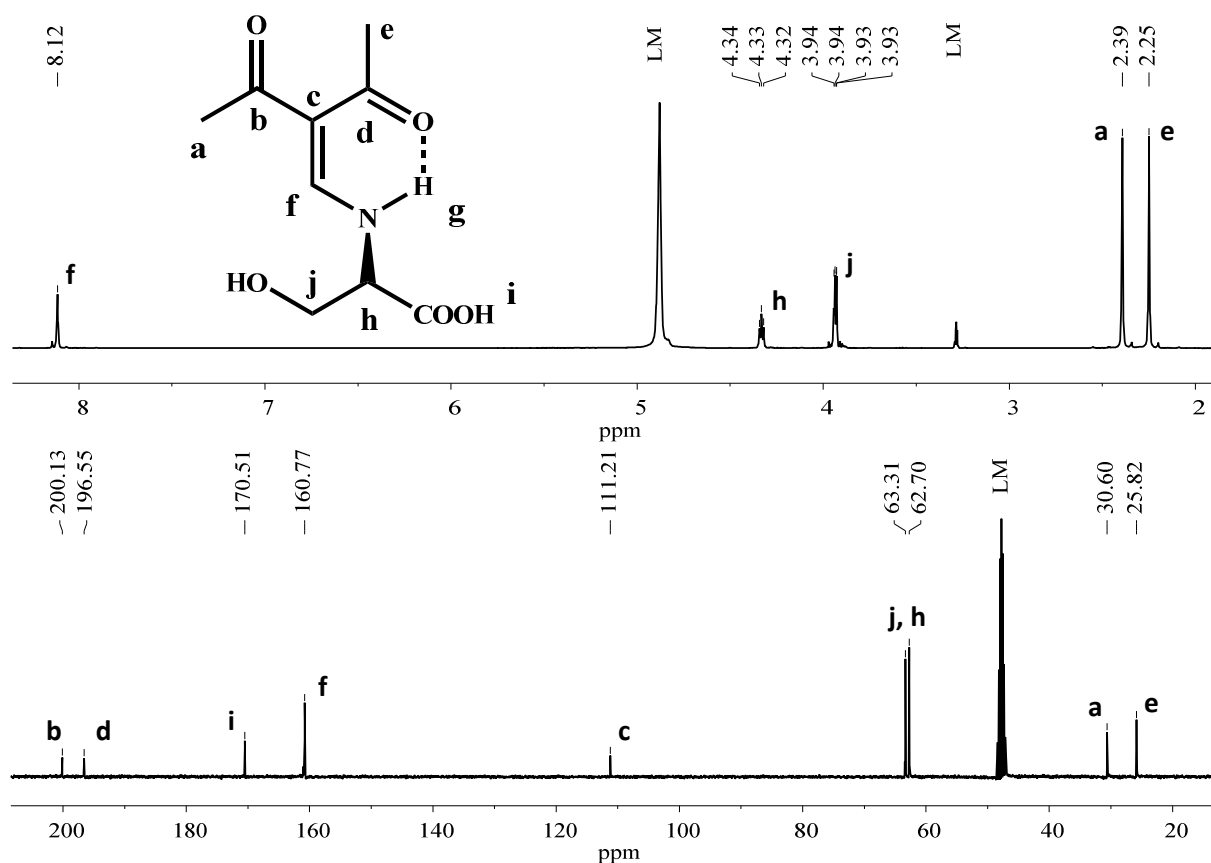


Abb. 18. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (oben) und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (unten) von Verbindung **11**, LM = Lösungsmittel CD_3OD

Die NMR-Spektroskopischen Daten der Verbindungen **10** - **14** sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Als Beispielspektren sind die $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren von Verbindung **11** gezeigt (Abb. 18). Anhand der NMR-Spektren kann davon ausgegangen werden, dass die Schiffsbasen in Lösung in Enamin-Form vorliegen. Dies kann durch das fehlende Signal des Wasserstoffatoms am Kohlenstoffatom c, sowie durch das NH -Signal g von Verbindung **14** im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum belegt werden. Wie auch in Verbindung **8** und **9** kann man hier das Vorliegen einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Enaminfunktion und einer Carbonylgruppe des Acetylacetonfragments beobachten. Die chemische Äquivalenz der Methylgruppen des Acetylacetonfragments wird durch die Enaminfunktion aufgehoben und führt sowohl im $^1\text{H-NMR}$ als auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zu zwei Signalsätzen (Methylgruppe a: $^1\text{H } \delta = 2,26 - 2,40$ ppm, $^{13}\text{C } \delta = 27,79 - 31,83$ ppm; e: $^1\text{H } \delta = 1,94 - 2,25$ ppm, $^{13}\text{C } \delta = 25,83 - 27,14$ ppm). Die Carbonylgruppen werden ebenfalls bei zwei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen gefunden (Carbonylgruppe b: $^{13}\text{C } \delta = 200,14 - 201,61$ ppm; d: $^{13}\text{C } \delta = 195,58 - 197,95$ ppm). Diese Verschiebungen sind direkt mit denen des Produktes aus FacacH und 2,3-Diaminopyridins von Opozda⁵³ vergleichbar. Auch die

Verschiebung des Wasserstoffatoms f liegt mit $\delta = 7,54 - 8,12$ ppm im Bereich der Literaturwerte.

Tabelle 6. Zuordnung ausgewählter NMR-Signale der Verbindungen **10** - **14**, δ in ppm; verwendete deuterierte Lösungsmittel: **10** - **13**: CD₃OD, **14**: CDCl₃

¹H-NMR-Spektrum

Verbindung	a	e	f	g	h
10	2,40	2,25	8,07	-	4,24
11	2,39	2,25	8,12	-	4,33
12	2,40	2,25	8,06	-	4,11
13	2,34	1,94	7,54	-	4,40
14	2,26	2,09	7,82	11,09	4,31

¹³C-NMR-Spektrum

Verbindung	a	b	c	d	e	f	h	i
10	27,79	201,61	112,48	197,79	27,05	161,57	63,73	173,41
11	30,61	200,14	111,23	196,57	25,83	160,79	63,32	170,53
12	31,83	201,55	112,41	197,95	27,04	162,89	68,55	172,61
13	31,76	201,53	111,89	197,75	26,71	161,46	64,41	172,94
14	31,83	201,04	112,21	195,58	27,14	159,78	60,36	172,65

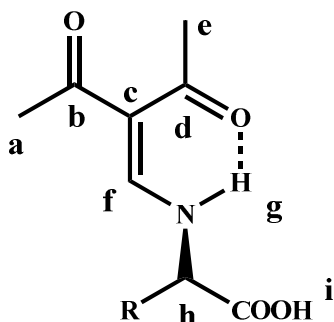


Abb. 19. Zuordnung der NMR-Signale von Verbindung **10** (R=Et), **11** (R= CH₂OH), **12** (R= CHO₂Me), **13** (R= CH₂PhOH) und **14** (R= CH₂CH₂SMe)

Die IR-Spektren der Verbindungen **10** - **14** zeigen viele Gemeinsamkeiten. Bei 2878 – 2997 cm⁻¹ sind die schwachen Banden der $\nu(\text{CH})$ -Schwingung der CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen zu finden. Die starke Bande bei 1709 – 1731 cm⁻¹ lässt sich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Carbonsäurefunktion zuordnen. Die starken Banden der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Carbonylgruppen liegen im Bereich von 1600 – 1624 cm⁻¹. Bei den Verbindungen **11** – **13** findet man zusätzlich eine relativ scharfe Bande bei 3336 – 3414 cm⁻¹, welche der $\nu(\text{OH})$ -

Schwingung der Carbonsäurefunktion zugeordnet werden kann. Diese weist auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung hin.

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindungen **10** - **14** sollen Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Von den Verbindungen **10** und **14** konnten jedoch keine ausreichend großen Einkristalle erhalten werden. Die Verbindungen **11** - **13** kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die Daten der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7. Geometrie der H-Brücken der Verbindungen **11** - **13**, Abstände in Å und Winkel in °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	D-H...A
11				
N(1)-H(8)...O(2)	0,93	1,87	2,587(2)	132
O(5) ⁱ -H(13) ⁱ ...O(1)	0,88	1,93	2,793(2)	170
O(3) ⁱⁱ -H(10) ⁱⁱ ...O(2)	1,03	1,60	2,616(2)	169
Symmetrieoperationen i: 1+x, y, 1+z; ii: -x, 0,5+y, -z				
12				
N(1)-H(8)...O(2)	0,86	1,93	2,588(4)	132
O(5)-H(12)...O(1) ⁱ	0,84	2,03	2,828(4)	159
O(3)-H(10)...O(2) ⁱⁱ	0,83	1,79	2,622(3)	179
Symmetrieoperationen i: -1+x, y, -1+z; ii: -x, 0,5+y, -z				
13				
N(1)-H(8)...O(2)	0,90	1,97	2,604(3)	126
O(5)-H(17)...O(1) ⁱ	0,93	1,90	2,781(3)	158
O(3)-H(10)...O(2) ⁱⁱ	1,01	1,61	2,589(3)	165
Symmetrieoperationen i: 1+x, y, -1+z; ii: 2-x, 0,5+y, -z				

Die Verbindungen **11** - **13** zeigen deutliche Gemeinsamkeiten mit der Stammverbindung 3-(Aminomethylen)pentan-2,4-dion (AMacac) von Grof. Schaut man sich das praktisch planare AMacac-Fragment (C1 - C6, O1, O2 und N1) an, findet man die Bindungslängen und -winkel im ähnlichen Bereich der Literaturwerte (Tabelle 8). Die Planarität des Fragments lässt sich anhand des Diederwinkels C6 - C3 - C4 - O2 mit **11**: -0,3(2)°; **12**: -5,9(4)°; **13**: 10,8(4)° und AMacac: -0,2(1)° belegen. Je sterisch anspruchsvoller der Rest R ist, desto mehr weicht das AMacac-Fragment von der planaren Struktur ab. Die Molekülstrukturen von Verbindung **11** - **13** sind in Abbildung 24 - 26 gezeigt.

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **11**, **12** und **13** sowie vom AMacac in Å

Bindung	AMacac	11	12	13
C1-C2	1,511(2)	1,510(2)	1,497(4)	1,516(4)
C2-O1	1,233(2)	1,252(2)	1,257(3)	1,234(4)
C2-C3	1,456(2)	1,463(2)	1,440(4)	1,461(4)
C3-C4	1,464(2)	1,440(3)	1,460(4)	1,432(4)
C4-O2	1,236(1)	1,227(2)	1,236(4)	1,257(3)
C4-C5	1,506(2)	1,497(2)	1,507(5)	1,502(4)
C3-C6	1,398(2)	1,405(2)	1,406(4)	1,406(4)
C6-N1	1,305(1)	1,312(2)	1,310(3)	1,317(3)

Im AMacac-Fragment der Verbindungen **11** - **13** findet man zudem eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung N(1) - H(8) ... O(2) des Typs $S_1^1(6)$, die ebenfalls bei der Stammverbindung beobachtet wird.

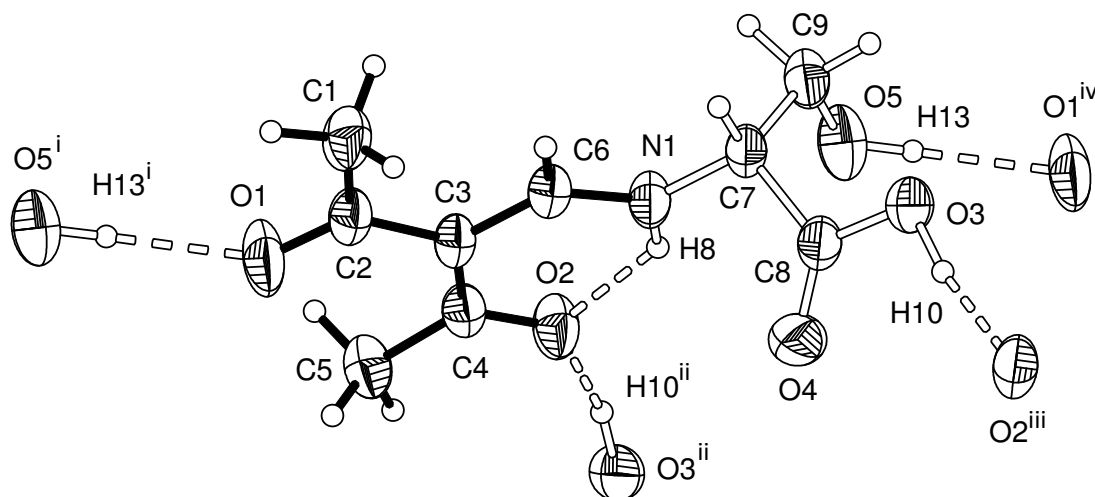


Abb. 20. Molekülstruktur von Verbindung **11** im Kristall. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperationen i: $1+x, y, 1+z$; ii: $-x, 0,5+y, -z$; iii: $-x, -0,5+y, 1-z$; iv: $-1+x, y, -1+z$

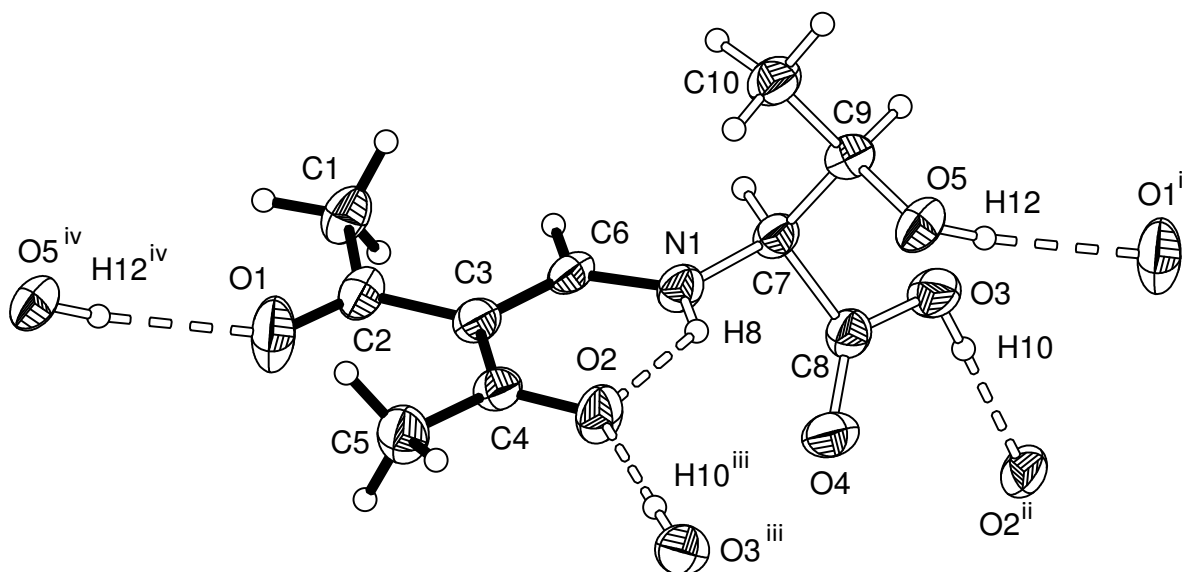


Abb. 21. Molekülstruktur von Verbindung **12** im Kristall. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieeoperationen i: $-1+x, y, -1+z$; ii: $-x, 0,5+y, -z$; iii: $-x, -0,5+y, -z$; iv: $1+x, y, 1+z$

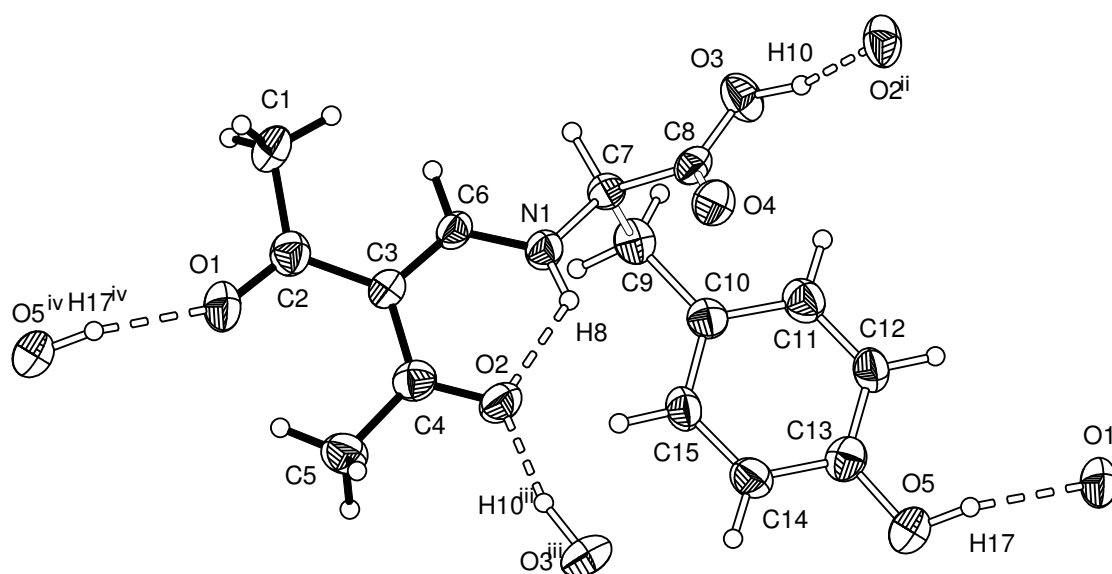


Abb. 22. Molekülstruktur von Verbindung **13** im Kristall. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieeoperationen i: $1+x, y, -1+z$; ii: $2-x, 0,5+y, -z$; iii: $2-x, -0,5+y, -z$; iv: $-1+x, y, 1+z$

Als Maß für die Verdrehung des AMacac-Fragments gegenüber dem Aminosäurerest kann der Torsionswinkel C6 - N1 - C7 - C8 angesehen werden. Dieser liegt für Verbindung **11** bei $112,3(2)^\circ$, für **12** bei $118,5(3)^\circ$ und für **13** bei $126,1(3)^\circ$. Ein sterisch anspruchsvollerer Rest R (**11**: CH₂OH, **12**: CHO₂Me, **13**: CH₂PhOH) führt demnach zu einem Anstieg des Torsionswinkels.

In der Literatur ist eine mit Verbindung **12** vergleichbare Schiffsche Base des aus L-Threonin und 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd⁵⁷ bekannt. Diese Verbindung liegt im Gegensatz zu den gezeigten Verbindungen als Imin vor, somit sind keine N - H Wasserstoffbrückenbindungen zu beobachten. In der Literatur findet man außerdem eine mit Verbindung **13** verwandte Verbindung, welche laut Ebel *et al.*⁵⁸ aus L-Tyrosinmethylester und 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd in einer Kondensationsreaktion dargestellt werden kann. Auch hier findet man eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, die einen Sechsring ausbildet, welcher sich mit dem Deskriptor $S_1^1(6)$ beschreiben lässt. Die Wasserstoffbrückenbindung in der Vergleichsverbindung von Ebel scheint aufgrund des geringeren Donor-Akzeptorabstand von 2,541 Å stärker zu sein als in Verbindung **13**. Die Bindungslängen und Winkel im Aminosäurerest von Verbindung **11** - **13** lassen sich am ehesten mit denen der freien Aminosäuren L-Serin⁵⁹, L-Threonin⁶⁰ und L-Tyrosin⁶¹ vergleichen, wobei diese jedoch als Zwitterionen vorliegen.

Die Vernetzung der Moleküle der Verbindungen **11** - **13** im Kristall findet im Wesentlichen über Wasserstoffbrückenbindungen statt. Insgesamt werden zwei starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet: Zum einen tritt die Carbonsäurefunktion O3 - H10 als H-Donor und das Carbonylsauerstoffatom O2 als H-Akzeptor und zum anderen die Hydroxylgruppe O5 - H als H-Donor und das Carbonylsauerstoffatom O1 als H-Akzeptor auf (Tabelle 7). Bei Verbindung **11** und **12** entsprechen die Wasserstoffbrückenbindungen jeweils dem Typ $C_1^1(9)$, bei Verbindung **13** dem Typ $C_1^1(9)$ bzw. $C_1^1(13)$ und führen zu einem 2D-Netzwerk. Charakterisiert man die Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke nun mit dem binären Graphensatz, so erhält man für die Verbindungen **11** und **12** die Deskriptoren N_2 : $C_2^2(12)$, $C_2^2(18)$, $C_4^4(30)$, $R_4^4(30)$, $R_6^6(48)$, $R_6^6(48)$, und für Verbindung **13** N_2 : $C_2^2(16)$, $C_2^2(22)$, $C_4^4(38)$, $R_4^4(38)$, $R_6^6(56)$, $R_6^6(64)$ und damit eine vollständige Beschreibung. Als Beispiel für ein solches Netzwerk wird ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **11** gezeigt (Abb. 23). Die 2D-Netzwerke der Wasserstoffbrückenbindungen verlaufen in den Verbindungen **11** - **13** parallel zur kristallographischen b-c-Ebene. Anhand der Graphensätze fällt auf, dass die Verbindungen **11** und **12** im Vergleich zu **13** nicht nur die gleiche Anzahl von Deskriptoren haben, sondern ebenfalls die gleiche Anzahl von Donoren und Akzeptoren. Lediglich der Grad der Deskriptoren unterscheidet sich.

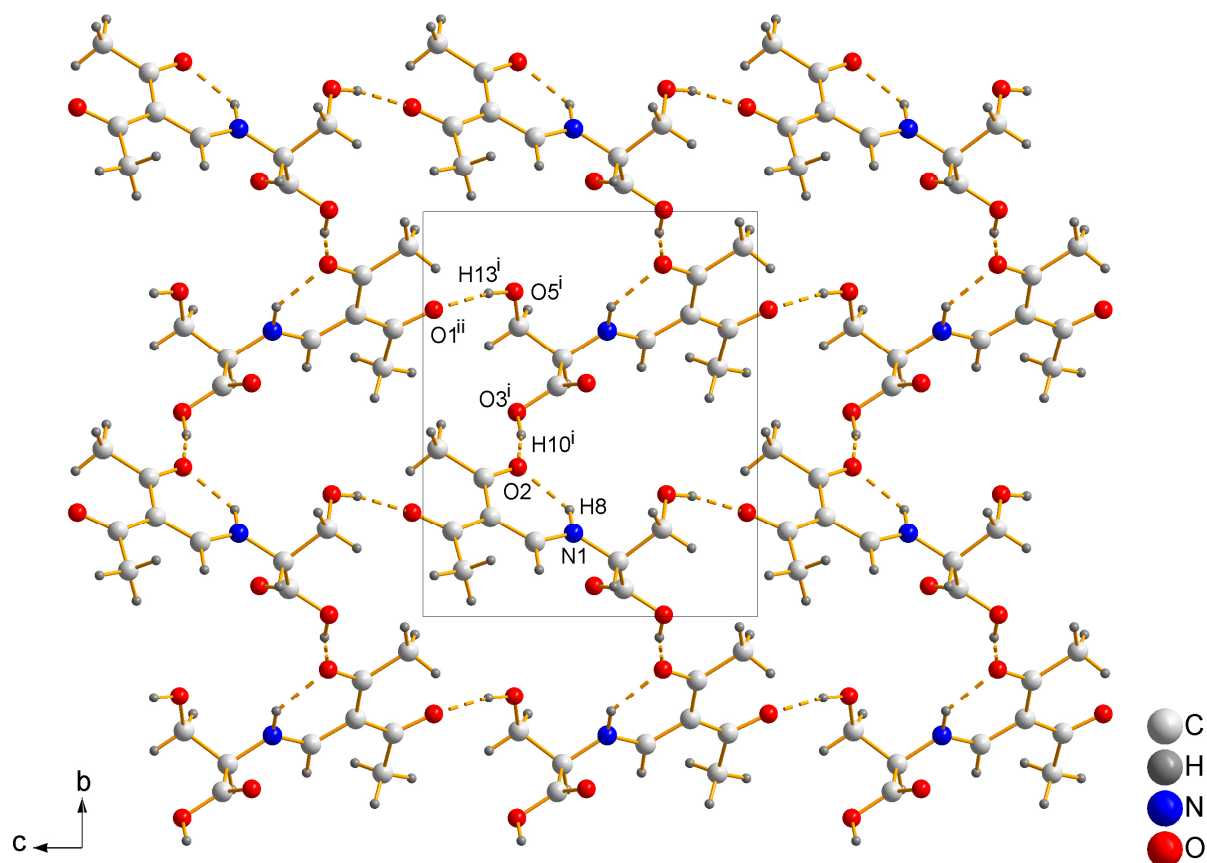
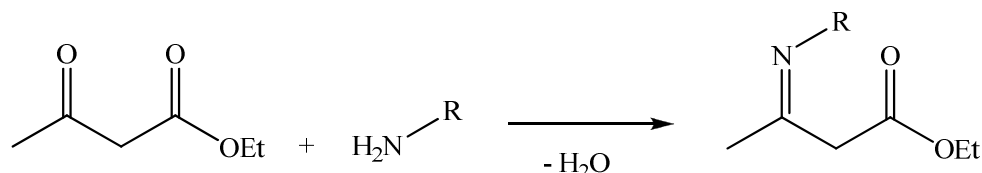


Abb. 23. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **11** mit dem 2D-Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen Symmetrieoperation i: $-x, 0,5+y, -z$; ii: $1-x, 0,5+y, 2-z$

Die Umsetzung der Aminosäuren (L)-2-Aminobutansäure, (L)-Serin, (L)-Threonin, (L)-Tyrosin und (L)-Methionin mit FacacH führt zu den erwarteten Produkten. Je kleiner der pKs-Wert der eingesetzten Aminosäure ist, desto längere Reaktionszeiten werden benötigt. Wie auch die Verbindungen **8** und **9** liegen die Schiffschen Basen der Aminosäuren sowohl in Lösung als auch im Feststoff als Enamine vor. Es konnten nur ausreichend große Kristalle für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse von den Schiffschen Basen der Aminosäuren mit einer Hydroxylgruppe in der Seitenkette gewonnen werden. Möglicherweise spielt die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen dieser funktionellen Gruppe eine entscheidende Rolle bei der Kristallisation. Die Verbindungen **11**, **12** und **13** bilden im Festkörper 2D-Netzwerke aus, wobei die Netzwerke von Verbindung **11** und **12** die gleiche Topologie aufweisen. Da die analogen L-Alanin- und L-Phenylalaninderivate⁶² im Festkörper in Form von Ketten vorliegen, kann vermutet werden, dass die hier synthetisierten Verbindungen **10** und **14** ebenfalls als Ketten vorliegen.

2.4. Schiffische Basen von EMae 2 mit natürlichen Aminosäuren

Schiffische Basen aus Acetessigester und natürlichen Aminosäuren sind weitgehend unbekannt. Einige strukturell verwandte Kondensationsprodukte aus Acetessigester und elektronreichen Aminen sind hingegen beschrieben (Schema 13).



Schema 13. Kondensationsreaktion von Acetessigester mit Aminen

So wurde 2010 von Jeseentharani⁶³ das Kondensationsprodukt aus zwei Acetessigester-Molekülen und Ethylendiamin synthetisiert und charakterisiert (Abb. 24).

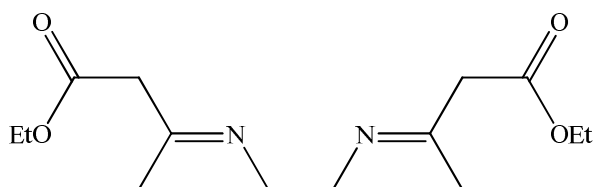


Abb. 24. Kondensationsprodukt aus zwei Äquivalenten Acetessigester mit Ethylendiamin

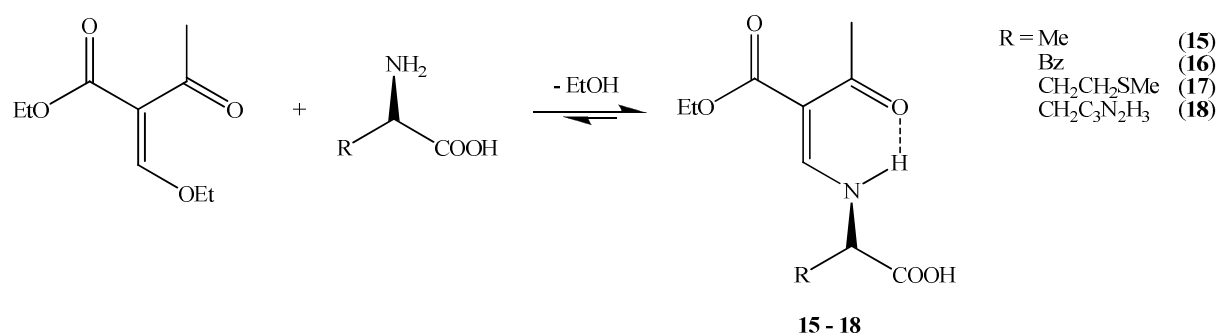
Das Produkt mit 1,2-Diaminocyclohexan wurde 2011 von Harrad⁶⁴ beschrieben. Bereits im Jahre 1983 beschäftigte sich Tsee-Leou Shieh⁶⁵ mit der E/Z-Isomerie des Produktes aus Acetessigester und Benzylamin.

Schiffische Basen aus EMae 2 und primären Aminen sind bislang wenig untersucht worden. Beispielsweise konnte Baker entsprechende Produkte durch die Umsetzung von 2 mit 4-Aminobenzoesäureethylester⁶⁶ oder 4-Methoxy-2-nitroanilin⁶⁷ darstellen. Das symmetrische Produkt aus zwei Äquivalenten EMae 2 und einem Äquivalent Ethylendiamin, das sehr gute Koordinationseigenschaften aufweist, wurde von Weber⁶⁸ 2005 dargestellt. Die Schiffischen Basen aus EMae 2 und 4-Hydroxyanilin⁶⁹ sowie 4-Aminoacetophenon⁷⁰ werden in der Medizin als Vorstufen von virustatisch wirkenden Arzneistoffen benötigt.

Nun gilt es herauszufinden, ob Verbindung 2 mit natürlichen Aminosäuren reagiert und wie sich die Reaktivität im Vergleich zu Verbindung 1 verhält. Zusätzlich ist von Interesse, welche Isomere der Produkte isoliert werden können und deren Kristallstrukturen aufzuklären.

2.4.1. Synthese der Schiffischen Basen von EMae 2 mit L-Alanin, L-Phenylalanin, L-Methionin und L-Histidin

Der folgende Abschnitt beschreibt die Synthese und Charakterisierung ausgewählter Schiffischer Basen aus EMae 2 und natürlichen Aminosäuren. Setzt man EMae mit den chiralen Aminosäure (L)-Alanin, (L)-Phenylalanin, (L)-Methionin oder (L)-Histidin um, erhält man nach Schema 14 die Schiffischen Basen H_2L^8 (**15**, R = Me), H_2L^9 (**16**, R = Bz), H_2L^{10} (**17**, R = CH_2CH_2SMe) und H_2L^{11} (**18**, R = $CH_2C_3N_2H_3$). Hierbei reagiert die Ethoxymethylengruppe des EMae mit der Aminogruppe der Aminosäure unter Ethanolabspaltung zu dem entsprechenden Enamin. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit FacacH, welche unter Wasserabspaltung ablaufen, ist hier die Rückreaktion praktisch ausgeschlossen. Dies führt dazu, dass auch die Schiffische Base der stark deaktivierten Aminosäure (L)-Histidin **18** erhalten werden kann. Die Umsetzungen mit EMae werden in Alkoholen durchgeführt, wobei die Umsetzung von (L)-Alanin bereits in vergleichsweise niedrig siedendem Methanol gute Umsätze zeigt. Bei den Aminosäuren (L)-Phenylalanin, (L)-Methionin und (L)-Histidin muss das höher siedende *n*-Butanol verwendet werden um vergleichbare Umsätze zu erhalten. Die physikalischen Daten der Verbindungen **15** - **18** sind in Tabelle 9 zusammengefasst.



Schema 14. Umsetzung von EMae 2 mit den Aminosäuren (L)-Alanin, (L)-Phenylalanin, (L)-Methionin und (L)-Histidin

Tabelle 9. Physikalische Daten der Verbindungen **15** - **18**, *=Zersetzung

Verbindung	Smp. [°C]	Farbe	Ausbeute [%]	Löslichkeit in Methanol	Löslichkeit in Diethylether
15	134	hell gelb	89	sehr gut	mäßig
16	144	gelb	94	sehr gut	schlecht
17	72	gelb	86	mäßig	mäßig
18	188*	gelb	74	mäßig	sehr schlecht

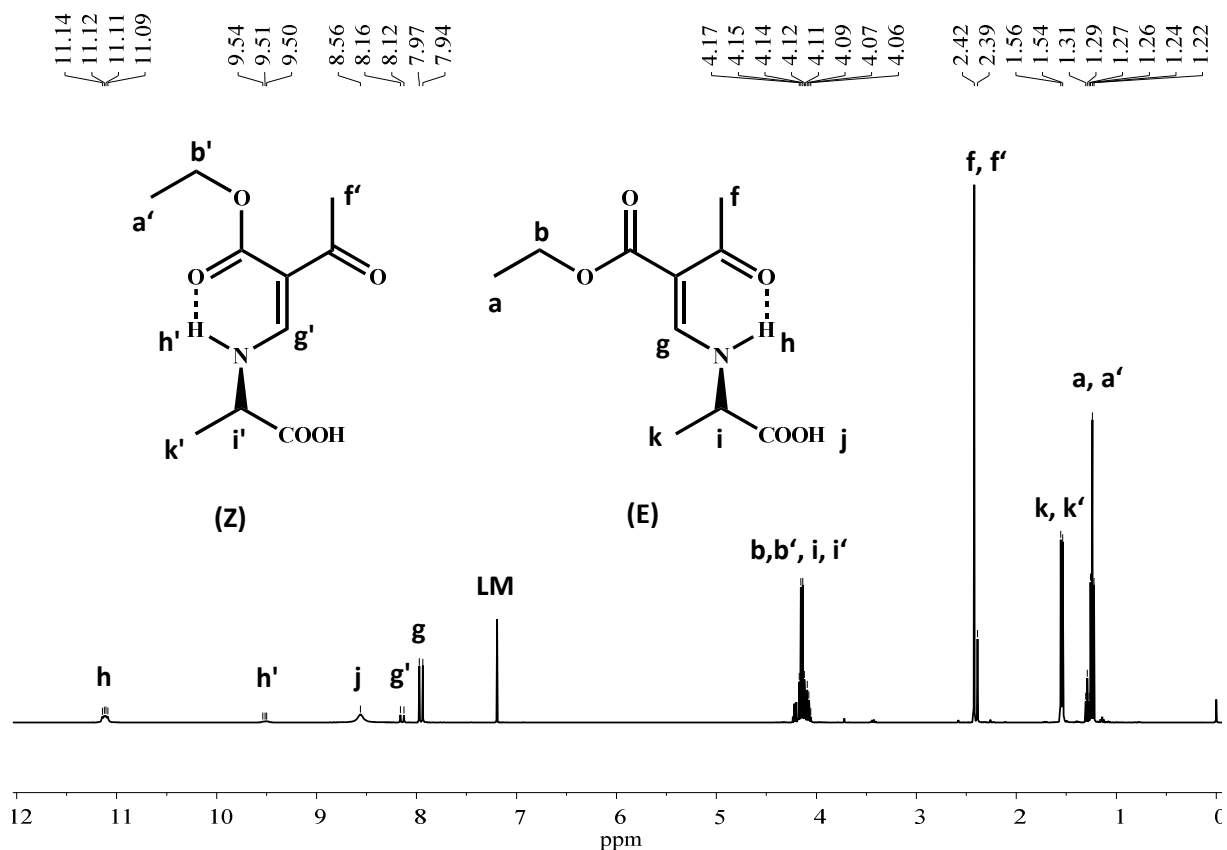


Abb. 25. ^1H -NMR Spektrum von **15** mit Zuordnung der Signale, LM = CDCl_3

Zur näheren Charakterisierung von Verbindung **15** - **18** wurden ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren angefertigt. Als Beispiel wird in Abb. 25 das ^1H -NMR Spektrum von Verbindung **15** gezeigt. In Tabelle 10 findet man ausgewählte NMR-Verschiebungen. Die Zuordnung der Signale erfolgt mit Abb. 26. Anhand der NMR-Spektren liegen von **15** - **18** in Lösung zwei Spezies (E- und Z-Isomer) vor. Bei den Verbindungen **15** - **17** liegt das E/Z-Verhältnis bei ca. 6 : 1 und bei Verbindung **18** bei ca. 5 : 1. Es ist davon auszugehen, dass das E-Isomer jeweils im Überschuss vorliegt (Abb. 27). Im Festkörper liegen die Verbindungen **15** - **17** vollständig als E-Isomer vor. Der Überschuss des E-Isomers lässt sich außerdem anhand der ^1H -NMR Signale der NH-Gruppe (h) von Verbindung **15** und **16** nachweisen. Das intensivere Signal des E-Isomers liegt bei tieferem Feld vor (**15**: $\delta = 11,21$ und $9,51$ ppm; **16**: $\delta = 11,10$ und $9,35$ ppm) und weist auf eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung hin. Bei den Verbindungen **17** und **18** können aufgrund ihrer mäßigen Löslichkeit keine eindeutigen Belege für den Überschuss des E-Isomers gefunden werden. Es kann jedoch aufgrund der Ähnlichkeit der Verbindungen **15** - **18** davon ausgegangen werden, dass hier ebenso das E-Isomer im Überschuss vorliegt. Außerdem ist im Festkörper die

Tabelle 10. Zuordnung ausgewählter NMR-Signale des Überschuss (E)-Isomers von Verbindungen **15** - **18**, δ in ppm; verwendete deuterierte Lösungsmittel: **15** und **16**: CDCl_3 , **17** und **18**: CD_3OD

^1H -NMR-Spektrum

Verbindung	a	b	f	g	H	i	j
15	1,33	4,24	2,51	8,05	11,21	4,18	8,55
16	1,15	4,05	2,40	7,50	11,10	4,19	-
17	1,29	4,17	2,42	8,12	-	4,41	-
18	1,27	4,13	2,38	8,51	-	4,27	-

^{13}C -NMR-Spektrum

Verbindung	a	b	c	d	e	F	g	i	j
15	14,46	60,03	167,46	101,27	200,11	30,82	158,85	56,99	173,79
16	14,35	59,80	167,19	100,05	200,10	30,72	159,23	63,57	172,33
17	14,76	61,44	168,85	101,74	200,84	30,45	160,80	60,84	173,42
18	13,35	58,27	167,57	99,92	198,95	29,23	158,61	62,59	172,92

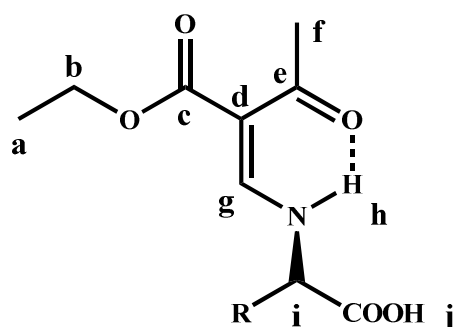


Abb. 26. Zuordnung der NMR-Signale von Verbindung **15** - **18**, R = Me, Bz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$, $\text{CH}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3$

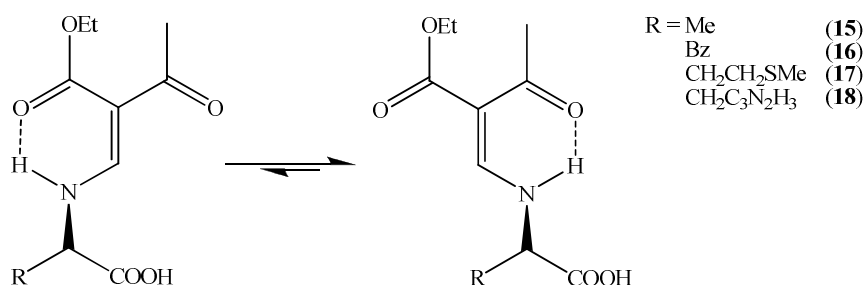


Abb. 27. Z- und E-Isomer von Verbindung **15** - **18**

Im Folgenden werden nun die Spektren der im Überschuss vorliegenden E-Spezies beschrieben. Wie auch die Verbindungen **10** - **14** liegen die Verbindungen **15** - **18** in Lösung

als Enamin vor. Dies lässt sich durch das fehlende Protonensignal d belegen. Die Signale des Acetessigesterfragments a – c, e und f liegen im erwarteten Bereich. Die Zuordnung der Signale für die Gruppen b und i erfolgt durch ^1H - ^{13}C -COSY NMR Untersuchungen. Die Verschiebung der Signale der Methylengruppen d und g lassen sich direkt mit denen von Verbindung **10** - **14** vergleichen und liegen im Bereich von d: ^{13}C -NMR $\delta = 99,92 - 101,74$ ppm und g: ^1H -NMR $\delta = 7,50 - 8,51$ ppm ^{13}C -NMR $\delta = 158,61 - 160,80$ ppm. Die Signale der Aminosäurereste der Verbindungen **15** - **18** liegen im Bereich der jeweiligen freien Aminosäuren.

Die IR-Spektren der Verbindungen **15** - **18** zeigen viele Gemeinsamkeiten. Die schwachen Banden bei $2900 - 2981\text{ cm}^{-1}$ können den $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen den aliphatischen CH-, CH_2 - und CH_3 -Gruppen zugeordnet werden. Das IR-Spektrum von Verbindung **16** zeigt zusätzlich noch schwache Banden bei 3030 cm^{-1} , welche den aromatischen $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen zugeordnet werden können. Bei den Verbindungen **17** und **18** sind außerdem schwache Banden der $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen (3204 bzw. 3142 cm^{-1}) zu finden. Die sehr starke Bande der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Esterfunktion bei $1690 - 1700\text{ cm}^{-1}$ findet man bei allen Verbindungen. Eine weitere sehr starke Bande im Bereich von $1634 - 1643\text{ cm}^{-1}$ kann der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der 1,3-ungesättigten Carbonylfunktionen zugeordnet werden.

Zur weiteren Charakterisierung wurden massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt, welche die Struktur bestätigen. Die Verbindungen **15** - **18** zeigen im Massenspektrum jeweils einen Molekülionenpeak M^* . Auch einen Fragmentpeak durch die α -Spaltung einer Methylgruppe kann bei $m/z = M^* - 15$ beobachtet werden. Im Vergleich zu den Verbindungen **10** - **14** kann kein charakteristischer Peak für das 1,3-Dionfragment beobachtet werden.

Von den Verbindungen **15** - **17** konnten zudem ausreichend große Einkristalle für die eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse gewonnen werden. Kristalle von Verbindung **15** und **17** konnten aus Toluol, von Verbindung **16** aus Diethylether erhalten werden. Verbindung **15** kristallisiert hierbei im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ und die Verbindungen **16** und **17** im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die geometrischen Daten der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11. Geometrie der H-Brücken der Verbindungen **15** - **17**, Abstände in Å und Winkel in °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	D-H...A
15				
N(1)-H(10)...O(1)	1,01	1,83	2,600(2)	131
O(5)-H(15)...O(1) ⁱ	0,98	1,61	2,565(3)	163
C(7)-H(9)...O(4) ⁱⁱ	0,99	2,47	3,345(3)	147
C(8)-H(11)...O(4) ⁱⁱ	1,04	2,41	3,330(5)	148
Symmetrieoperationen i: -1-x, 0,5+y, 0,5-z; ii: 1+x, y, z				
16				
N(1)-H(10)...O(1)	0,84	2,06	2,630(3)	125
O(5)-H(12)...O(1) ⁱ	1,06	1,59	2,606(3)	158
C(8)-H(11)...O(4) ⁱⁱ	1,00	2,25	3,078(4)	139
Symmetrieoperationen i: 1-x, -0,5+y, 1-z; ii: -1+x, y, z				
17				
N(1)-H(10)...O(1)	0,86	1,96	2,650(7)	136
O(5)-H(12)...O(1) ⁱ	0,92	1,70	2,615(7)	171
C(7)-H(9)...O(4) ⁱⁱ	0,95	2,51	3,309(8)	142
C(8)-H(11)...O(4) ⁱⁱ	1,00	2,31	3,210(8)	149
C(11)-H(16)...O(2) ⁱⁱⁱ	0,99	2,57	3,542(9)	167
Symmetrieoperationen i: 2-x, 0,5+y, -z; ii: x, y, 1+z; iii: 1+x, y, z				

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **15** - **17** sind in Abb. 29-31 gezeigt und lassen sich am ehesten mit dem Kondensationsprodukt aus Verbindung **2** (EMae) mit 2-Aminophenol (H₂L¹³) vergleichen⁷¹.

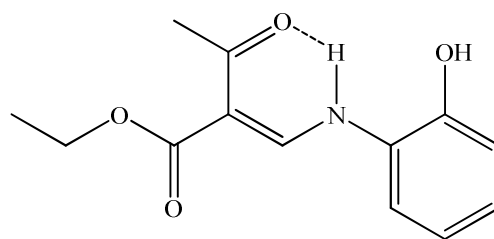


Abb. 28. Kondensationsprodukt H₂L¹³ aus Verbindung **2** (EMae) mit 2-Aminophenol

Die Verbindungen **15** - **17** liegen, wie auch in der Literaturverbindung (Abb. 28) beobachtet, als Enamine (C3=C7-N1) in der E-Konformation bezüglich C3-C7 vor. Diese Struktur wird durch die starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung N1-H10...O1, des Typs S_I¹(6), mit dem Donor-Akzeptor-Abstand von **15**: 2,600(2), **16**: 2,630(3) und **17**: 2,650(7) Å stabilisiert. In der Vergleichsverbindung findet man diese Wasserstoffbrückenbindung ebenso mit einem vergleichbaren Donor-Akzeptor-Abstand von 2,647(3) Å. Auch die übrigen Bindungslängen des Aminomethylenacetessigesterfragments liegen im ähnlichen Bereich der Literaturverbindung (Tabelle 12).

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **15** - **17** und der Literaturverbindung⁷¹ in Å

Bindung	H ₂ L ^{13 (71)}	15	16	17
C2-O1	1,249(3)	1.260(4)	1,257(2)	1.258(3)
C2-C3	1,442(4)	1.443(5)	1,446(3)	1.439(3)
C3-C7	1,388(4)	1.390(5)	1,394(3)	1.395(4)
C7-N1	1,321(4)	1.312(4)	1,310(2)	1.311(3)

Die Atome C1 - C4, C7, N1 und O1 liegen annähernd in einer Ebene, aus der der Aminosäurerest herausgedreht ist. Das Maß der Verdrehung kann mit den Torsionswinkel C7 - N1 - C8 - C9 von **15**: -114,8(4)°, **16**: -115,7(2)°, **17**: -111,7(3)°, bestimmt werden. Der Aminosäurerest hat demnach keinen nennenswerten Einfluss auf die Verdrehung.

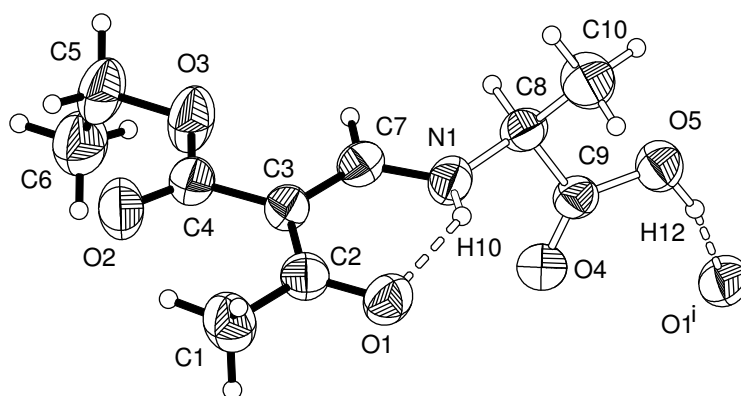


Abb. 29. Molekülstruktur von Verbindung **15** im Kristall. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperation i: $-1-x, 0,5+y, 0,5-z$

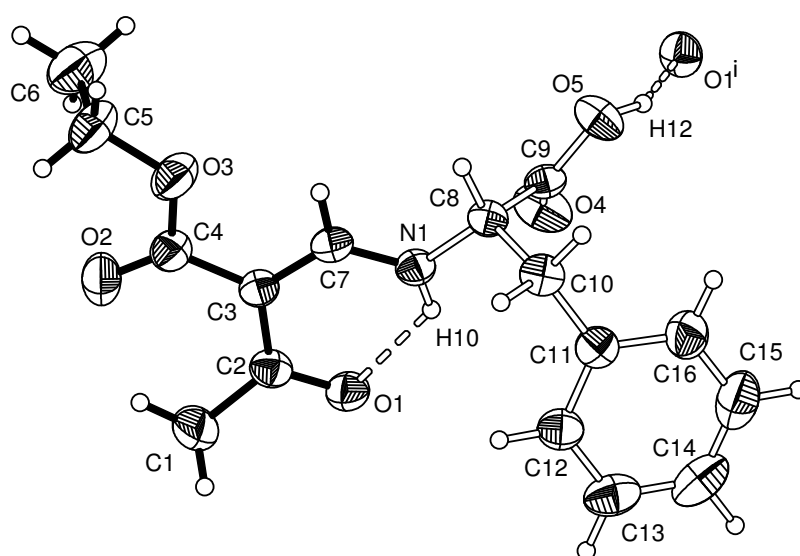


Abb. 30. Molekülstruktur von Verbindung **16** im Kristall. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperation i: $1-x, -0,5+y, 1-z$

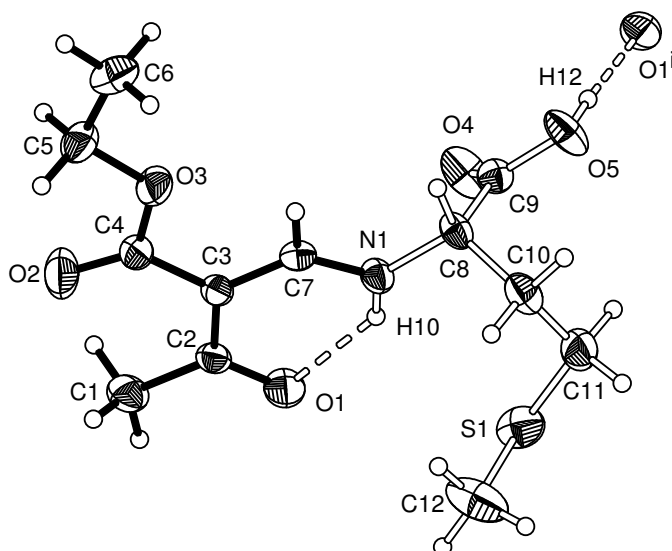


Abb. 31. Molekülstruktur von Verbindung **17** im Kristall. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperation i: $2-x, 0,5+y, -z$

In der Literatur ist das Kondensationsprodukt aus (D,L)-Phenylalanin und 2,4-Dihydroxybenzaldehyd²⁰ bekannt, welches Verbindung **16** ähnelt. Im Gegensatz zu Verbindung **16** liegt dieses Molekül jedoch als Imin und zwitterionisch mit einfach protoniertem N-Atom und deprotonierter Carbonsäuregruppe vor. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den Schiffischen Basen des Salicylaldehyds aufgrund des α -ständigen Phenylringes praktisch kein Enamin-Tautomer vorliegen kann. Der übrige Teil des Phenylalaninfragments unterscheidet sich nicht wesentlich von Verbindung **16**.

Da Kristalle der Verbindung **17** bei der Röntgenbeugung eine ausreichende anomale Dispersion aufweisen, ist es möglich die absolute Konfiguration zu bestimmen. Es wird das eingesetzte S-Enantiomer mit einem Flack-Parameter von 0,0201 (0,0819) wiedergefunden. In der Literatur ist die Struktur des reduzierten Kondensationsproduktes aus (L)-Methionin und Salicylaldehyd ((S)-N-(2-hydroxybenzyliden)-methionin)⁷² beschrieben, welches mit Verbindung **17** vergleichbar ist. Interessant ist, dass die Literaturverbindung durch die Reduktion der Iminfunktion zur Aminfunktion im Feststoff zwitterionisch vorliegt. Dies ist vermutlich auf die höhere Basizität des Stickstoffs zurückzuführen. Vergleicht man die hier gefunden Bindungslängen im Aminosäurerest mit denen der Literatur, lassen sich keine nennenswerten Unterschiede feststellen. Wie auch in Verbindung **17** ist das Schwefelatom nicht an der Ausbildung des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes beteiligt.

Die Vernetzung der Moleküle von den Verbindungen **15** - **17** im Kristall findet im Wesentlichen über Wasserstoffbrückenbindungen statt. Durch die starke intermolekulare

Wasserstoffbrückenbindung des Typs $C_1^1(9)$ mit dem Sauerstoffatom O5 der Carbonsäurefunktion als Donor und dem Sauerstoffatom O1 der Carbonylgruppe als Akzeptor bilden sich helicale Ketten, welche parallel zur kristallographischen b-Achse verlaufen (Beispiel Verbindung **15**, Abb. 32). Das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe O1 bildet dabei eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung aus und fungiert als doppelter Akzeptor. Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk der Verbindungen **15** - **17** lässt sich durch den unitären Graphensatz N_1 : $S_1^1(6)$, $C_1^1(9)$ vollständig beschreiben. Weitere starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülketten werden nicht beobachtet. Es ist daher davon auszugehen, dass dieses Strukturmotiv auch bei weiteren Umsetzungen mit natürlichen Aminosäuren, welche keine zusätzlichen Donorgruppen tragen, zu finden sein wird.

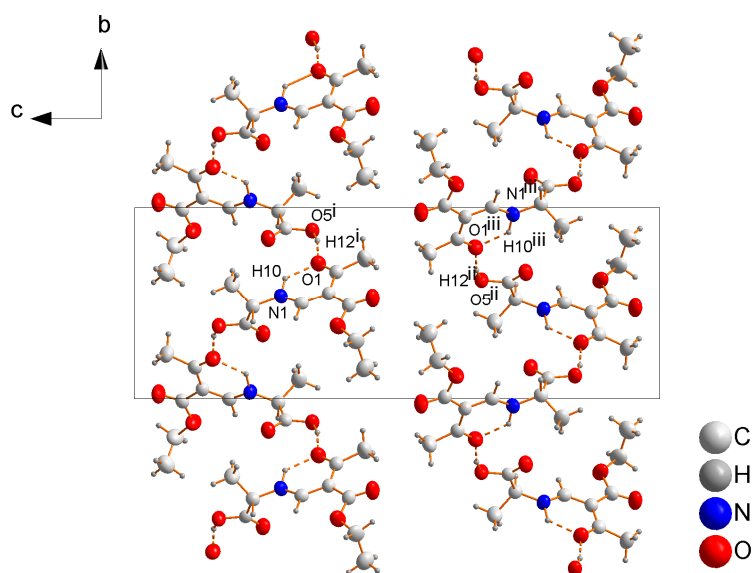


Abb. 32. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **15** mit Blick in Richtung der kristallographischen a-Achse, Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk $S_1^1(6)$, $C_1^1(9)$, Symmetrioperationen i: $x, 1+y, 1+z$, ii: $0,5+x, 0,5-y, -z$; iii: $1,5-x, 1-y, 0,5+z$

Die Reaktion von EMae mit den natürlichen Aminosäuren (L)-Alanin, (L)-Phenylalanin, (L)-Methionin und (L)-Histidin führen zu den erwarteten Schiffischen Basen. EMae ist gegenüber Aminen reaktiver als FacacH. Somit sind auch die Schiffische Basen von stark deaktivierten Aminosäuren, wie (L)-Histidin, zugänglich. Außerdem konnte durch den Einsatz von EMae statt FacacH, durch die zusätzliche Ethylgruppe, die Löslichkeit der Schiffischen Basen in unpolaren Lösungsmitteln erhöht werden. In Lösung werden die E- und Z-Isomere der Verbindungen **15** – **18** nebeneinander beobachtet. Wie erwartet bilden sich im Festkörper über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzte Ketten der E-Enantiomeren aus.

2.5. Synthese von Metallkomplexen der neuen Schiffischen Basen der Aminosäuren

Metallkomplexe, die Schiffische Basen als Liganden enthalten, wurden bereits eingehend untersucht. Häufig findet man, dass primäre Amine in einer Kondensationsreaktion mit Salicylaldehyd umgesetzt und mit Metallsalzen zur Reaktion gebracht werden^{73,74}. Ein bekanntes Beispiel ist der Jacobson Katalysator⁷⁵, der aus einem Mangankomplex mit einem Salen-Liganden besteht. Der Katalysator wird für die Epoxidierung von C-C Doppelbindungen eingesetzt. Mit Palladiumderivaten des Jacobson Katalysators (Abb. 33) ist es nach Phan⁷⁶ z.B. möglich, festphasenunterstützte Kreuz-Kupplungen zu katalysieren.

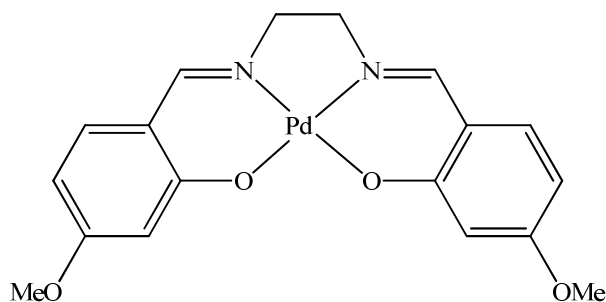


Abb. 33. Kreuz-Kupplungskatalysator nach Phan

Ein weiteres Salen-Derivat von Shimazaki⁷⁷ ist durch seine ausgezeichneten Koordinationseigenschaften in der Lage mit Cu(III)⁷⁸ stabile Komplexe auszubilden. Weiterhin ist es möglich analoge Komplexe von Nickel, Palladium und Platin in der Oxidationsstufe 2 zu oxidieren.

Darüber hinaus sind auch Nickel(II)Komplexe⁷⁹ von Neutralliganden bekannt, die aus der Umsetzung von zwei Äquivalenten FacacH mit einem Äquivalent 1,2-Diaminocyclohexan dargestellt werden können.

Metallkomplexe der Schiffischen Basen von EMae sind bislang praktisch unbekannt. Eine Ausnahme stellen die Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe des Kondensationsproduktes aus 1,2-Diaminobenzol mit EMae dar⁸⁰. Die Kristallstruktur des Liganden nach Jäger konnte 2002 von Wagner⁸¹ aufgeklärt werden (Abb. 34).

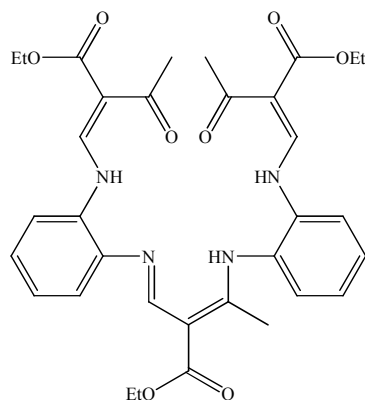
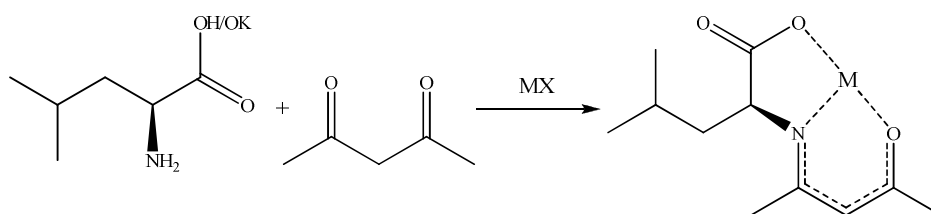


Abb. 34. 6-zähliger Ligand nach Wagner

Über die breite Anwendung von Metallkomplexen der Schiffischen Basen berichtet Kumar *et al.*⁸². So werden beispielsweise Komplexe von Thiazol- und Benzothiazol-Schiffsche Basen⁸³ als Fungizid eingesetzt und Komplexe vierzähliger Schiffischer Basen⁸⁴ als antimikrobielle Wirkstoffe.

Von Schiffischen Basen der natürlichen Aminosäuren, die als Liganden eingesetzt werden, ist hingegen sehr wenig bekannt. Nagarathinam⁸⁵ konnte 2009 zeigen, dass das Kondensationsprodukt von Salicylaldehyd und L-Serin mit Kupfer(II)acetat je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Verbindungen ausbildet. Dabei kann zwischen monomeren Komplexen und Koordinationspolymeren unterschieden werden. Garcia-Raso⁸⁶ zeigte anhand dieser Komplexe, die 2,6-Aminopyridin als Hilfsliganden tragen, dass die Toxizität gegenüber *Drosophila Melanogaster* im Vergleich zu einfachen Kupfer(II)-Verbindungen, wie Kupfer(II)sulfat oder Kupfer(II)acetat, deutlich verringert wurde. Kupfer(II)⁸⁷- und Zinn(IV)⁸⁸-Komplexe aus dem Kondensationsprodukt von Acetylaceton und L-Leucin konnten synthetisiert und charakterisiert werden

Schema 15). Der Zinn(IV)-Komplex stellte sich dabei als vielversprechendes Cancerostatikum heraus.



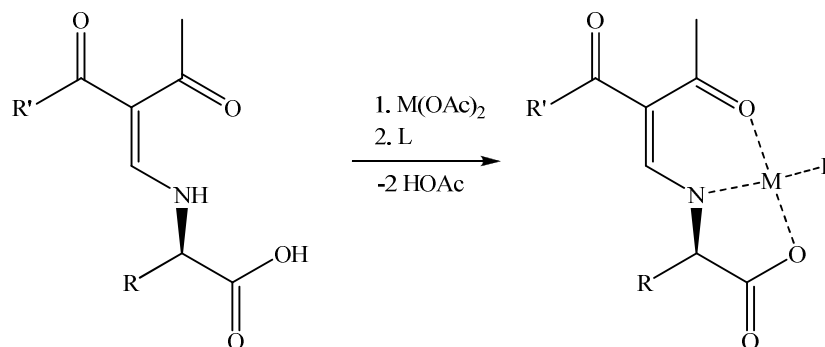
Schema 15. Reaktion von Acetylaceton mit L-Leucin bzw. L-Leucin-Kaliumsalz und MX (Kupfer(II)acetat oder Triphenylzinn(IV)chlorid)

Palladium(II)-Komplexe funktionalisierter natürlicher Aminosäuren sind in der Literatur ebenfalls weitgehend unbekannt. Zhang⁸⁹ konnte in seiner Arbeit von 2011 zeigen, dass Palladium(II)-Komplexe von Tosyl-substituierten Aminosäuren cytotoxisch gegenüber Tumorzellen sind und sich daher als Wirkstoff eignen könnten. Weiterhin wurden die Palladiumkomplexe der deprotonierten Aminosäuren L-Tyrosin⁹⁰ und L-Glutamin⁹¹, sowie des nicht deprotonierten Aminosäuren L-Histidin und L-Methionin⁹² bereits hergestellt und kristallographisch untersucht.

Im folgenden Kapitel werden die Koordinationseigenschaften der bisher dargestellten Verbindungen untersucht. Dabei sollen die Verbindungen **10** - **18** mit Kupfer(II)acetat umgesetzt und gebildeten Komplexe umfassend charakterisiert werden (Schema 16). Ebenso sollen die entsprechenden Umsetzungen mit Palladium(II)acetat durchgeführt werden, um einen Einblick in die Koordinationschemie der dargestellten Verbindungen mit einem Gruppe 10 Metall zu erhalten. Durch die Verwendung eines diamagnetischen Metallions, wie Pd²⁺, ist es möglich NMR-Spektren der Komplexe anzufertigen und so das Verhalten in Lösung zu studieren.

Bei der Synthese der Metallkomplexe werden die Verbindungen **10** - **18** durch das eingesetzte Metallacetat zweifach deprotoniert. Die Synthese der Kupfer(II)-Komplexe wird aufgrund der guten Löslichkeit der Liganden in protischen Lösungsmitteln im alkoholischen Medium durchgeführt, die der Palladium(II)-Komplexe muss in aprotischen Lösungsmitteln erfolgen, um die Bildung von elementarem Palladium zu verhindern. Dies hat zur Folge, dass nur ausgewählte (in aprotischen Lösungsmitteln gut lösliche) Verbindungen mit Palladium(II) umgesetzt werden können. Durch die höhere Löslichkeit sind die Acetessigester-Derivate **15** - **18** tendenziell besser geeignet als die Acetylaceton-Derivate **10** - **14**. Zur Kristallisation der Komplexe wird nach der Umsetzung Pyridin als Hilfsligand zugegeben.

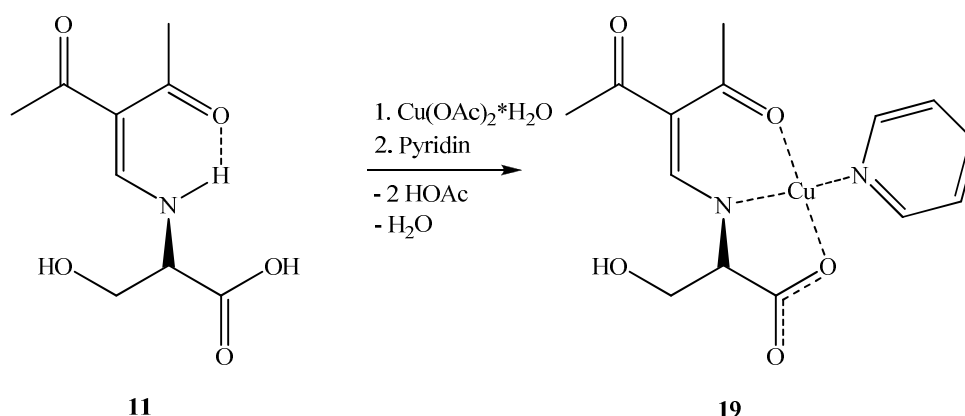
Die folgenden Komplexverbindungen werden nach Schema 16 synthetisiert.



Schema 16. Synthese der Metallkomplexe aus den dargestellten Verbindungen **11** - **18**, M = Cu²⁺, Pd²⁺; R = Rest der jeweiligen Aminosäure; R' = Me, OEt; L = Pyridin

2.5.1. Synthese von [L⁴PyCu] **19** aus H₂L⁴ **11** mit Kupfer(II)acetat und Pyridin

Durch die Umsetzung von H₂L⁴ **11** mit Kupfer(II)acetat und Pyridin in Methanol erhält man gemäß Gleichung 3 das tiefblaue (R)-(2-acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylato-2-hydroxyethyl)amido-Pyridin-Kupfer(II) [L⁴PyCu] **19**, das sich unter Braunfärbung bei 191 °C zersetzt, in 89 % Ausbeute. Führt man die Reaktion ohne die Zugabe von Pyridin durch, lässt sich das Produkt nicht kristallisieren und man erhält ein blaues Öl. [L⁴PyCu] **19** besteht formal aus einem Cu²⁺ als Zentralion, einem doppelt deprotonierten Ligand-Molekül und einem N-Koordinierten Pyridin als Hilfsligand.



Gleichung 3. Umsetzung von **11** mit Kupfer(II)acetatmonohydrat und Pyridin in Methanol

Das IR Spektrum von **19** zeigt bei 3405 cm⁻¹ eine scharfe Bande, die auf die ν(OH)-Schwingung in einer starken Wasserstoffbrückenbindung hindeutet. Im Spektrum des freien Liganden **11** ist ebenfalls eine Bande der ν(OH)-Schwingungen bei 3335 cm⁻¹ vorhanden,

jedoch ist diese deutlich breiter. Daraus lässt sich folgern, dass die Wasserstoffbrückenbindung im Komplex stärker ist. Die sehr schwachen Banden knapp über 3000 cm^{-1} sind den $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen des koordinierten Pyridins und jene von 2900 bis 3000 cm^{-1} den $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen der Methylgruppen zuzuordnen. Die Koordination des Liganden erfolgt höchstwahrscheinlich über die Carbonsäurefunktion, da die Bande der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der freien Carbonsäure nicht mehr zu finden ist. Da die Bande der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Ketofunktion C2-O1 nahezu unverändert bei 1590 cm^{-1} liegt, kann davon ausgegangen werden, dass diese Ketofunktion nicht koordiniert.

Tiefblaue Kristalle von Verbindung **19** konnten aus einer mit Diethylether überschichteten methanolischen Lösung erhalten werden. **19** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Wie bereits an analogen Verbindungen, z.B. dem (R)-(2-acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylatoethyl)amido-Pyridin-Kupfer(II)⁹³ gezeigt, bildet der Ligand eine dreizählige (O2, N1, O3) planare Koordinationstasche aus (Abb. 35). Eine analoge Koordination wird ebenfalls bei einem in der Literatur⁸⁶ beschriebenen Kupfer(II)komplex aus dem Kondensationsprodukt aus L-Serin und Salicylaldehyd mit dem Hilfsliganden 2,6-Diaminopyridin beschreiben.

Das Kupferatom ist quadratisch pyramidal koordiniert, wobei die basalen Koordinationsstellen von den Atomen O2, N1, O3 und N2 und die apikale Position von O4ⁱ eingenommen wird. Die Winkel O2 – Cu – N1 und N1 – Cu – O3 liegen mit $90,95(3)^\circ$ (Lit. $93,26(18)^\circ$) und $84,19(3)^\circ$ (Lit.⁹³ $83,42(17)^\circ$) nahe am idealen rechten Winkel. Die vierte basale Koordinationsstelle des Kupfers wird vom Stickstoffatom N2 des fehlgeordneten Pyridin-Liganden besetzt. Die Fehlordnung lässt sich durch eine Drehung um die C12 – N2 Achse um $62,42(3)^\circ$ beschreiben, wobei die Besetzung beider Lagen bei annähernd 1:1 (0,48195 : 0,51805) liegt. Die apikale Koordination erfolgt über O4' des benachbarten Moleküls (Abb. 36). Durch die drei formalen Doppelbindungen im Molekül O1 – C2, C3 – C6 und O2 – C4 mit den Bindungslängen $1,2182(1)\text{ \AA}$, $1,4215(1)\text{ \AA}$ und $1,2591(1)\text{ \AA}$ entsteht ein annähernd planares durchkonjugiertes π -System. Der Abstand O2 – C4 ist durch die Koordination an Cu nochmals vergrößert.

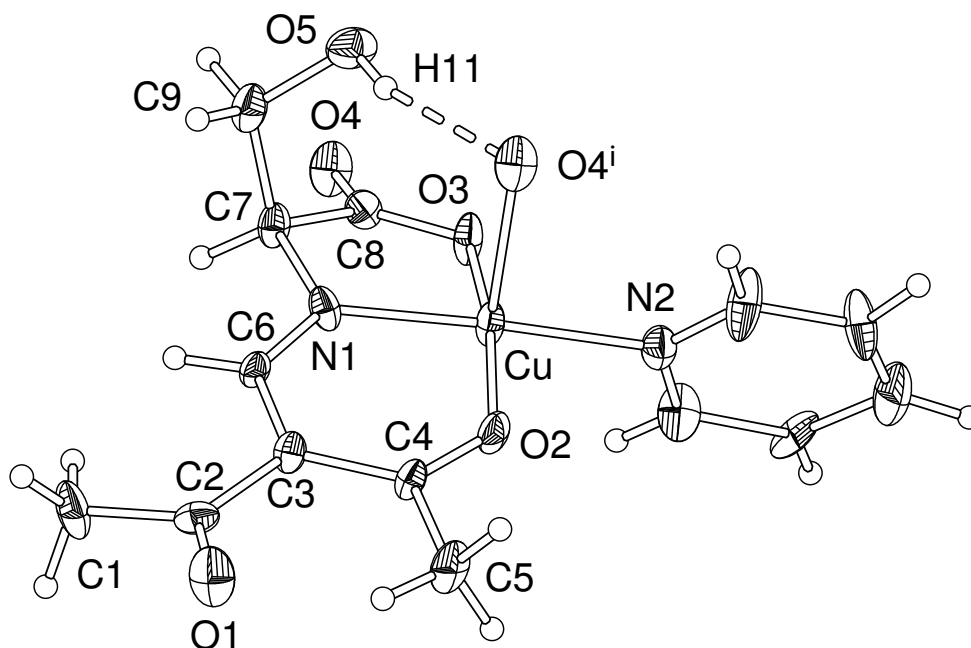


Abb. 35. Koordination des Kupferatoms von Verbindung **19** im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, nur eine Splitlage von Pyridin gezeigt, Symmetrieoperation: $i: -1+x, y, z$

Tabelle 13. Geometrie der H-Brücken von Verbindung **19**, Abstände in Å und Winkel in °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	D-H...A
O(5)-H(11)...O(4) ⁱ	0,84	1,99	2,795(3)	160

$i: -1+x, y, z$

Im Gegensatz zur Literaturverbindung⁸⁶, wo die intermolekulare Vernetzung durch ein zusätzliches Wassermolekül über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt, findet hier die Vernetzung zu Molekülsträngen entlang der kristallographischen a -Achse durch die Verbrückung der Kupferatome durch die Carbonsäurefunktion statt. Diese Art von Verbrückung findet man auch bei Cu(II)-Komplexen wie den Cu(II)-Glutaminato⁹⁴, Cu(II)-D-Methylcysteinato⁹⁵ oder Cu(II)-D-Alaninatokomplexen⁹⁶. Darüber hinaus findet man dieses Strukturmotiv beim Cu(II)-Komplex des Kondensationsproduktes von L-Valin und Salicylaldehyd⁹⁷. In Verbindung **19** wirkt zusätzlich die starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung O5–H11...O4 des Typs $R_1^1(6)$ mit einem Donor-Akzeptorabstand von 2,795(3) Å verbrückend.

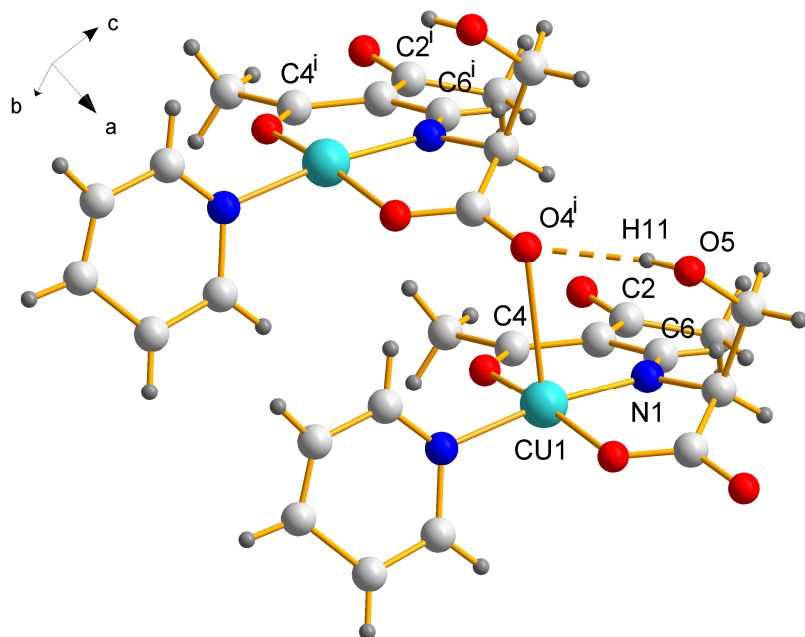


Abb. 36. Vernetzung der Komplexeinheiten in **19** entlang der kristallographischen a-Achse, nur eine Splitlage des Pyridin gezeigt, Symmetrieoperation: i: $-1+x, y, z$

Legt man eine Ebene durch die Atome C2, C4 und C6 sowie eine weitere durch C2', C4' und C6', so haben diese einen Abstand von $3,550(3) \text{ \AA}$ voneinander, was darauf schließen lässt, dass es weitere schwache attraktive π - π -Wechselwirkungen innerhalb der Molekülstränge gibt. Schaut man entlang der kristallographischen c-Achse auf die Kristallstruktur, sieht man, dass sich Schichten aus Pyridin-Liganden parallel zur a-b-Ebene ausbilden (Abb. 37).

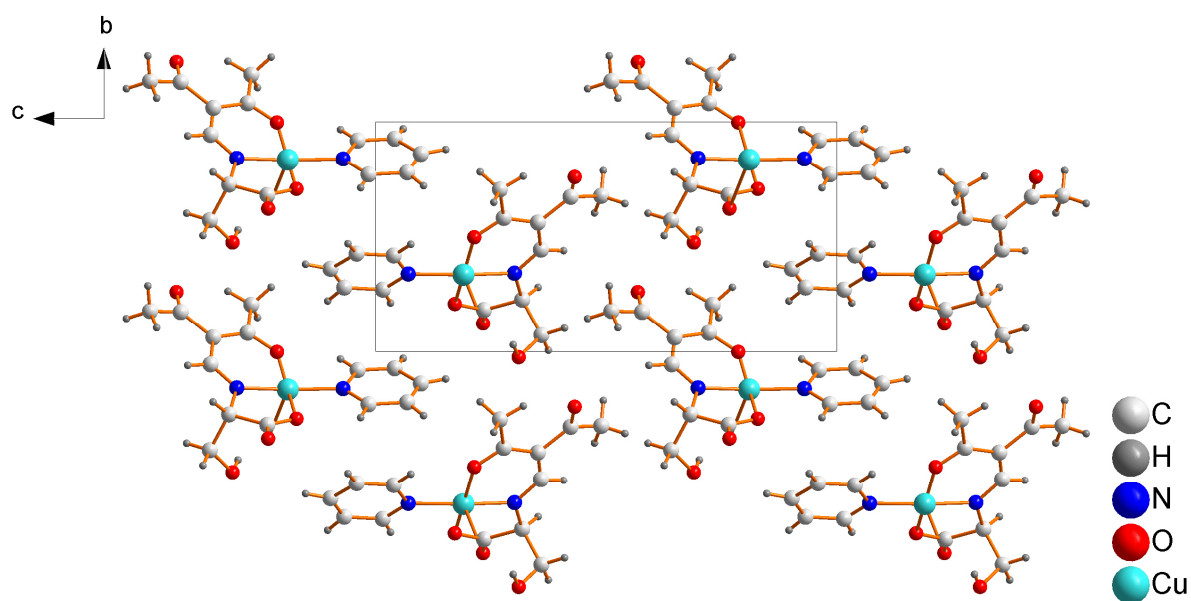
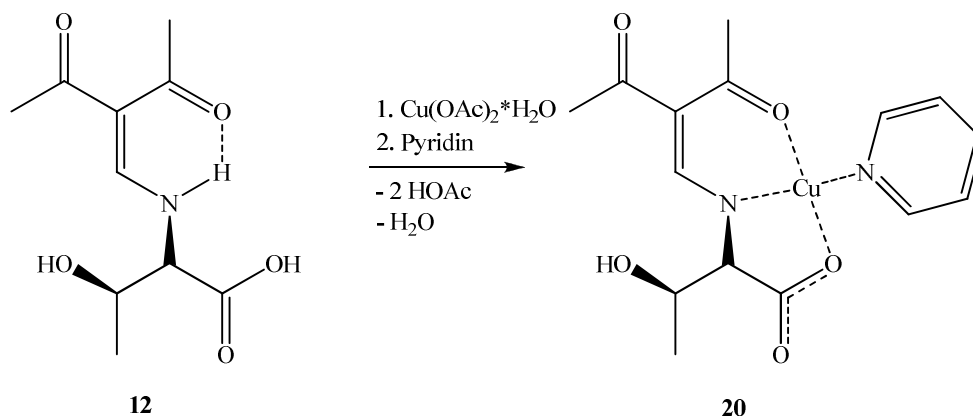


Abb. 37. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **19** innerhalb der kristallographischen b-c-Ebene, nur eine Splitlage von Pyridin gezeigt

2.5.2. Synthese von $[L^5PyCu]$ **20** aus H_2L^5 **12** mit Kupfer(II)acetat und Pyridin

Setzt man Verbindung **12** mit Kupfer(II)acetat und Pyridin in Ethanol um, erhält man (2-acetyl-3-oxobut-1-enyl)((1S,2R)-1-carboxylato-2-hydroxypropyl)amido-Pyridin-Kupfer(II) (Gleichung 4). Verbindung **20** fällt in Form von tiefblauen Kristallen an, die sich bei 195 °C zersetzen.



Gleichung 4. Umsetzung von **12** mit Kupfer(II)acetatmonohydrat und Pyridin in Ethanol

20 besitzt im Gegensatz zu **19** eine zusätzliche Methylgruppe in der Aminosäurekette, wodurch ein weiteres Stereozentrum am C-Atom C9 entsteht. Das IR Spektrum von **20** zeigt viele Gemeinsamkeiten mit Verbindung **19**. Im Spektrum ist bei 3355 cm^{-1} eine scharfe Bande abgebildet, welche auf die $\nu(OH)$ -Schwingung einer starken Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen ist. Da die Lage der Schwingung jedoch ca. 50 Wellenzahlen unter denen von Verbindung **12** liegt, ist davon auszugehen, dass die Wasserstoffbrückenbindung stärker ist. Die Banden von 2900 bis 3000 cm^{-1} sind den $\nu(CH)$ -Schwingungen der Methylgruppen zuzuordnen, wobei die Intensität durch die zusätzlich eingeführte Methylgruppe höher ist. Die Bande der $\nu(CO)$ -Schwingung bei 1588 cm^{-1} deutet auf eine nicht koordinierte Carbonylfunktion hin.

Tiefblaue Kristalle von Verbindung **20** konnten aus einer mit Diethylether überschichteten ethanolischen Lösung erhalten werden. **20** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$. Der Aufbau der Komplexverbindung entspricht im Wesentlichen dem des L-Serin-Analogen **19** (Abb. 38). In der Literatur⁹⁸ ist ebenfalls ein Kupferkomplex mit einem L-Threonin-2-Hydroxy-1-Naphtylaldehyd-Kondensationsprodukt bekannt, der als Hilfsligand 2,2'-Bipyridin enthält. Dieser Komplex bildet wie auch **20** einen 5- und 6-gliedrigen Ring bei der Koordination am Kupfer aus, wobei die Koordinationstasche aus zwei Sauerstoffatomen und

einem mittig angeordneten Stickstoffatom besteht. Der Cu - O1 Abstand liegt mit 1,930(4) Å im Bereich der Literaturwerte (1,925(2) Å). Schaut man sich hingegen den Cu - O3 Abstand mit 1,958(4) Å im Vergleich zur Literaturverbindung (2,024(2) Å) an, so ist dieser geringer. Die vierte basale Koordinationsstelle des Kupfers wird ebenfalls durch einen Pyridin-Liganden, der im Gegensatz zu L-Serin-Analogen nicht fehlgeordnet vorliegt, mit einem Cu - N2 Abstand von 1,991(3) Å (vergl. Verbindung **19** 1,992(2) Å) besetzt.

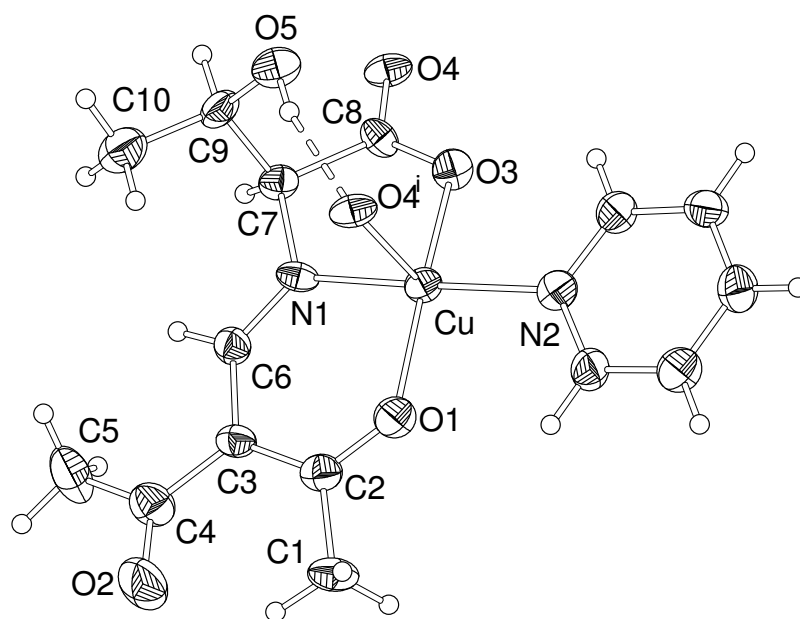


Abb. 38. Koordination des Kupferatoms von Verbindung **20** im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Symmetrieoperation: *i*: 1+x, y, z

Tabelle 14. Geometrie der H-Brücken von Verbindung **20**, Abstände in Å und Winkel in °

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	D-H...A
O(5)-H(10)...O(4) ⁱ	0,81	1,98	2,773(5)	167

Symmetrieoperation: *i*: 1+x, y, z

Die apikale Koordinationsstelle des Kupfers besetzt das noch verbleibende Sauerstoffatom der Carbonsäuregruppe O4ⁱ mit einem Cu - O4ⁱ Abstand von 2,484(4) Å. Die Bildung der Molekülketten wird zusätzlich durch die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung O5-H10...O4ⁱ mit einem Donor - Akzeptorabstand von 2,773(5) Å begünstigt (Tabelle 14) (Abb. 39). Auch hier lässt sich die Wasserstoffbrückenbindung durch den Deskriptor $R_1^1(6)$ beschreiben. Durch diese Wasserstoffbrückenbindung kommt es zur Ausbildung eines siebengliedrigen Ringes. Zwischen den Molekülsträngen werden, wie auch in Verbindung **19**, schwache π - π -Wechselwirkungen der Pyridin-Liganden, welche einen Abstand von 3,35 Å (3,55 Å bei **19**) aufweisen, beobachtet.

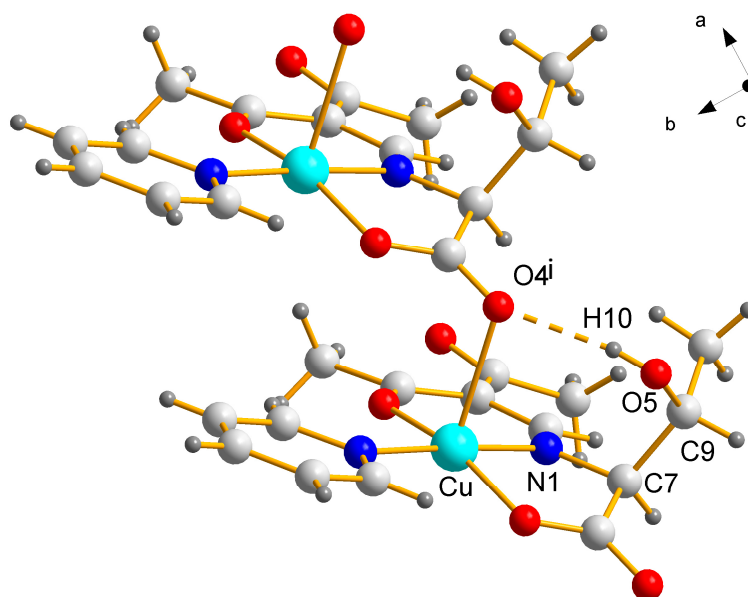
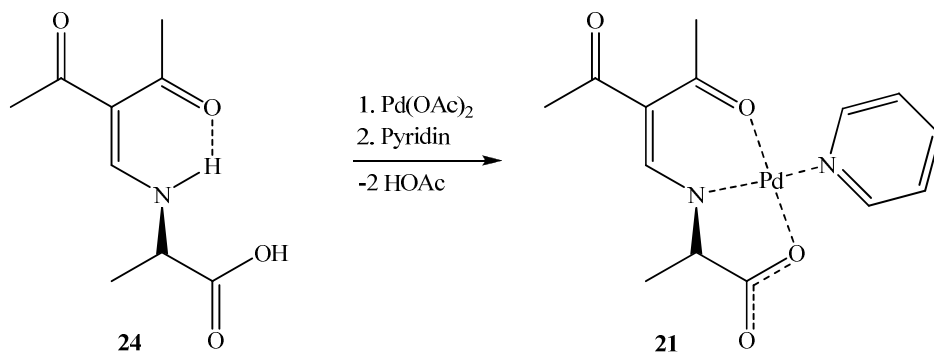


Abb. 39. Vernetzung der Komplexeinheiten **20** entlang der kristallographischen a-Achse, Symmetrieoperation i: 1+x, y, z

2.5.3. Synthese von $[L^{14}PyPd]$ **21** aus H_2L^{14} **24** mit Palladium(II)acetat und Pyridin

Im Gegensatz zu Kupfer(II), welches die Koordinationszahlen 4 (vorwiegend tetraedrisch), 5 oder 6 anstrebt, liegt Palladium(II) bevorzugt mit der Koordinationszahl 4 (vorwiegend quadratisch planar) vor. Dadurch sollte es möglich sein den Vernetzungsgrad der gebildeten Komplexe zu verringern und somit die Löslichkeit der Komplexe zu erhöhen. Die Synthese des Komplexes (S)-(2-acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylatoethyl)amido-Pyridin-Palladium(II) **21** erfolgt durch die Umsetzung von (S)-2-(2-acetyl-3-oxobut-1-enylamino)propansäure⁹⁹ **24** (H_2L^{14}) mit Palladium(II)acetat in siedendem Toluol (Gleichung 5). Durch die Zugabe von Pyridin als Hilfsligand kann die Verbindung **21** in der Kälte in Form von gelben Kristallen, welche in THF, Chloroform und heißem Toluol gut löslich sind, ausgefällt werden. Das Produkt zersetzt sich bei 152 °C, während das Kupfer(II)-Analoge bei 165 °C schmilzt.



Gleichung 5. Synthese von **21**, Umsetzung von (S)-2-(3-acetyl-4-oxobut-1-enylamino)propansäure **24** mit Palladium(II)acetat in Toluol

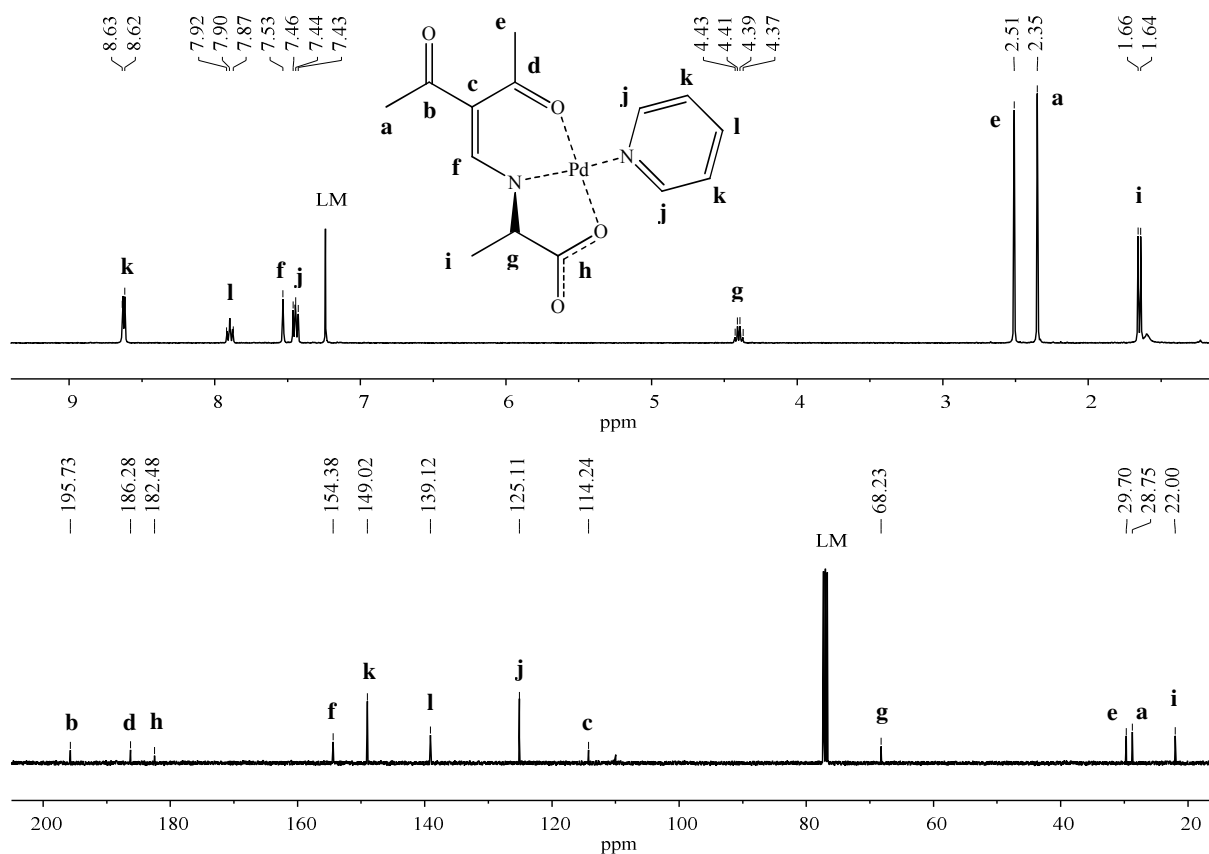


Abb. 40. ¹H-NMR Spektrum (oben) und ¹³C-NMR Spektrum (unten) von Verbindung **21**

Das ¹H-NMR Spektrum des Komplexes wurde in deuteriertem Chloroform aufgenommen (Abb. 40). Das Spektrum zeigt nur wenige Veränderungen zu dem des freien Liganden. Abweichungen findet man bei dem Signal der sp²-hybridisierten CH-Gruppe, welches bei einer chemischen Verschiebung von 7,53 ppm statt 8,08 ppm gefunden wird. Hier ist auch die größte Abweichung zu erwarten, da sich die Gruppe in direkter Nachbarschaft zur deprotonierten NH-Gruppe befindet. Die Signale des palladiumgebundenen Pyridin-Liganden

entsprechen den Werten von in der Literatur¹⁰⁰ bekannten Verschiebungen und sind als Multipllett aufgespalten. So liegen die chemischen Verschiebungen des para-CH-Signals bei 7,90 ppm, die des ortho-CH-Signals bei 8,62 ppm und die des meta-CH-Signals bei 7,44 ppm. Die Signale des ¹³C-NMR Spektrums zeigen mehr Unterschiede (Abb. 40). Die größten Abweichungen findet man erwartungsgemäß bei den Signalen der Kohlenstoffatome, die nah an koordinierenden Atomen sind. So liegt das Signal der Carboxylatgruppe bei 182,48 ppm statt 174,22 ppm und das der Carbonylgruppe bei 186,28 ppm statt 197,83 ppm. Auch die Signale der Kohlenstoffatome in α -Position zum Stickstoff liegen mit 154,38 ppm statt 161,18 ppm und 68,23 ppm statt 58,01 ppm vor und weisen somit auf eine Koordination des Stickstoffs am Palladium hin.

Gelbe Kristalle von Verbindung **21** konnten durch Umkristallisieren aus heißem Toluol erhalten werden. **21** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2₁. In der asymmetrischen Einheit sind zwei kristallographisch unabhängige Komplexmoleküle zu finden, die beide in der S-Konfiguration vorliegen. Schaut man sich die Koordinationssphäre des Palladiums an, stellt man fest, dass die Koordination analog dem bekannten Kupfer(II)-derivat¹⁰¹ ist (Abb. 41).

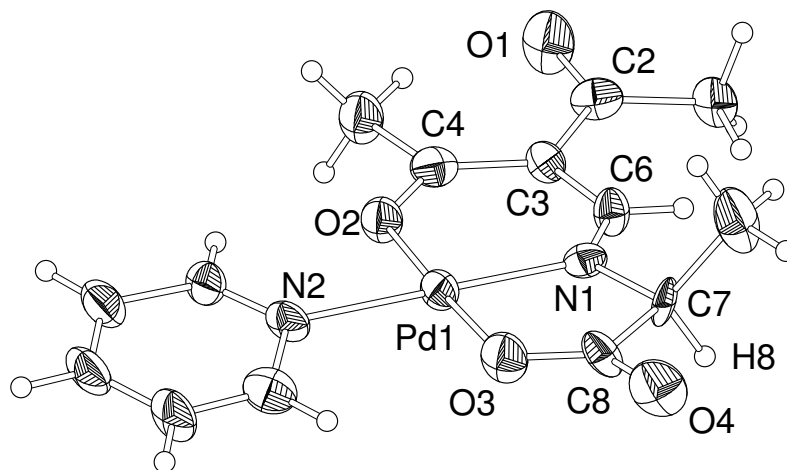


Abb. 41. Molekülstruktur von Verbindung **21** im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit dargestellt

Der doppelt deprotonierte Ligand koordiniert 3-zählig in einer Ebene über O2, N1 und O3 an Pd1. Die Bindungslängen liegen mit 1,9764(1), 1,9520(2) und 1,9774(1) Å im Bereich des Kupfer(II)-derivates, sind aber durch die unterschiedlichen Ionenradien nur bedingt Vergleichbar. Die vierte Koordinationsstelle des Palladiums wird durch einen Pyridin-Liganden besetzt, dessen N2-Pd1 Abstand 2,0619(2) Å beträgt. Somit ist die N2-Pd1-Bindung

zum Pyridin deutlich schwächer als die N1-Pd1-Bindung zum Chelatliganden, was auf eine einfache Abspaltbarkeit des Pyridins hindeuten könnte. Die Atome befinden sich bis auf die Methylgruppe des L-Alanin-Restes nahezu in einer Ebene. Dies ist durch das konjugierte π -System im Liganden zu erklären. Formal befinden sich die Doppelbindungen zwischen O1-C2, O2-C4 und C3-C6. Palladium realisiert im Komplex die quadratisch-planare Koordination.

Vergleicht man die zwei Komplexmoleküle in der asymmetrischen Einheit miteinander, stellt man lediglich minimale Unterschiede in den Bindungslängen bzw. -winkeln fest. Ursache hierfür sind die intermolekularen π - π -Wechselwirkungen zwischen Spezies eins und zwei. Die Moleküle stapeln sich paarweise entlang der kristallographischen a-Achse im Raum, wobei die geringsten Abstände und somit die stärksten Wechselwirkungen zwischen Spezies eins und zwei zu beobachten sind. Die Moleküle liegen um 180° verdreht übereinander, so dass jeweils eine Wechselwirkung zwischen dem π -System des Acetylacetonfragmentes und dem π -System des Pyridin-Liganden mit den Abständen $3,364 \text{ \AA}$ bzw. $3,404 \text{ \AA}$ zu beobachten ist (Abb. 42). Es handelt sich damit um eine schwache attraktive Wechselwirkung.

Weitere zwischenmolekulare Wechselwirkungen werden nicht beobachtet.

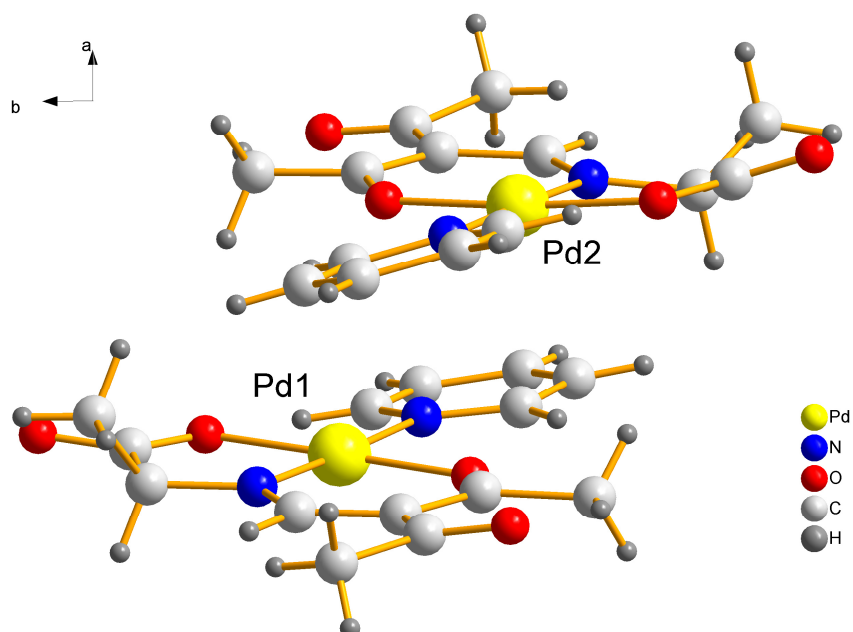
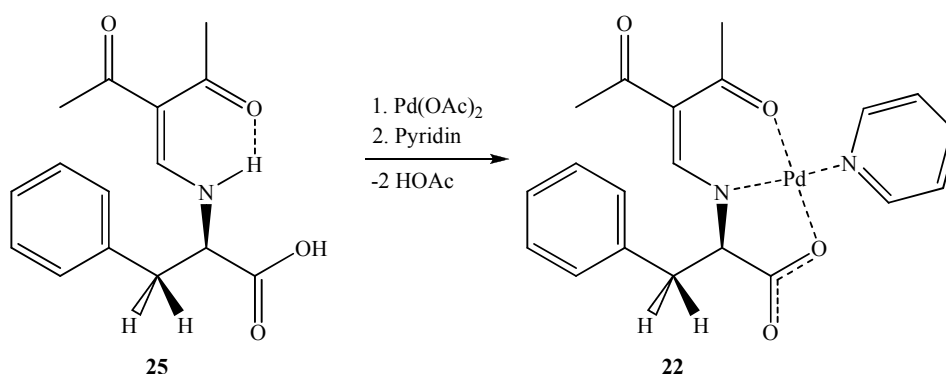


Abb. 42. Asymmetrische Einheit von **21**, Blick entlang der kristallographischen c-Achse

2.5.4. Synthese von $[L^{15}\text{PyPd}]$ **22** aus H_2L^{15} **25** mit Palladium(II)acetat und Pyridin

Neben dem L-Alanin-Komplex **21** lässt sich auch der L-Phenylalanin-Komplex **22** darstellen. Die Synthese des Komplexes (S)-(2-acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylato-2-phenylethyl)amido-Pyridin-Palladium(II) **22** erfolgt durch die Umsetzung von (S)-2-(2-acetyl-3-oxobut-1-enylamino)-3-phenylpropansäure¹⁰² (H_2L^{15}) **25** mit Palladium(II)acetat in siedendem Toluol (Gleichung 6). Durch die Zugabe von Pyridin als Hilfsligand kann die Verbindung **22**, welche einen Zersetzungspunkt von 169 °C hat, analog Verbindung **21** in der Kälte in Form von gelben Kristallen ausgefällt werden.



Gleichung 6. Synthese von **22**, Umsetzung von **25** mit Palladium(II)acetat in Toluol

Das ^1H -NMR Spektrum des Komplexes wurde in deuteriertem Chloroform aufgenommen. Die NMR-Spektren von Verbindungen **22** können direkt mit denen von Verbindung **21** verglichen werden. Die Signale der Methylgruppen weisen mit einer chemischen Verschiebung von 1,66 bzw. 2,48 ppm im Vergleich zu Verbindung **21** mit 2,35 bzw. 2,51 ppm einen deutlich größeren Abstand zueinander auf. Dies deutet auf eine stärker veränderte chemische Umgebung der Methylgruppen hin. Die Signale der diastereotopen Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe weisen eine chemische Verschiebung von 3,14 bzw. 3,58 ppm auf. Die Signale werden jeweils als Dublett von Dubletts mit den Kopplungskonstanten von $^2\text{J} = 13,8$ Hz und $^3\text{J} = 10,7$ Hz bzw. $^2\text{J} = 13,8$ Hz und $^3\text{J} = 2,9$ Hz gefunden. Diese Kopplungskonstanten findet man ebenso beim Signal der CH -Gruppe am chiralen Zentrum bei einer chemischen Verschiebung von 4,42 ppm, sowie $^3\text{J}_{\text{s-trans}} = 10,8$ Hz und $^3\text{J}_{\text{s-cis}} = 2,9$ Hz wieder. Es kann davon ausgegangen werden, dass im gelösten Komplex ebenso eine gauche Konformation wie im freien Ligandmolekül vorliegt. Eine stärkere Abweichung wird bei dem Signal der CH -Gruppe des Acetylaceton-Fragments, das eine chemische Verschiebung von 6,56 statt 7,49 ppm aufweist, gefunden. Die Signale des ^{13}C -NMR Spektrums sollen nun

ebenfalls auf Unterschiede zu Verbindung **21** hin untersucht werden. Die Signale der Methylgruppen bei 28,63 und 28,82 ppm liegen im Gegensatz zum $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sehr nah beieinander und zeigen keine nennenswerte Verschiebung zum freien Ligandmolekül. Wie auch bei Verbindung **21** findet man das Signal des Kohlenstoffatoms am Chiralitätszentrum mit 75,17 ppm stark tieffeld verschoben vor. Dies ist wiederum auf die Nähe zur deprotonierten NH-Gruppe zurückzuführen. Ebenso liegt das Signal der Carboxylatgruppe bei 181,52 statt 171,42 ppm im freien Liganden.

Das IR-Spektrum zeigt sehr schwache Banden knapp über 3000 cm^{-1} , die den $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen des koordinierten Pyridins zugeordnet werden können. Da die starke Bande der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der freien Carbonsäure bei ca. 1721 cm^{-1} nicht mehr zu finden ist, ist davon auszugehen, dass diese an der Koordination an das Palladiumatom beteiligt ist.

Gelbe Kristalle von Verbindung **22** konnten direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden. **22** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit zwei Komplexmolekülen in der asymmetrischen Einheit. Diese unterscheiden sich nur geringfügig in Bindungslängen und Bindungswinkeln voneinander. Beide Moleküle weisen am Chiralitätszentrum die ursprünglich eingesetzte absolute Konfiguration [S] auf. Die Koordination des Liganden am Palladium erfolgt über die Carboxylat-, die Amid- und die Carbonylfunktion und führt zu der Ausbildung eines 5- und 6-Ringes (Abb. 43). Die chelatisierende Wirkung, die zur Ausbildung des 5-Ringes führt, konnte bereits in der Literaturverbindung¹⁰³ am Beispiel des Bis-(L)-Serinato-Palladium(II) beobachtet werden. Vergleicht man die Bindungslängen Pd1 - O3 (2,007(1) Å) und Pd1 - N1 (1,939(1) Å) mit denen der Literaturverbindung¹⁰³ Pd - O (2,008(6) Å) und Pd - N (2,030(7) Å) stellt man fest, dass die Pd - O Bindungslängen annähernd gleich sind und die Pd - N Bindungslängen deutlich kürzer gefunden werden. Somit ergibt sich, dass die Funktionalisierung des L-Phenylalanins keinen wesentlichen Einfluss auf das Koordinationsverhalten der Carboxylatgruppe hat. Die Pd1 - N1 Bindung wird allerdings durch das gebildete Imin deutlich verkürzt. Vergleicht man die Molekülstruktur mit der von **21**, sieht man, dass das Molekül ebenso in einer Ebene liegt, aus der lediglich die Benzylgruppe herausragt. Die annähernd quadratisch planare Koordination des Palladiums wird durch die konjugierten Doppelbindungen im Liganden erreicht. Die Bindungslänge der formalen Doppelbindung C3 - C6 liegt mit 1,421(1) Å zwischen der einer Einfach- und einer Doppelbindung.

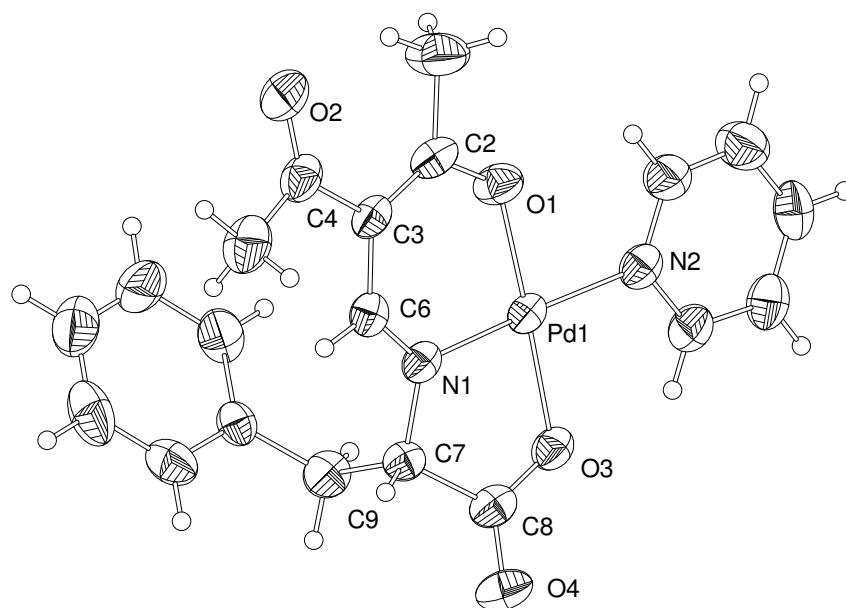


Abb. 43. Molekülstruktur von Verbindung **22** im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Wie auch in Verbindung **21** lagern sich zwei unterschiedliche Spezies von Komplexmolekülen paarweise zusammen. Formal wird ein Molekül um 180° um die kristallographische a-Achse gedreht (Abb. 44).

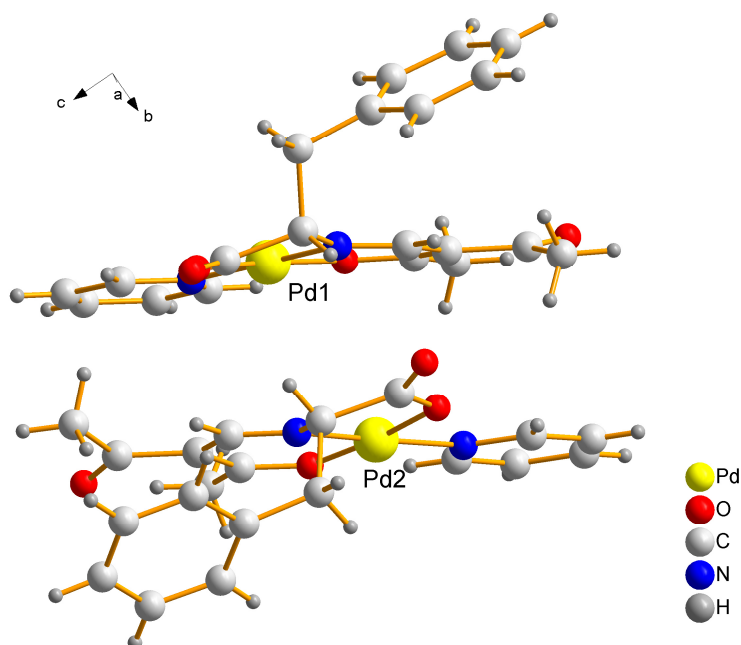


Abb. 44. Asymmetrische Einheit von **22**, Blick entlang der kristallographischen a-Achse

Schaut man entlang der kristallographischen b-Achse, so reihen sich die Palladiumatome im alternierenden Abstand von $3,890(1)$ und $4,302(1)$ Å auf (Abb. 45). Diese Ketten werden durch schwache attraktive π - π -Wechselwirkungen zwischen z.B. dem Pyridin und

Acetylacetonfragment mit einem Abstand von 3,41 Å stabilisiert. Schaut man entlang der kristallographischen a-Achse, sieht man, dass die Ketten parallel verlaufen, jedoch die einzelnen Moleküle entlang der c-Achse um 53° gedreht zueinander vorliegen.

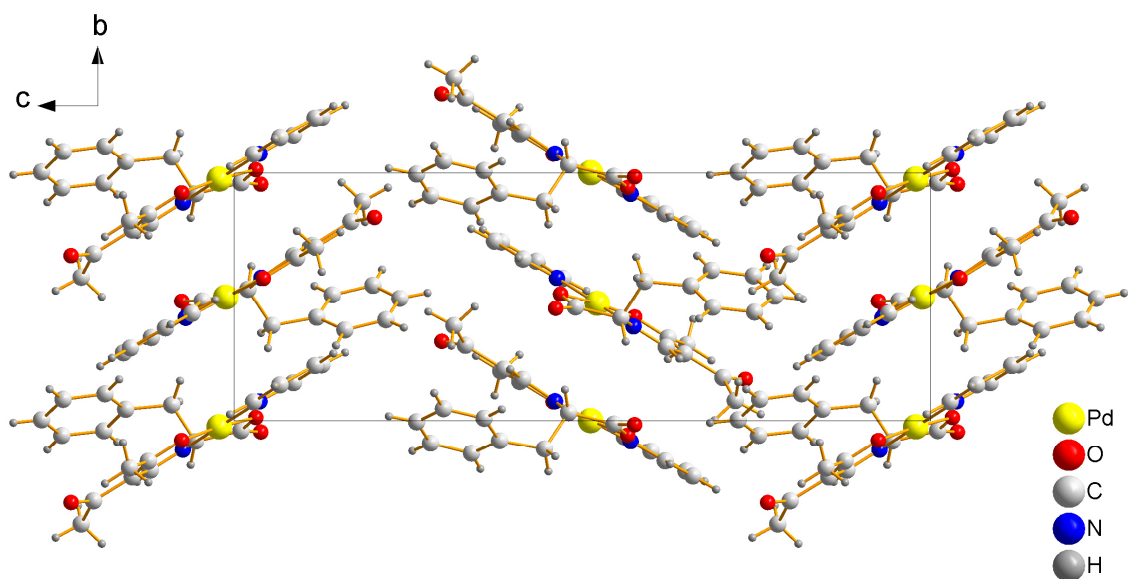
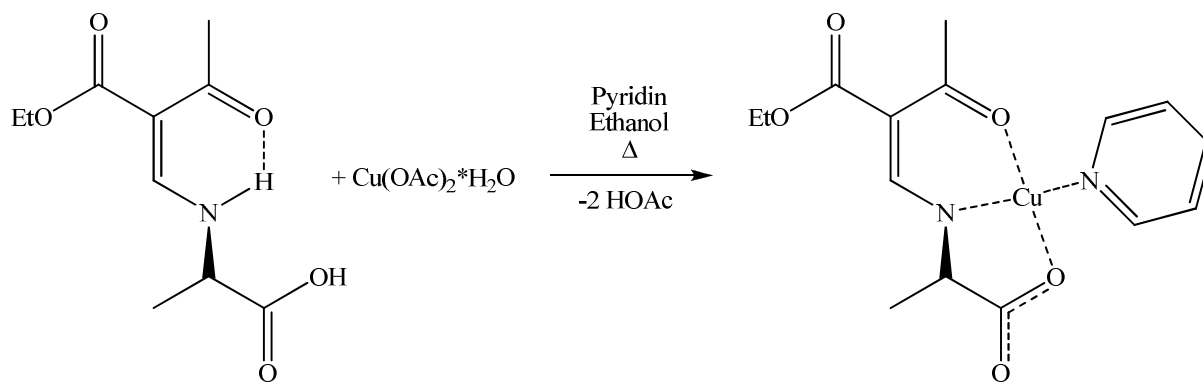


Abb. 45. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **22**, Blick entlang der kristallographischen a-Achse

2.5.5. Synthese von $[L^8PyCu]$ **23** aus H_2L^8 **15** mit Kupfer(II)acetat und Pyridin

Die kristallographische Strukturaufklärung der Metallkomplexe von Verbindung **15** - **18** hat sich durch das schlechte Kristallisationsverhalten der Komplexe als schwierig erwiesen. Die Umsetzung von Verbindung **15** mit Kupfer(II)acetat und Pyridin in Ethanol zu (S,E)-(1-carboxylatoethyl)(2-(ethoxycarbonyl)-3-oxobut-1-enyl)amido-Pyridin-Kupfer(II) **23** konnte mit 72% Ausbeute durchgeführt werden (Schema 17). Verbindung **23** fällt in Form eines blauen Pulvers an, welches sich bei 188 °C zersetzt, sowie gut in Methanol und Ethanol, schlecht in Wasser und nicht in Toluol löslich ist. Die analogen Umsetzungen der Verbindungen **16** - **18** ergaben nur ölige Produkte, die nicht weiter untersucht werden konnten.



Schema 17. Umsetzung von Verbindung **15** mit Kupfer(II)acetatmonohydrat in Ethanol

Im IR Spektrum sind im Vergleich zum freien Liganden **15** die schwachen Banden der $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen des Pyridins bei 3030 bis 3080 cm^{-1} hinzugekommen. Die Banden der $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen der aliphatischen CH-Gruppen liegen um 2980 cm^{-1} unverändert vor. Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen bei 1689 cm^{-1} werden bei kleineren Wellenzahlen gefunden. Somit ist davon auszugehen, dass Kupfer an die Carbonylgruppe koordiniert und die C-O Bindung schwächt. Untermuert wird diese These von den Banden bei 449 und 424 cm^{-1} , welche den $\nu(\text{CuO})$ -Schwingungen, sowie der Bande bei 312 cm^{-1} , welche der $\nu(\text{CuN})$ -Schwingung zugeordnet werden können. Außerdem weist die Bande bei 1599 cm^{-1} auf die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung einer Carboxylatgruppe hin.

Verbindung **23** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Blaue Kristalle von **23** werden durch langsames Eindunsten einer gesättigten wässrigen Lösung erhalten. Die Verbindung lässt sich mit dem Kondensationsprodukt aus L-Alanin und 3-Formylacetylaceton, welches mit Kupfer(II)acetat und Pyridin umgesetzt wurde, vergleichen¹⁰⁴. Die Methylgruppe des Acetylacetonfragments wurde formal durch eine OEt-Gruppe ersetzt. Die Werte der analogen Verbindung werden im Folgenden zu Vergleichszwecken in Klammern angegeben. Kupfer weist auch hier eine verzerrt quadratisch pyramidale Koordination auf (Abb. 46). Basal koordiniert der Ligand dreizählig über die Carbonylgruppe, die Carboxylatgruppe und über das deprotonierte Imid am Kupfer. Der Cu-O1-Abstand liegt bei 1,943(1) (1,951(3)) Å, der Cu-N1-Abstand bei 1,918(1) (1,914(3)) Å und der Cu-O4- Abstand bei 1,949(1) (1,965(3)) Å. Die vierte Koordinationsstelle wird durch ein Pyridin mit einem Cu-N2-Abstand von 2,004(1) (2,013(3)) Å belegt.

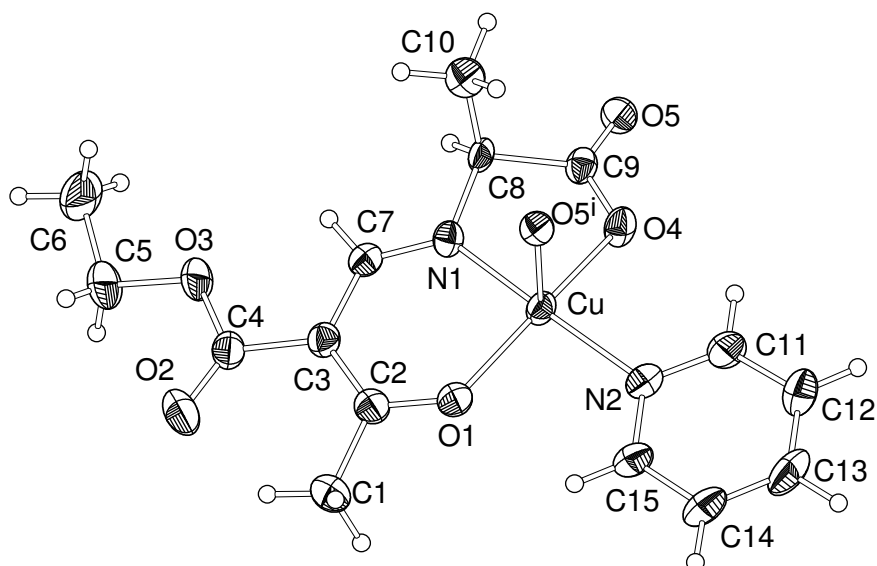


Abb. 46. Koordination des Kupferatoms von **23** im Kristall, thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Symmetrieoperation: $i: x, 1+y, z$

Wie für die bereits gezeigten Kupfer(II)-Verbindungen üblich, liegt die Bindungslänge des apikalen Sauerstoffs, welche wie in der analogen Verbindung durch das zweite Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe besetzt wird, mit 2,421(1) (2,420(3)) Å aufgeweitet vor. Die Koordination am Kupfer unterscheidet sich damit praktisch nicht von dem des bekannten L-Alaninderivates. Betrachtet man sich die Bindungen im Ligand genauer, so stellt man fest, dass zwischen C3 und C7 formal eine Doppelbindung mit einem C - C Abstand von 1,437(1) (1,446(1)) Å liegt, welche über C4 und C2 konjugiert ist. Die Bindungslängen entsprechen dort zwischen C2 und C3 1,397(1) (1,432(1)) Å und zwischen C3 und C4 1,473(1) ((1,459(1)) Å, diese liegen somit zwischen den Länge einer C-C-Einfachbindung und einer C-C-Doppelbindung. In der hier diskutierten Verbindung liegen die Abstandsdifferenzen mit 0,076 Å im Vergleich zur analogen Verbindung mit 0,027 Å deutlich höher. Dies deutet auf eine weniger stark ausgebildete Konjugation hin. Auch hier verknüpfen sich die Komplexmoleküle über die Carboxylatfunktion zu einer Kette, allerdings entlang der kristallographischen b-Achse (Abb. 47).

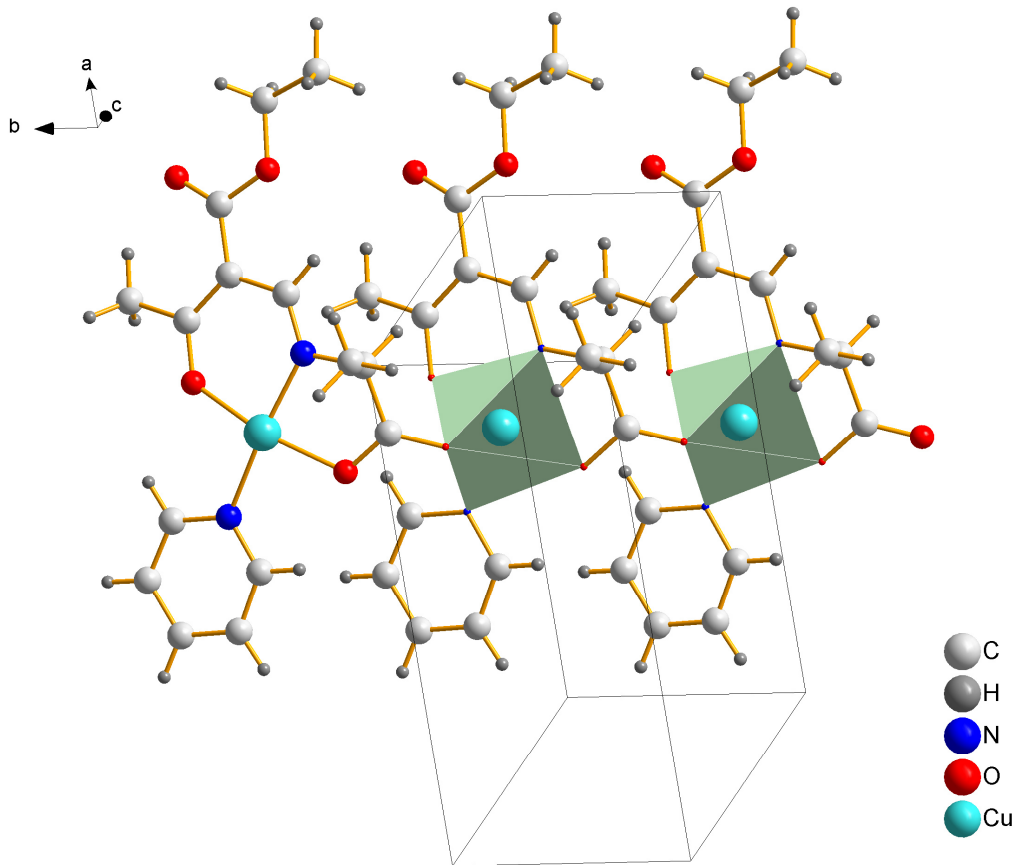


Abb. 47. Kristallstruktur von **23**, Molekülkette entlang der kristallographischen b-Achse

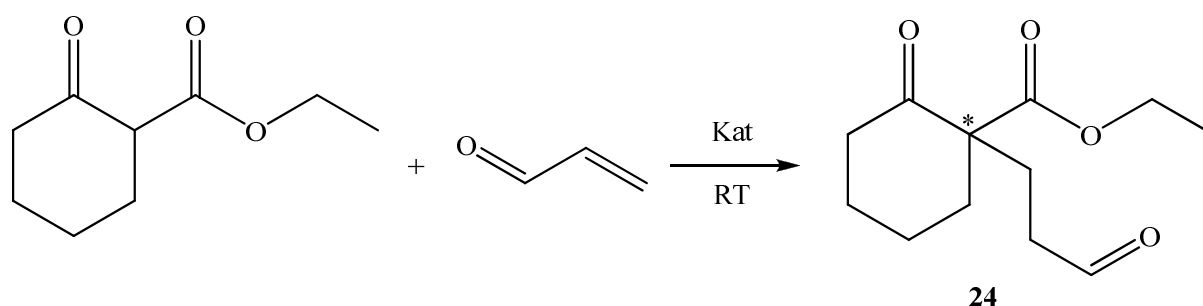
Aufgrund der sehr ähnlichen Koordination der Schiffchen Basen aus L-Alanin mit FacacH bzw. mit EMae am Kupfer(II) kann davon ausgegangen werden, dass sich die Schiffchen Basen weiterer Aminosäuren mit EMae gegenüber Kupfer(II) analog verhalten. Erwartet werden lediglich Unterschiede in der Löslichkeit und damit andere Kristallisationsbedingungen dieser Komplexe.

3. Katalyse

In der Literatur sind u.a. Katalysatorsysteme bekannt, die starke strukturelle Ähnlichkeiten mit den hier synthetisierten Verbindungen aufweisen. Beispielsweise wurden bereits eingehend die katalytischen Eigenschaften von Schiff-Base-Metallkomplexen untersucht¹⁰⁵. Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten von J.S. Huang¹⁰⁶ zur Epoxidierung von Alkenen mit Hilfe von Metallkomplexen mit salenartigen Liganden sowie die Palladium(II)-katalysierte allylische Alkylierung von Barbituraten von H. Brunner¹⁰⁷.

In der zuvor angefertigten Diplomarbeit konnte bereits gezeigt werden, dass sich die dargestellte Komplexverbindung $L^{11}PyCu$ (Kupferanaloge zu $L^{11}PyPd$ **21**) als Katalysator für die Epoxidierung von Alkenen eignen¹⁰⁸. Nun sollen die katalytischen Aktivitäten der neu synthetisierten Komplexverbindungen untersucht werden.

Als Modellreaktion soll hierbei eine Michael-Reaktion²⁴ dienen, bei der 2-Oxocyclohexansäureethylester mit Acrolein in Toluol unter Einsatz eines homogenen Katalysators zu dem Michael-Produkt **24** umgesetzt wird (Schema 18). Als Katalysatoren wurden sowohl ausgewählte Übergangsmetallacetylacetonate als auch Co(II)-, Ni(II)-, Cu(II)- und Pd(II)-Komplexe von Schiffischen Basen des Salicylaldehyds eingesetzt. Durch chirale Katalysatoren kann die Reaktion enantioselektiv durchgeführt werden. Die Katalysatoren enthalten Liganden, welche aus Schiffischen Basen aus nitro-substituierten Salicylaldehyden und chiralen Aminen darstellt werden.



Schema 18. Modelreaktion für die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Komplexe

Die katalytischen Aktivitäten der synthetisierten Komplexe soll nun untersucht werden. Als Referenz-Katalysator wurde Kobalt(II)acetylacetonat verwendet. Dieser erreichte bei der Modellreaktion einen Umsatz von 91 bis 97%. Gemäß der Vorschrift wurden 46 mg Kobalt(II)acetylacetonat (3 mol%) in 50 ml absoluten Toluol gelöst und 1 ml 2-Oxocyclohexansäureethylester sowie 0,45 ml Acrolein zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 10 Tagen wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur auf 40 ml eingengt, drei Mal

mit 10 ml 2%iger Salzsäure gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie ein Umsatz von 42% festgestellt. Führt man die Reaktion ohne Katalysator durch, wird kein Produkt erhalten. Der im Vergleich zu den Literaturwerten geringere Umsatz lässt sich vermutlich durch die Verwendung von mit Hydrochinon stabilisiertem Acrolein erklären.

Tabelle 15. Übersicht der durchgeführten katalytischen Reaktionen, Molverhältnis Katalysator zu Ester 1 : 35, Raumtemperatur, 50 ml Lösungsmittel, stabilisiertes Acrolein, Wh. = Wiederholungen

Eingesetzte Verbindung	Lösungsmittel Toluol:Methanol	Reaktionszeit in Tagen	Ausbeute in %	Anzahl Wh.
Co(acac) ₂ (Referenz)	1:1	14	39-42	2
25 (Cu) ^x	2:1	14	21	1
21 (Pd)	1:0	10	0	1
20 (Cu)	1:1	12	33-35	2
26 (Cu) ^{xx}	5:1	12	10	1
19 (Cu)	5:1	10	2	1

^x = Bis-(3-formyl-4-oxopent-2-en-olat)-Kupfer(II)¹⁰⁹ **25**

^{xx} = (S)-(2-acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylatoethyl)amido-Pyridin-Kupfer(II) **26**

Setzt man für die Umsetzung wie in der Literatur nicht stabilisiertes Acrolein ein, steigen die Ausbeuten bis zu einem nahezu quantitativen Umsatz (Tabelle 16). Ohne Katalysator ist nach wie vor keine Reaktion zu beobachten. Die Verbindungen mit den geringsten Aktivitäten (**19**, **21**) wurden hier nicht nochmals getestet.

Tabelle 16. Übersicht der durchgeführten katalytischen Reaktionen, Molverhältnis Katalysator zu Ester 1 : 35, Raumtemperatur, 50 ml Lösungsmittel, destilliertes Acrolein

Eingesetzte Verbindung	Lösungsmittel Toluol:Methanol	Reaktionszeit in Tagen	Ausbeute in %
Co(acac) ₂ (Referenz)	1:1	16	84
26 (Cu) ^x	1:1	14	76
27 (Cu) ^{xx}	1:1	14	61
20 (Cu)	1:1	14	49

^x = (S)-(2-acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylatoethyl)amido-Pyridin-Kupfer(II)⁹³ **26**

^{xx} = (S)-(2-acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylato-2-phenylethyl)amido-Pyridin-Kupfer(II)¹¹⁰ **27**

Anhand der durchgeführten Reaktionen konnte nachgewiesen werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Komplexe als homogene Katalysatoren in einer Modellreaktion einen mit den Literaturverbindungen vergleichbaren Umsatz liefern. Es konnte gezeigt werden, dass stabilisiertes Acrolein deutlich geringere Umsätze zeigt als frisch destilliertes (Tabelle 15). Die hier verwendete Verbindung **20** lieferte mit bis zu 35% den höchsten Umsatz und war somit vergleichbar mit der Referenzreaktion aus der Literatur. Bei der Verwendung von destilliertem Acrolein konnte Verbindung **26** den höchsten Umsatz erreichen, welcher jedoch unter dem der Referenz lag. Die untersuchten Palladiumkomplexe weisen trotz der guten Löslichkeit keine messbare katalytische Aktivität auf. Die Ergebnisse stimmen mit denen aus der Literaturstelle überein. Die katalytische Inaktivität der Palladiumverbindungen steht im Einklang mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus der Modellreaktion von Christoffers¹¹¹. Demnach verläuft die Reaktion über einen oktaedrischen Übergangszustand, bei dem sowohl der dreizählige Schiffische-Base-Ligand, das Dion als auch die Allylverbindung am Metall koordinieren. Da bei Palladium(II)komplexen kaum oktaedrische Koordination beobachtet wird, liegt eine katalytische Inaktivität nahe.

Die Analyse des Enantiomerenüberschusses erfolgte mittels ¹H-NMR Spektroskopie mit Hilfe des Shiftreagenzes Eu(hfc)₃ (Europium(III)tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-d-camphorat]). Hierzu wurde **24** vorher im Hochvakuum destilliert. Als Referenz für ein racemisches Gemisch von **24** wurde die Reaktion von Acrolein mit 2-Oxocyclohexansäureethylester mit Eisen(III)chloridhexahydrat¹¹² durchgeführt und Verbindung **24** mit Eu(hfc)₃ im ¹H-NMR untersucht. Anhand der Integrale des aufgespaltenen Aldehydsignals, die im Verhältnis 1 : 1 vorliegen, konnte nun der Enantiomerenüberschuss bestimmt werden. Weiterhin wurde der Drehwert von **24** in Chloroform (1,3°) bestimmt. Mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren ließ sich damit kein Enantiomerenüberschuss feststellen.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schiffsche Basen, die aus 3-Formylacetylaceton bzw. Ethyl-2-(ethoxymethylen)-3-oxobutanoat **2** und natürlichen Aminosäuren erhalten werden, untersucht. Die dargestellten Verbindungen wurden sowohl mit Kupfer(II)acetat als auch mit Palladium(II)acetat zu den entsprechenden Komplexverbindungen umgesetzt. Bei der Untersuchung der Komplexe des 3-Formylacetylacetons stellte sich heraus, dass je nach verwendetem Metall eine unterschiedliche Koordination beobachtet werden kann (Abb. 48). Zink(II) koordiniert nicht wie das Kupfer(II)analoge über die zwei Ketogruppen, sondern über eine Ketogruppe und die Aldehydgruppe.

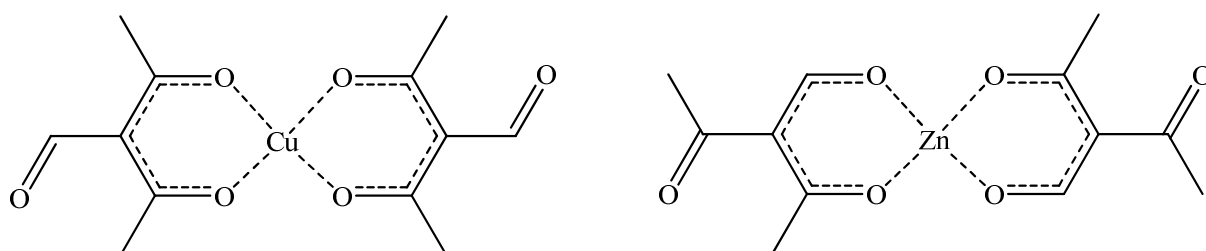
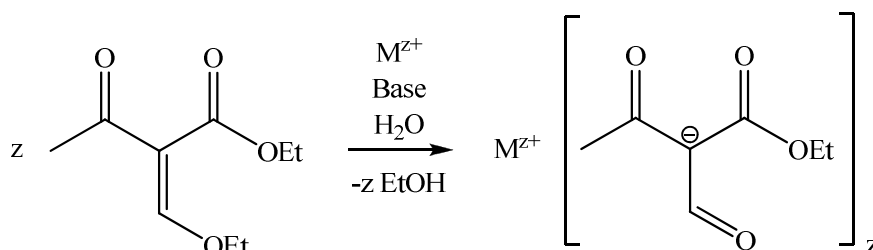


Abb. 48. beobachtete Koordinationsmodi des 3-Formylacetylacetonats

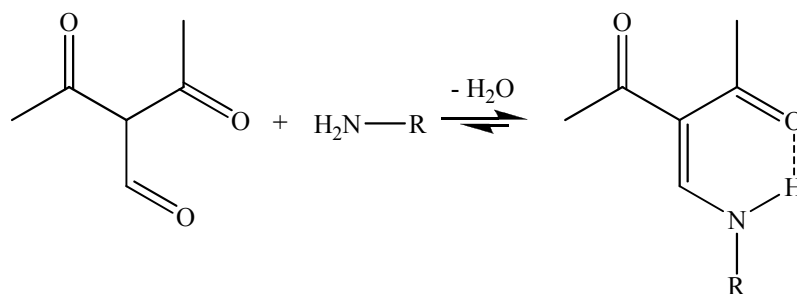
Außerdem ist es gelungen die Kristallstruktur der bei Raumtemperatur flüssigen Ausgangsverbindung **2** aufzuklären. Es konnte gezeigt werden, dass diese als Z-Isomer vorliegt. Aufgrund der im Vergleich zum 3-Formylacetylaceton höheren Hydrolysestabilität von Verbindung **2** konnten die einfachen Komplexsalze mit Kalium(I), Kupfer(II), Cobalt(II) und Palladium(II) synthetisiert und anhand der Komplexe das Koordinationsverhalten von Verbindung **2** untersucht werden (Schema 19).



Schema 19. Darstellung der Verbindungen des Ethyl-2-(ethoxymethylen)-3-oxobutanoats, $M^{z+} = K^+, Cu^{2+}, Co^{2+}, Pd^{2+}$

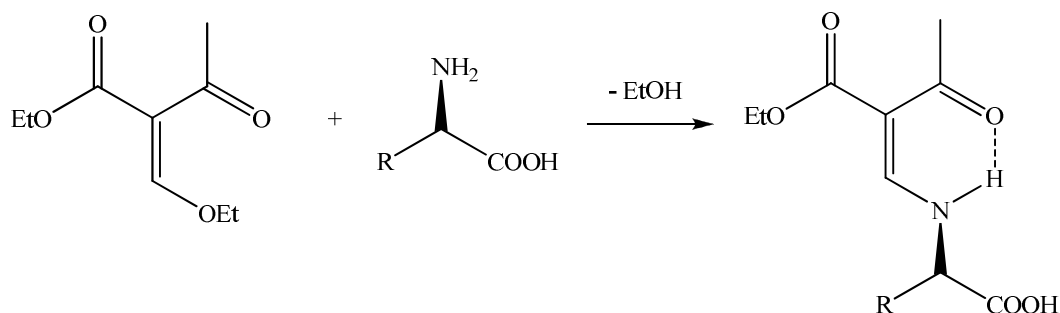
Weiterhin konnte beobachtet werden, dass 3-Formylacetylaceton mit den primären Aminen 4-Aminoazobenzol und Cyclohexylamin in einer Schiffschen Base-Reaktion zu den entsprechenden Enaminen führt (Schema 20). Darüber hinaus konnte 3-Formylacetylaceton

mit den chiralen Aminosäuren L-2-Aminobutansäure, L-Serin, L-Tyrosin, L-Threonin¹¹³ und L-Methionin in einer analogen Reaktion umgesetzt und die Produkte charakterisiert werden.



Schema 20. Kondensationsreaktion von 3-Formylacetylaceton mit Aminen

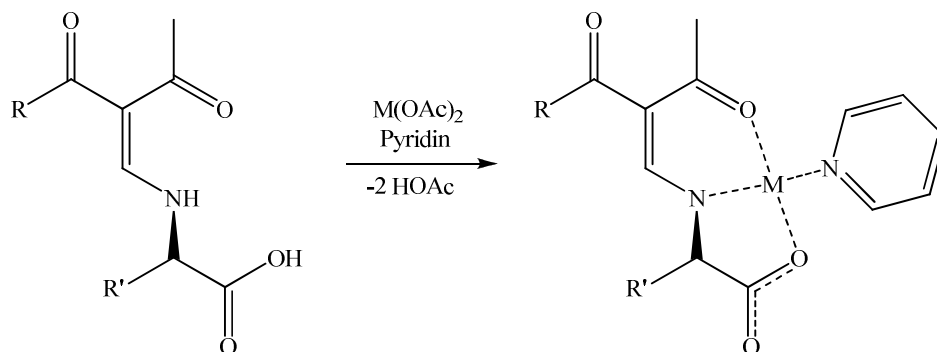
Verbindung **2** konnte mit den chiralen natürlichen Aminosäuren L-Alanin, L-Phenylalanin, L-Histidin und L-Methionin unter Ethanolabspaltung umgesetzt werden (Schema 21). Bei den Acetessigester-Derivaten lässt sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den Z- und E-Isomeren beobachten, wobei das Verhältnis annähernd bei 1: 6 liegt. Die ethoxymethylen-funktionalisierten β -Dione besitzen gegenüber deaktivierten Aminen, wie Aminosäuren, eine höhere Reaktivität als die formyl-funktionalisierten β -Dione.



Schema 21. Umsetzung von Verbindung **2** mit natürlichen Aminosäuren, R = Rest der natürlichen Aminosäure

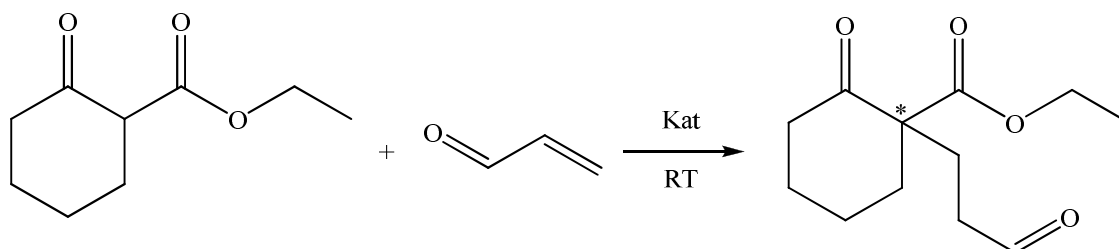
Die erhaltenen chiralen Schiffschen Basen reagieren mit Kupfer(II)- und Palladium(II)acetat zu den entsprechenden Metallkomplexen (Schema 22). Die Palladium(II)komplexe der Schiffschen Basen aus 3-Formylacetylaceton und L-Alanin sowie L-Phenylalanin und die Kupfer(II)komplexe der Schiffschen Basen aus 3-Formylacetylaceton und L-Serin und L-Theronin¹¹³ sowie aus **2** und L-Alanin konnten dargestellt und charakterisiert werden. Die doppelt deprotonierten Schiffschen Basen wirken als dreizählige Chelatliganden, wobei sich ein 5- und ein 6-Ring mit dem Metall ausbilden. Die quadratisch planare Koordination des Palladium(II) wird durch Pyridin vervollständigt. Kupfer(II) hingegen weist eine quadratisch pyramidale Koordination auf, wobei die apikale Position durch das Sauerstoffatom der

Carboxylatfunktion eines benachbarten Komplexmoleküls besetzt ist. Durch die verbrückend wirkende Carboxylatfunktion bilden sich Molekülketten im Kristall.



Schema 22. Umsetzung der Schiff Base Produkte mit Metall(II)acetaten, R = Me, OEt; R' = Rest der natürlichen Aminosäure; M = Cu²⁺, Pd²⁺

Ausgewählte Komplexverbindungen wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität anhand einer Michael Reaktion untersucht (Schema 23). Verbindung **20** erreichte eine Aktivität, die mit den Werten der Literatur vergleichbar ist. Jedoch konnte bei den hier untersuchten Verbindungen kein Enantiomerenüberschuss im Produkt beobachtet werden.



Schema 23. Modelreaktion für die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Komplexe

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

5.1.1. Lösungsmittel

In der Arbeit werden Lösungsmittel, wenn nicht extra erwähnt, wie kommerziell erhältlich verwendet. Da in dieser Arbeit auch luft- und/oder wasserempfindliche Substanzen dargestellt werden, wird auf absolute Lösungsmittel zurückgegriffen. Methanol wird unter Argonatmosphäre mit Magnesiumspänen refluxiert und nach zwei Stunden abdestilliert. Ethanol wird analog, jedoch über Magnesiummethanolat statt der Magnesiumspäne, getrocknet. Toluol wird über Natrium und Benzophenon refluxiert bis die Lösung tiefblau ist, anschließend wird abdestilliert (Ketyltrocknung).

5.1.2. Analytische Messinstrumente

IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren, wurde das FT-IR Gerät TENSOR 27 der Firma BRUKER mit einer ATR-Einheit verwendet. Die Substanzen wurden, falls nicht anders erwähnt, im Bereich von 250 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} , als Feststoff vermessen.

Elementaranalyse

Alle C-, H-, N- Analysen wurden an einem Vario EL Gerät der Firma Elementar Analysensysteme Hanau durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem VRX 400 und einem Inova 500 NMR-Spektrometer der Firma VARIAN aufgenommen. Die Geräte arbeiteten bei 300 K und 400 bzw. 500 MHz für ^1H -NMR und 100 bzw. 125 MHz für ^{13}C -NMR.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Röntgeneinkristallstrukturanalysen wurden an den Geräten STOE-IPDS2 und STOE-I2T unter Verwendung von MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator) durchgeführt.

Massenspektroskopie

Massenspektren wurden an einem AMD 402 der Firma Intectra aufgenommen, wobei die Ionisierung durch Elektronenstoß erfolgte.

5.2. Verwendete Chemikalien

Zur Verfügung stehende Chemikalien:

- die Aminosäuren L-Alanin, L-Phenylalanin, L-Serin, L-Threonin, L-Tyrosin, L-Methionin, L-Histidin und L-2-Aminobutansäure
- die Metallverbindungen Kupfer(II)acetatmonohydrat, Diethylzink, Zink(II)acetatdihydrat, Kaliumtetrachloropalladat, Kobalt(II)chloridhexahydrat, Kobalt(II)acetylacetonat, Eisen(II)chloridhexahydrat, Eu(hfc) $_3$ und Kaliumhydroxid
- die Metalle Natrium und Magnesium
- die Amine Cyclohexylamin und Paraaminoazobenzol
- die Lösungsmittel: Methanol, Ethanol, Isopropanol, *n*-Butanol, Pentan, Hexan, Heptan, Chloroform, Dichlormethan, Pyridin, γ -Picolin, Aceton, Acetessigester, Toluol, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid
- weitere Chemikalien: Acetylaceton, Acetessigester, Orthoameisensäuretriethylester, Molsieb 3 \AA , Essigsäureanhydrid, Acrolein

Nach Vorschrift synthetisierte Ausgangsverbindungen:

- Palladium(II)acetat¹¹⁴, 3-(Ethoxymethylen)pentan-2,4-dion³⁰, 2-(Ethoxymethylen)-3-oxo-butansäureethylester³⁰, (S)-(2-acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylatoethyl)amido-Pyridin-Kupfer(II)⁹³, (S)-(2-acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylato-2-phenyl-ethyl)-amido-Pyridin-Kupfer(II)¹¹⁰, (S)-2-(2-acetyl-3-oxobut-1-enylamino)-propansäure⁹⁹ und (S)-2-(2-acetyl-3-oxobut-1-enylamino)-3-phenylpropansäure¹⁰²

5.3. Darstellung und experimentelle Daten der Verbindungen

5.3.1. Synthese von (Facac)₂Zn(II) (**3**)

In einem Kolben werden 3-Formylacetylaceton (1,28 g, 10 mmol) in 50 ml abs. Toluol gelöst und unter starkem Rühren bei RT, langsam 1M Diethylzink in Hexan (5 ml g, 5 mmol) getropft. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung filtriert man den weißen Niederschlag ab und trocknet im Vakuum. Transparente Kristalle können durch umkristallisieren aus Ethanol gewonnen werden.

Ausbeute: 1,30 g (82 % Ausbeute bezogen auf Diethylzink)

Schmelzpunkt: 105 °C

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 318 g/mol entspricht **3**

303, 290, 275, 247, 233, 219, 205, 191, 163, 149, 127, 100, 85, 67 m/z

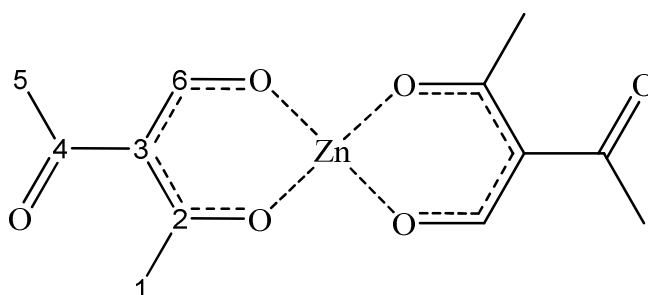
NMR-Daten:

¹H (D₂O, 400MHz):

2,25 ppm (6 H, s, 1;5), 9,28 ppm (1 H, s, 6)

¹³C (D₂O, 100MHz):

28,62 ppm (1;5), 118,46 ppm (3), 190,11 ppm (6), 202,14 ppm (2;4)



IR-Daten: [cm⁻¹]

2928 (vw), 1561 (vs), 1512 (m), 1416 (w), 1379 (vs), 1344 (w), 1283 (s), 1212 (w), 1028 (w), 985 (s), 912 (w), 761 (s), 678 (w), 658 (w), 587 (m), 522 (w), 423 (m), 328 (w), 217 (s)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet ($C_{12}H_{14}O_6Zn$) [%]: C: 45,09; H: 4,41

gefunden [%]: C: 46,94; H: 4,41

5.3.2. Synthese von K-Fae (4)

In einem Kolben wird EMae **2** (1,7 g, 11 mmol) in 50 ml Ethanol gelöst. Unter Kühlung (Eis/Kochsalz) wird langsam und unter starkem Rühren Kaliumhydroxyd (0,4 g, 7 mmol) in 50 ml Ethanol zugetropft. Dabei färbt sich die Reaktionslösung gelb. Nach beendeter Zugabe lässt man für weitere 30 min rühren und engt in der Kälte bis auf ca. 20 ml ein. Im Eisfach fällt das weiße Produkt über Nacht in Form von feinem Pulver aus.

Ausbeute: 1,18 g (86 % Ausbeute bezogen auf Kaliumhydroxyd)

Schmelzpunkt: 219 °C (Zersetzung)

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 194 g/mol entspricht **4**

192, 180, 166, 147, 138, 130, 121, 108, 94, 88, 85, 71 m/z

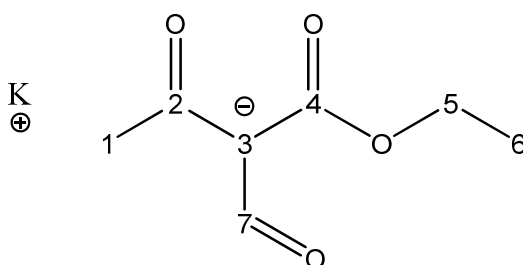
NMR-Daten:

1H (CD_3OD , 500MHz):

1,29 ppm (3 H, t, [$^3J = 7,1$ Hz], 6), 2,31 ppm (3 H, s, 1), 4,16 ppm (2 H, q, [$^3J = 7,1$ Hz], 5), 9,49 ppm (1 H, s, 7)

^{13}C (CD_3OD , 125MHz):

13,49 ppm (6), 28,80 ppm (1), 58,34 ppm (5), 107,59 ppm (3), 170,29 ppm (4), 186,35 ppm (7), 196,89 ppm (2)



IR-Daten: [cm⁻¹]

2979 (w), 2932 (vw), 2898 (vw), 2850 (vw), 2797 (vw), 1680 (m), 1654 (w), 1599 (s), 1573 (s), 1554 (m), 1527 (m), 1478 (w), 1425 (m), 1376 (s), 1312 (s), 1282 (s), 1145 (s), 1082 (s), 1036 (w), 973 (m), 953 (m), 900 (w), 846 (w), 777 (m), 720 (w), 638 (m), 569 (m), 482 (vw), 397 (w), 349 (m), 266 (vw)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₇H₉KO₄) [%]: C: 42,84; H: 4,62

gefunden [%]: C: 42,65; H: 4,35

5.3.3. Synthese von [(Fae_e)₂(H₂O)Cu(II)] (**5**)

In einem Kolben werden EMae_e **2** (1,3 g, 7 mmol) und Kupfer(II)acetatmonohydrat (1,0 g, 5 mmol) in 50 ml dest. Wasser unter starkem Rühren gelöst. Während des Abkondensierens des Lösungsmittels fällt das Produkt als blauer Feststoff an. Blaue Kristalle werden durch umkristallisieren aus heißem Wasser erhalten.

Ausbeute: 1,38 g (96 % Ausbeute bezogen auf **2**)

Schmelzpunkt: 156 °C

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 377 g/mol entspricht **5**, ohne H₂O

331, 277, 219, 191, 175, 158, 147, 133, 113, 102, 84, 71 m/z

IR-Daten: [cm⁻¹]

3575 (m), 2980 (w), 2936 (vw), 2908 (vw), 1695 (s), 1616 (vs), 1473 (w), 1422 (m), 1383 (s), 1263 (s), 1197 (w), 1073 (s), 1030 (w), 997 (m), 772 (m), 615 (m), 484 (m), 366 (w), 332 (m), 221 (w)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₁₄H₂₀CuO₉) [%]: C: 42,48; H: 5,09

gefunden [%]: C: 42,43; H: 4,86

5.3.4. Synthese von [(Fae_e)₂(4-Picolin)₂Co(II)] (6)

In einem Kolben werden Kobalt(II)chlorid-hexahydrat (0,4 g, 1,7 mmol) und Natriumacetat trihydrat (0,6 g, 4,4 mmol) in 20 ml Wasser gelöst. Unter starkem Rühren gibt man bei ca. 50 °C EMae **2** (0,5g, 2,7 mmol) zu und rührt für 3 Stunden. Das Produkt fällt in Form von rotem Pulver aus. Nach dem Filtrieren wird das Produkt mit Diethylether gewaschen. Orangene Kristalle werden erhalten, in dem das Pulver in Ethanol mit einem Überschuss an 4-Picolin gelöst und anschließend mit n-Heptan überschichtet wird.

Ausbeute: 0,67 g (89 % Ausbeute bezogen auf **2**)

Schmelzpunkt: 134 °C

IR-Daten: [cm⁻¹]

2978 (w), 2931 (vw), 1700 (m), 1619 (vs), 1492 (m), 1417 (m), 1390 (s), 1257 (s), 1188 (w), 1070 (s), 1018 (w), 808 (m), 772 (w), 745 (w), 724 (w), 569 (m), 492 (s), 409 (w), 390 (w), 338 (m), 260 (m)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₂₆H₃₂CoN₂O₈) [%]: C: 55,82; H: 5,77; N: 5,01

gefunden [%]: C: 55,73; H: 5,53; N: 4,86

5.3.5. Synthese von [(Fae_e)₂Pd] (7)

In einem Kolben werden EMae **2** (0,10 g, 0,50 mmol) in 15 ml Wasser gelöst und unter starkem Rühren Kaliumtetrachloropalladat(II) (0,08 g, 0,25 mmol) in 10 ml Wasser langsam zugetropft. Man filtriert den gelben flockigen Niederschlag ab und trocknet auf der Fritte. Das so erhaltene Rohprodukt kristallisiert man aus heißem Toluol um.

Ausbeute: 0,09 g (86 % Ausbeute bezogen auf Kaliumtetrachloropalladat(II))

Schmelzpunkt: 169 °C

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 420 g/mol entspricht **7**

374, 348, 262, 243, 234, 218, 191, 156, 130, 113, 102, 85, 69 m/z

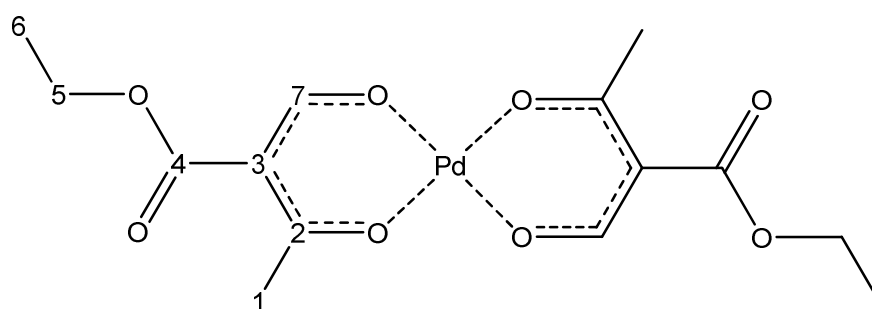
NMR-Daten:

^1H (CDCl_3 , 400MHz):

1,30 ppm (3 H, t, [$^3\text{J} = 7,1$ Hz], 6), 2,56 ppm (3 H, s, 1), 4,24 ppm (2 H, q, [$^3\text{J} = 7,1$ Hz], 5), 8,07 ppm (1 H, d, [$^3\text{J} = 12,2$ Hz], 7)

^{13}C (CDCl_3 , 100MHz):

14,29 ppm (6), 27,73 ppm (1), 60,26 ppm (5), 110,22 ppm (3), 166,65 ppm (4), 183,21 ppm (7), 193,84 ppm (2)



IR-Daten: [cm^{-1}]

2980 (w), 2938 (vw), 2908 (vw), 1711 (s), 1570 (vs), 1417 (m), 1350 (s), 1275 (s), 1253 (w), 1091 (vs), 1074 (w), 1030 (vw), 866 (vw), 824 (w), 770 (m), 682 (m), 630 (w), 504 (m), 483 (m), 421 (w), 379 (w), 294 (m), 230 (w)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Pd}$) [%]: C: 39,97; H: 4,31

gefunden [%]: C: 40,03; H: 4,16

5.3.6. Synthese von HL¹ (8)

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden unter Schutzgas 3-Formylacetylaceton (4,00 g, 31 mmol) und 4-Aminoazobenzol (4,10 g, 21 mmol) in 100 ml abs. Ethanol für 2 h unter Rückfluss gekocht. Während der Reaktion färbt sich die Lösung hellrot. Nach dem Abziehen

des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten 3-Formylacetylacetons liegt das Produkt als rotes Pulver vor. Rot-orange Kristalle erhält man durch Umkristallisieren aus heißem Toluol.

Ausbeute: 6,10 g (96 % Ausbeute bezogen auf 4-Aminoazobenzol)

Schmelzpunkt: 183 °C

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 307 g/mol entspricht **8**

292, 230, 202, 187, 172, 160, 145, 112, 77 m/z

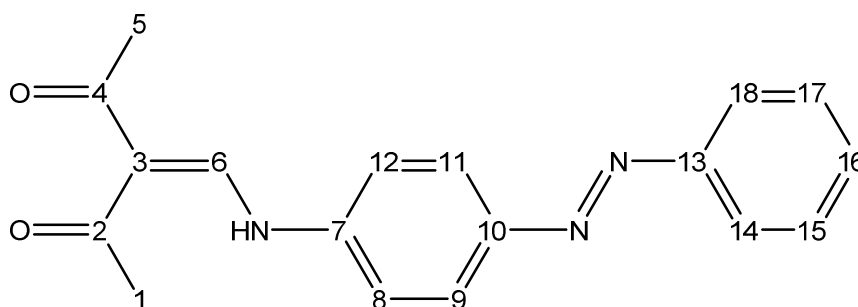
NMR-Daten:

^1H (CD₃OD, 400MHz):

2,40 ppm (3 H, s, 1), 2,56 ppm (3 H, s, 5), 7,28 ppm (2 H, m, 8, 12), 7,49 ppm (3 H, m, 15 - 17), 7,86 – 8,00 ppm (4 H, m, 9, 11, 14, 18), 8,26 ppm (1 H, d, [$^3\text{J} = 12,6$ Hz], 6), 12,83 ppm (1 H, d, [$^3\text{J} = 12,4$ Hz], NH)

^{13}C (CD₃OD, 100MHz):

27,55 ppm (1), 32,19 ppm (5), 114,15 ppm (3), 117,86 ppm (8, 12), 122,86 ppm (14, 18), 124,83 ppm (9, 11), 129,10 ppm (15, 17), 131,11 ppm (16), 141,01 ppm (7), 150,01 ppm (10), 150,53 ppm (6), 152,51 ppm (13), 194,64 ppm (2), 201,29 ppm (4)



IR-Daten: [cm⁻¹]

3080 (w), 3047 (w), 2997 (w), 1626 (s), 1568 (vs), 1502 (w), 1396 (m), 1300 (s), 1197 (m), 1136 (w), 983 (w), 931 (m), 846 (m), 769 (m), 686 (m), 621 (m), 549 (w), 533(w), 517 (w), 361 (w), 266(w), 249(w)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₁₈H₁₇N₃O₂) [%]: C: 70,34; H: 5,58; N: 13,67

gefunden [%]: C: 69,43; H: 5,74; N: 13,22

5.3.7. Synthese von HL² (9)

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden unter Schutzgas 3-Formylacetylaceton (4,20 g, 33 mmol) und Cyclohexylamin (3,5 ml, 30 mmol) in 20 ml abs. Ethanol für 3 h unter Rückfluss gekocht. Während der Reaktion färbt sich die Lösung gelbbraun. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels liegt das Rohprodukt in Form von einem braunen Öl vor. Dieses wird mehrfach mit n-Pentan gewaschen und kristallisiert innerhalb von Wochen in Form von farblosen, transparenten Kristallen aus.

Ausbeute: 3,26 g (52 % Ausbeute bezogen auf Cyclohexylamin)

Schmelzpunkt: 68 °C

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 209 g/mol entspricht **9**

194, 181, 166, 148, 138, 126, 112, 84, 70, 55 m/z

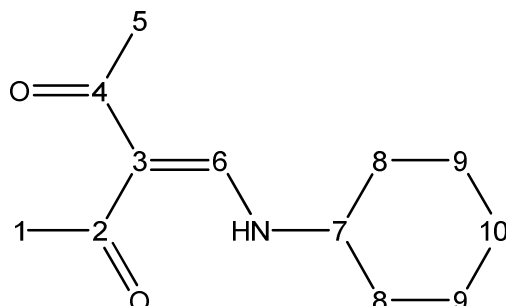
NMR-Daten:

¹H (CDCl₃, 400MHz):

1,16 – 1,45 ppm (6 H, m, 8;9;10), 1,76 ppm (2 H, m, 8;10), 1,92 ppm (2 H, m, 8;10), 2,22 ppm (3 H, s, 1), 2,44 ppm (3 H, s, 5), 3,19 ppm (1 H, m, 7), 7,76 ppm (1 H, d, [³J = 13,3 Hz], 6), 11,10 ppm (1 H, br, NH)

^{13}C (CDCl_3 , 100MHz):

24,30 – 33,69 ppm (1;5;8-10), 58,63 ppm (7), 111,17 ppm (3), 157,66 ppm (6),
194,09 ppm (2), 199,92 ppm (4)



IR-Daten:

2937 (s), 2852 (m), 1612 (vs), 1581 (s), 1396 (s), 1353 (w), 1314 (m), 1240 (s), 1151 (m),
1026 (m), 994 (m), 977 (w), 931 (m), 893 (m), 827 (m), 631 (w), 584 (m), 559 (w), 457 (m),
369 (vw), 313 (w), 282 (w)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet ($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2$) [%]: C: 68,87; H: 9,15; N: 6,69

gefunden [%]: C: 66,63; H: 8,97; N: 6,06

5.3.8. Synthese von H_2L^3 (10)

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden unter Schutzgas 3-Formylacetylaceton (8,00 g, 63 mmol) und (L)-2-Aminobutansäure (5,00 g, 49 mmol) in 75 ml abs. Ethanol für 3 h unter Rückfluss gekocht. Während der Reaktion lösen sich die Ausgangsstoffe vollständig und die Lösung färbt sich hellgelb. Nach dem einengen auf 30 ml fällt in der Kälte das Produkt aus. Man filtriert ab, wäscht zweimal mit 10 ml Dichlormethan und trocknet das Produkt anschließend im Vakuum.

Ausbeute: 8,96 g (87 % Ausbeute bezogen auf (L)-2-Aminobutansäure)

Schmelzpunkt: 165 °C (Zersetzung)

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 213 g/mol entspricht **10**

198, 168, 156, 150, 138, 126, 110, 96, 84, 69, 58 m/z

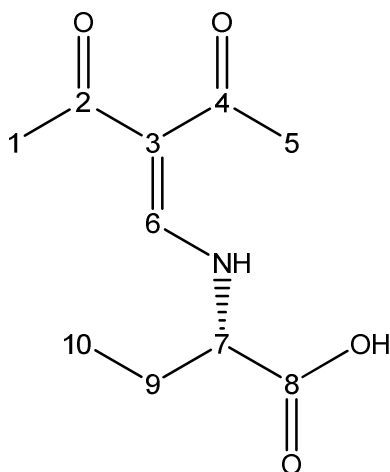
NMR-Daten:

^1H (CD₃OD, 400MHz):

0,96 ppm (3 H, t, [$^3\text{J} = 7,5$ Hz], 10), 1,83 – 2.03 ppm (2 H, m, 9), 2,25 ppm (3 H, s, 1), 2,40 ppm (3 H, s, 5), 4,24 ppm (1 H, dd, [$^3\text{J} = 6,6$ Hz], [$^3\text{J} = 5,4$ Hz] 7), 8,07 ppm (1 H, s, 6)

^{13}C (CD₃OD, 100MHz):

9,54 ppm (10), 27,05 ppm (1), 27,79 ppm (9), 31,83 ppm (5), 63,73 ppm (7), 112,48 ppm (3), 161,57 ppm (6), 173,41 ppm (8), 197,79 ppm (2), 201,61 ppm (4)



IR-Daten: [cm⁻¹]

2981 (w), 2878 (w), 2599 (vw), 1717 (s), 1635 (s), 1539 (s), 1415 (s), 1398 (m), 1356 (m), 1277 (m), 1246 (s), 1141 (m), 1028 (w), 968 (m), 934 (m), 804 (m), 735 (w), 626 (m), 583 (w), 565 (w), 538 (w), 431 (m), 343 (w), 298 (m)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₁₀H₁₅NO₄) [%]: C: 56,33; H: 7,09; N: 6,57

gefunden [%]: C: 56,04; H: 7,31; N: 6,35

5.3.9. Synthese von H₂L⁴ (**11**)

In einem Kolben mit Umlauffritte und Rückflusskühler werden unter Schutzgas 3-Formylacetylaceton (5,00 g, 39 mmol) und (L)-Serin (4,50 g, 43 mmol) in 150 ml abs. Ethanol für 3 h unter Rückfluss über 100 g Molsieb 3 Å gekocht. Während der Reaktion lösen sich die Ausgangsstoffe und die Lösung färbt sich orange. Durch langsames Eindampfen des Lösungsmittels fällt das Produkt in Form von weißem Pulver aus. Nach dem Waschen mit zweimal 30 ml Diethylether trocknet man das Produkt im Vakuum. Farblose, transparente Kristalle erhält man durch umkristallisieren aus heißem 2-Propanol.

Ausbeute: 7,80 g (93 % Ausbeute bezogen auf 3-Formylacetylaceton)

Schmelzpunkt: 151 °C (Zersetzung)

Massenspekturm: Molekülionenpeak: 215 g/mol entspricht **11**

197, 182, 170, 151, 136, 126, 116, 110, 100, 94, 85, 70 m/z

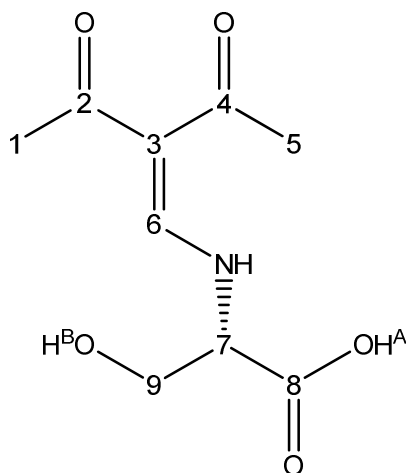
NMR-Daten:

¹H (CD₃OD, 400MHz):

2,25 ppm (3 H, s, 1), 2,39 ppm (3 H, s, 5), 3,94 ppm (2 H, m, 9), 4,33 ppm (1 H, t, [³J = 4,0 Hz], 7), 8,12 ppm (1 H, s, 6)

¹³C (CD₃OD, 100MHz):

25,83 ppm (1), 30,61 ppm (5), 62,71 ppm (9), 63,32 ppm (7), 111,23 ppm (3), 160,79 ppm (6), 170,53 ppm (8), 196,57 ppm (2), 200,14 ppm (4)



IR-Daten: [cm⁻¹]

3335 (m), 2997 (vw), 1709 (s), 1600 (vs), 1564 (s), 1402 (m), 1269 (s), 1245 (m), 1059 (w),
1040 (m), 1024 (w), 981 (w), 941 (w), 803 (m), 631 (w), 586 (m), 430 (w), 350 (m), 299 (m)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₉H₁₃NO₅) [%]: C: 50,23; H: 6,09; N: 6,51

gefunden: C: 48,65; H: 6,48; N: 6,30

5.3.10. Synthese von H₂L⁵ (**12**)

In einem Kolben mit Umlauffritte und Rückflusskühler werden unter Schutzgas 3-Formylacetylaceton (4,40 g, 34 mmol) und (L)-Threonin (4,40 g, 37 mmol) in 200 ml abs. Ethanol für 3 h unter Rückfluss über 100 g Molsieb 3 Å gekocht. Während der Reaktion lösen sich die Ausgangsstoffe und die Lösung färbt sich gelb. Beim Abkondensieren des Lösungsmittels fällt das hellgelbe Produkt aus. Man wäscht mit zweimal 50 ml Diethylether und trocknet das Produkt abschließend im Vakuum. Hellgelbe, transparente Kristalle erhält man durch umkristallisieren aus Methanol.

Ausbeute: 7,77 g (87 % Ausbeute bezogen auf 3-Formylacetylaceton)

Schmelzpunkt: 174 °C (Zersetzung)

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 229 g/mol entspricht **12**

214, 185, 170, 152, 139, 126, 112, 96, 84, 69 m/z

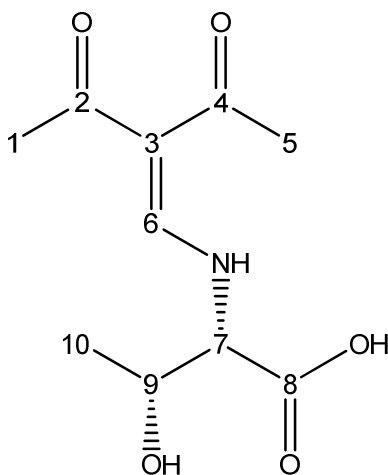
NMR-Daten:

¹H (CD₃OD, 400MHz):

1,21 ppm (3 H, d, [³J = 6,4 Hz], 10), 2,25 ppm (3 H, s, 1), 2,40 ppm (3 H, s, 5),
4,11 ppm (1 H, d, [³J = 3,2 Hz], 7), 4,31 ppm (1 H, dq, [³J = 3,2 Hz], [³J = 6,4 Hz]
9), 8,06 (1 H, s, 6)

^{13}C (CD_3OD , 100MHz):

20,38 ppm (10), 27,04 ppm (1), 31,83 ppm (5), 68,55; 68,78 ppm (7; 9), 112,41 ppm (3), 162,89 ppm (6), 172,61 ppm (8), 197,95 ppm (2), 201,55 ppm (4)



IR-Daten: [cm^{-1}]

3414 (m), 3168 (w), 2990 (w), 2944 (w), 2913 (w), 1731 (s), 1624 (vs), 1545 (s), 1416 (s), 1361 (w), 1339 (w), 1301 (m), 1254 (s), 1215 (s), 1137 (m), 1076 (w), 996 (m), 941 (m), 869 (w), 822 (m), 702 (w), 667 (s), 561 (m), 525 (m), 450 (s), 314 (m), 277 (m), 227 (w)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_5$) [%]: C: 52,40; H: 6,60; N: 6,11

gefunden [%]: C: 49,86; H: 6,81; N: 5,28

5.3.11. Synthese von H₂L⁶ (**13**)

In einem Kolben mit Umlauffritte und Rückflusskühler werden unter Schutzgas 3-Formylacetylaceton (4,50 g, 35 mmol) und (L)-Tyrosin (6,00 g, 33 mmol) in 150 ml abs. Ethanol für 5 h unter Rückfluss über 100 g Molsieb 3 Å gekocht. Während der Reaktion löst sich ein Teil der Ausgangsstoffe und die Lösung färbt sich gelb. Nach dem Abkühlen wird der verbleibende Feststoff ((L)-Tyrosin) abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum Abkondensiert. Das nun vorliegende Öl wird mit zweimal 50 ml Diethylether gewaschen, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Abschließend trocknet man das Produkt im Vakuum. Hellgelbe, transparente Kristalle erhält man durch umkristallisieren aus heißem Methanol.

Ausbeute: 3,36 g (35 % Ausbeute bezogen auf (L)-Tyrosin)

Schmelzpunkt: 217 °C (Zersetzung)

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 291 g/mol entspricht **13**

276, 246, 185, 170, 138, 126, 107, 96, 77 m/z

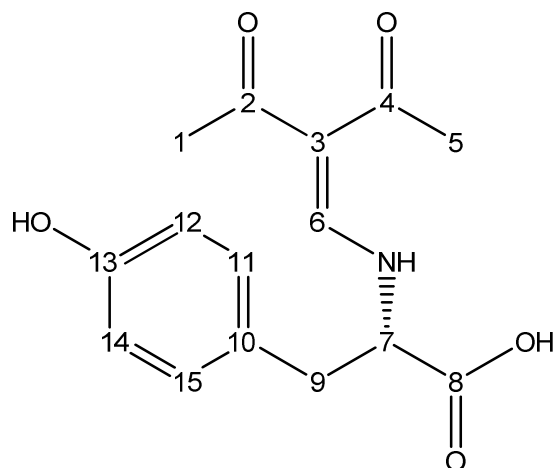
NMR-Daten:

¹H (CD₃OD, 400MHz):

1,94 ppm (3 H, s, 1), 2,34 ppm (3 H, s, 5), 2,89 ppm (1 H, dd, [³J = 9,2 Hz], [²J = 13,8 Hz], 9), 3,25 ppm (1 H, dd, [³J = 4,2 Hz], [²J = 13,8 Hz], 9), 4,40 ppm (1 H, dd, [³J = 9,1 Hz], [³J = 4,3 Hz], 7), 6,71 ppm (2 H, m, 12, 14), 6,99 ppm (2 H, m, 11, 15), 7,54 (1 H, s, 6)

¹³C (CD₃OD, 100MHz):

26,71 ppm (1), 31,76 ppm (5), 40,35 ppm (9), 64,41 ppm (7), 111,89 ppm (3), 116,56 ppm (12, 14), 127,55 ppm (10), 131,96 ppm (11, 15), 157,76 ppm (13), 161,46 ppm (6), 172,94 ppm (8), 197,75 ppm (2), 201,53 ppm (4)



IR-Daten:

3402 (m), 3132 (w), 2990 (w), 2941 (w), 1733 (s), 1628 (vs), 1555 (s), 1432 (s), 1361 (w),
1303 (m), 1248 (s), 1212 (s), 1121 (m), 998 (m), 951 (m), 827 (m), 712 (w), 677 (s), 554 (m),
515 (m), 438 (s), 312 (m), 277 (m), 223 (w)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₁₅H₁₇NO₅) [%]: C: 61,85; H: 5,88; N: 4,81

gefunden [%]: C: 60,50; H: 6,00; N: 4,09

5.3.12. Synthese von H₂L⁷ (**14**)

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden unter Schutzgas 3-Formylacetylaceton (7,20 g, 56 mmol) und (L)-Methionin (5,2 g, 35 mmol) in 100 ml abs. Ethanol für 4 h unter Rückfluss gekocht. Während der Reaktion lösen sich die Ausgangsstoffe und die Lösung färbt sich orange. Nach dem Abkühlen werden das Lösungsmittel und überschüssiges 3-Formylacetylaceton im Vakuum abkondensiert. Der nun vorliegende orangene Feststoff wird mit wenig Diethylether gelöst und das Produkt im Eisfach ausgefällt.

Ausbeute: 7,57 g (84 % Ausbeute bezogen auf (L)-Methionin)

Schmelzpunkt: 79 °C

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 259 g/mol entspricht **14**

244, 198, 185, 170, 152, 138, 126, 108, 61 m/z

5.3.13. Synthese von H₂L⁸ (15)

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden EMae 2 (2,40 g, 13 mmol) und (L)-Alanin (1,1 g, 12 mmol) in 50 ml Methanol für 5 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird die leicht trübe Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Aus dem so erhaltenen gelben Feststoff wird in der Siedehitze mit 75 ml Diethylether das Produkt extrahiert. Weiße transparente Kristalle erhält man durch umkristallisieren aus heißem Toluol bei einer Abkühlrate von 20 K / 24 h.

Ausbeute: 7,57 g (89 % Ausbeute bezogen auf (L)-Alanin)

Schmelzpunkt: 134 °C

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 229 g/mol entspricht 15

214, 184, 170, 156, 138, 120, 96, 68 m/z

NMR-Daten:

¹H (CDCl₃, 500MHz):

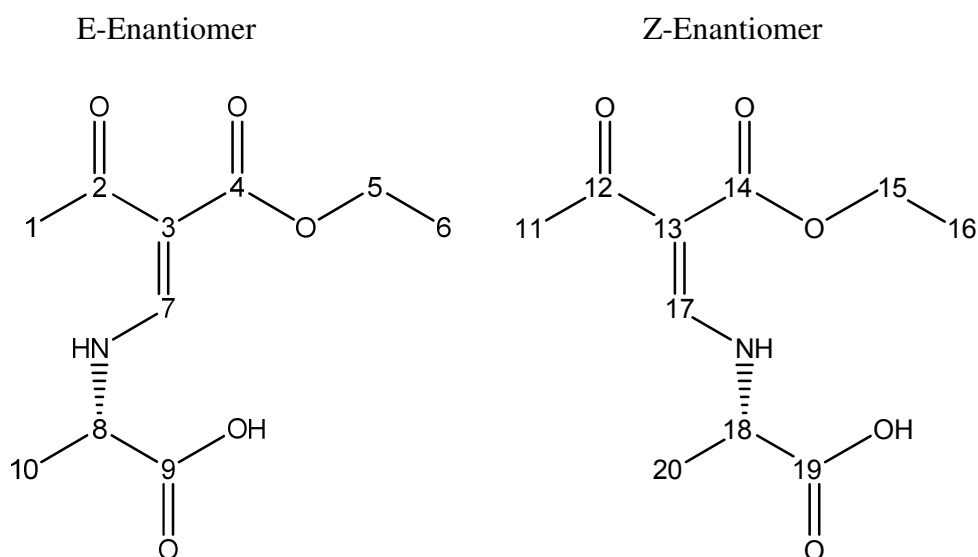
E-Enantiomer: 1,33 ppm (3 H, t, [³J = 7,1 Hz], 6), 1,64 ppm (3 H, d, [³J = 7,2 Hz], 10), 2,51 ppm (3 H, s, 1), 4,18 ppm (1 H, m, 8), 4,24 ppm (2 H, q, [³J = 7,1 Hz], 5), 8,05 ppm (1 H, d, [³J = 13,6 Hz], 7), 9,07 ppm (1 H, br, OH), 11,21 ppm (1 H, dd, [³J = 7,8 Hz], [³J = 13,3 Hz], NH)

Z-Enantiomer: 1,38 ppm (3 H, t, [³J = 7,1 Hz], 16), 1,63 ppm (3 H, d, [³J = 7,3 Hz], 20), 2,48 ppm (3 H, s, 11), 4,24 ppm (1 H, m, 18), 4,30 ppm (2 H, q, [³J = 7,2 Hz], 15), 8,24 ppm (1 H, d, [³J = 14,5 Hz], 17), 9,07 ppm (1 H, br, OH), 9,60 ppm (1 H, dd, [³J = 7,2 Hz], [³J = 13,9 Hz], NH)

¹³C (CDCl₃, 125MHz):

E-Enantiomer: 14,46 ppm (6), 18,89 ppm (10), 30,82 ppm (1), 56,99 ppm (8), 60,03 ppm (5), 101,27 ppm (3), 158,85 ppm (7), 167,46 ppm (4), 173,79 ppm (9), 200,11 ppm (2)

Z-Enantiomer: 14,35 ppm (16), 19,02 ppm (20), 30,69 ppm (11), 56,58 ppm (18), 60,16 ppm (15), 101,57 ppm (13), 159,33 ppm (17), 168,83 ppm (14), 173,92 ppm (19), 197,75 ppm (12)



IR-Daten: [cm⁻¹]

2980 (w), 2942 (w), 2527 (w), 1690 (s), 1642 (s), 1536 (s), 1431 (m), 1400 (w), 1315 (m), 1237 (s), 1200 (m), 1150 (m), 1073 (m), 1056 (s), 979 (w), 809 (s), 574 (m), 492 (m), 413 (m), 374 (m), 332 (m), 285 (m)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₁₀H₁₅NO₅) [%]: C: 52,40; H: 6,60; N: 6,11

gefunden [%]: C: 52,33; H: 6,47; N: 6,03

5.3.14. Synthese von H₂L⁹ (**16**)

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden EMae **2** (2,80 g, 15 mmol) und (L)-Phenylalanin (2,3 g, 14 mmol) in 100 ml *n*-Butanol für 2 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen hellgelben Feststoff. Aus diesem wird in der Siedehitze mit 150 ml Diethylether das weiße Produkt extrahiert. Farblose transparente Kristalle erhält man durch langsames Eindunsten aus Diethylether.

Ausbeute: 4,26 g (94 % Ausbeute bezogen auf (L)-Phenylalanin)

Schmelzpunkt: 144 °C

Massenspektrum: Molekülionenpeak: 305 g/mol entspricht **16**

290, 260, 214, 196, 168, 126, 91 m/z

NMR-Daten:

^1H (CDCl_3 , 400MHz):

E-Enantiomer: 1,15 ppm (3 H, t, [$^3\text{J} = 7,1$ Hz], 6), 2,40 ppm (3 H, s, 1), 3,00 ppm (1 H, dd, [$^3\text{J} = 9,3$ Hz], [$^2\text{J} = 13,9$ Hz], 10), 3,29 ppm (1 H, dd, [$^3\text{J} = 4,3$ Hz], [$^3\text{J} = 13,8$ Hz], 10), 4,00 – 4,09 ppm (2 H, m, 5), 4,10 – 4,29 ppm (1 H, m, 8), 7,08 – 7,28 ppm (5 H, m, C 12 – C 16), 7,50 ppm (1 H, d, [$^3\text{J} = 13,6$ Hz], 7), 11,10 ppm (1 H, dd, [$^3\text{J} = 8,9$ Hz], [$^3\text{J} = 13,5$ Hz], NH)

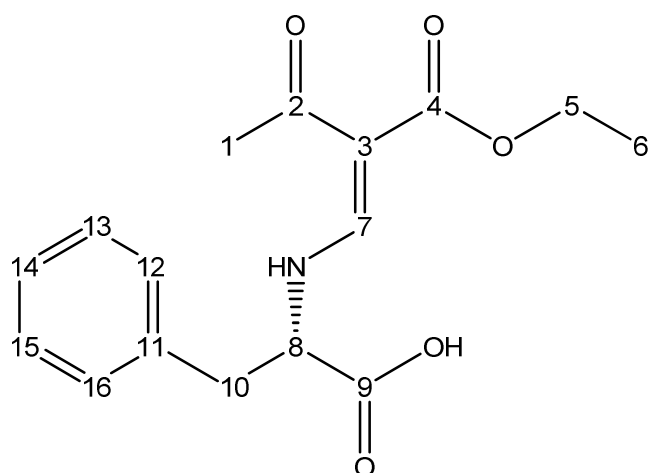
Z-Enantiomer 1,24 ppm (3 H, t, [$^3\text{J} = 7,1$ Hz], 22), 2,34 ppm (3 H, s, 1), 3,04 ppm (1 H, dd, [$^3\text{J} = 8,4$ Hz], [$^2\text{J} = 14,2$ Hz], 26), 3,23 ppm (1 H, dd, [$^3\text{J} = 4,8$ Hz], [$^3\text{J} = 14,1$ Hz], 26), 4,00 – 4,09 ppm (2 H, m, 21), 4,10 – 4,29 ppm (1 H, m, 24), 7,08 – 7,28 ppm (5 H, m, C 28 – C 32), 7,89 ppm (1 H, d, [$^3\text{J} = 14,3$ Hz], 23), 9,35 ppm (1 H, dd, [$^3\text{J} = 8,5$ Hz], [$^3\text{J} = 14,4$ Hz], NH)

^{13}C (CDCl_3 , 100MHz):

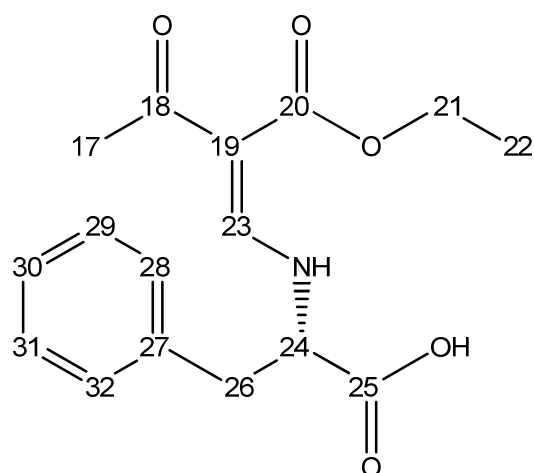
E-Enantiomer: 14,35 ppm (6), 30,72 ppm (1), 39,56 ppm (10), 59,80 ppm (5), 63,57 ppm (8), 100,05 ppm (3), 127,50 (14), 128,90 (12, 16), 129,45 ppm (13, 15), 135,12 ppm (11), 159,23 ppm (7), 167,19 ppm (4), 172,33 ppm (9), 200,10 ppm (2)

Z-Enantiomer: 14,28 ppm (22), 30,59 ppm (17), 39,37 ppm (26), 60,08 ppm (21), 100,01 ppm (19), 127,55 ppm (30), 128,87 ppm (28, 32), 129,34 ppm (29, 31), 159,54 ppm (23), 168,47 ppm (20), 172,41 ppm (25)

E-Enantiomer



Z-Enantiomer

**IR-Daten:** [cm⁻¹]

3030 (vw), 2979 (w), 2935 (w), 2873 (vw), 1727 (m), 1700 (s), 1637 (vs), 1580 (w),
1535 (m), 1429 (w), 1260 (m), 1242 (w), 1194 (s), 1094 (w), 1061 (s), 793 (m), 740 (m),
701 (s), 575 (w), 539 (w), 483 (m), 354 (w), 284 (m)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₁₆H₁₉NO₅) [%]: C: 62,94; H: 6,27; N: 4,59

gefunden [%]: C: 62,91; H: 6,21; N: 4,59

5.3.15. Synthese von H₂L¹⁰ (**17**)

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden EMae 2 (2,0 g, 56 mmol) und (L)-Methionin (1,5 g, 10 mmol) in 100 ml n-Butanol für 3 h unter Rückfluss gekocht. Während der Reaktion lösen sich die Ausgangsstoffe und die Lösung färbt sich gelb. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das Produkt mit Diethylether extrahiert. In der Kälte fällt das hellgelbe Produkt aus. Kristalle des Produktes konnten aus heißem Toluol kristallisiert werden.

Ausbeute: 2,66 g (92 % Ausbeute bezogen auf (L)-Methionin)

Schmelzpunkt: 73 °C

5.3.16. Synthese von H₂L¹¹ (18)

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden EMae 2 (3,00 g, 16 mmol) und (L)-Histidin (2,0 g, 13 mmol) in 100 ml *n*-Butanol für 5 h unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Lösung gelb färbt. Beim Abkondensieren des Lösungsmittels fällt das weiße Produkt aus.

Ausbeute: 2,78 g (74 % Ausbeute bezogen auf (L)-Histidin)

Schmelzpunkt: 188 °C (Zersetzung)

Massenspektrum: 280, 251, 233, 205, 189, 168, 134, 120, 96, 82 m/z

NMR-Daten:

¹H (CD₃OD, 400MHz):

E-Enantiomer: 1,27 ppm (3 H, t, [³J = 7,1 Hz], 6), 2,38 ppm (3 H, s, 1), 3,18 – 3,34 ppm (2 H, m, 10), 4,13 ppm (2 H, q, [³J = 7,1 Hz], 5), 4,27 ppm (1 H, dd, [³J = 5,2 Hz], [³J = 7,0 Hz], 8), 7,21 ppm (1 H, s, 13), 7,89 ppm (1 H, s, 12), 8,51 ppm (1 H, s, 7)

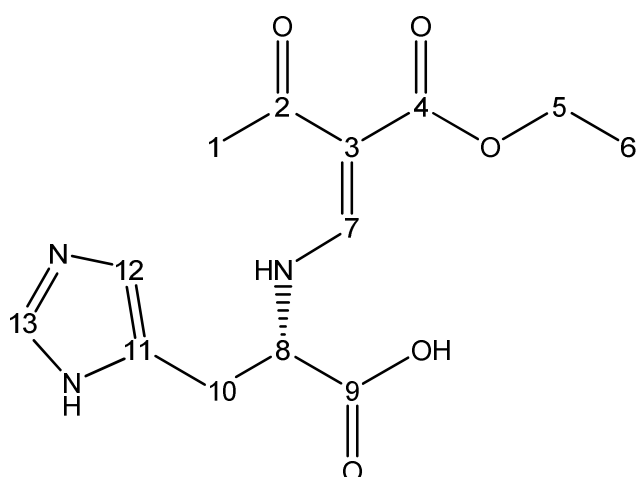
Z-Enantiomer: 1,32 ppm (3 H, t, [³J = 7,1 Hz], 19), 2,35 ppm (3 H, s, 1), 3,18 – 3,34 ppm (2 H, m, 23), 4,22 – 4,26 ppm (2 H, m, 18), 4,22 ppm (1 H, m, 21), 7,23 ppm (1 H, s, C 26), 7,87 ppm (1 H, s, 25), 8,55 ppm (1 H, s, 20)

¹³C (CD₃OD, 100MHz):

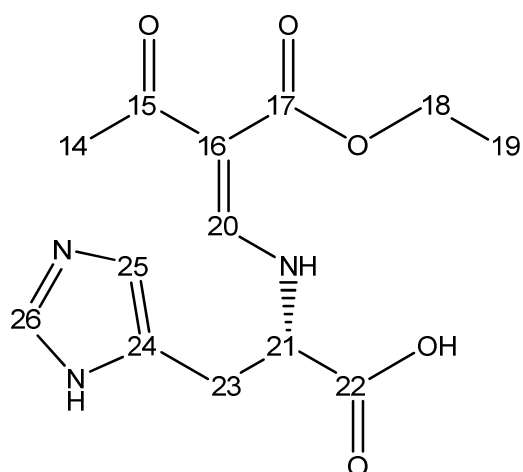
E-Enantiomer: 13,35 ppm (6), 29,23 ppm (1), 29,75 ppm (10), 58,27 ppm (5), 62,59 ppm (8), 99,92 ppm (3), 117,29 ppm (12), 130,26 ppm (11), 133,95 ppm (13), 158, 61 ppm (7), 167,57 ppm (4), 172,92 ppm (9), 198,95 ppm (2)

Z-Enantiomer: 14,32 ppm (19), 59,44 ppm (18), 62,11 ppm (21), 157,97 ppm (20), 196,73 ppm (15)

E-Enantiomer



Z-Enantiomer

**IR-Daten:** [cm⁻¹]

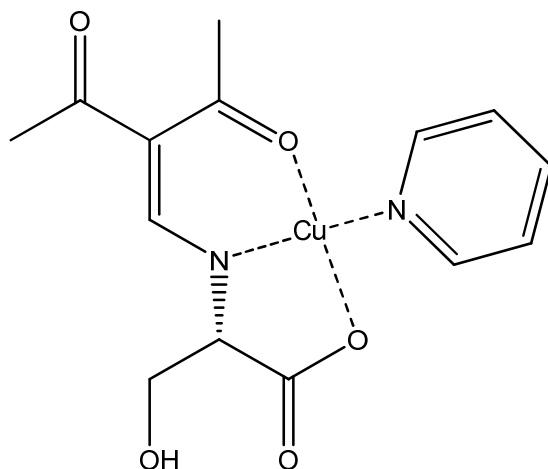
3142 (w), 2981 (vw), 2916 (vw), 1694 (s), 1634 (vs), 1555 (s), 1408 (s), 1357 (s), 1284 (m),
1240 (m), 1197 (m), 1166 (w), 1061 (s), 768 (m), 664 (m), 631 (m), 567 (s), 509 (w), 446 (w),
385 (w), 332 (w), 256 (m)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₁₃H₁₇N₃O₅) [%]: C: 52,88; H: 5,80; N: 14,23

gefunden [%]: C: 52,80; H: 5,80; N: 14,22

5.3.17. Synthese von [L⁴PyCu] (**19**)



In einem Kolben werden Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0,20 g, 1 mmol) in 20 ml Methanol gelöst. Bei der Zugabe von H₂L⁴ **11** (0,21 g, 1 mmol) in 10 ml Methanol färbt sich die Lösung tiefblau. Nach einstündigem Rühren versetzt man die Lösung mit Pyridin im Überschuss und überschichtet mit 60 ml Diethylether. Verbindung **19** fällt über Nacht in Form von tiefblauen Nadeln aus.

Ausbeute: 0,31 g (89 % Ausbeute bezogen auf Kupfer(II)-acetat-monohydrat)

Schmelzpunkt: 191 °C (Zersetzung)

IR-Daten: [cm⁻¹]

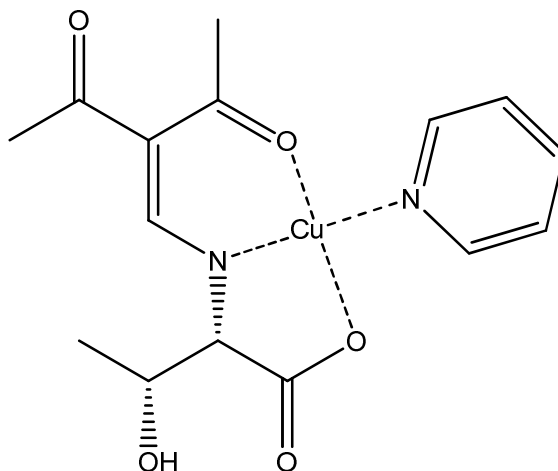
3404 (w), 3059 (vw), 2989 (vw), 2916 (vw), 1590 (vs), 1451 (m), 1421 (s), 1401 (m), 1347 (w), 1275 (m), 1218 (w), 1159 (w), 1116 (m), 985 (m), 946 (m), 909 (w), 879 (vw), 824 (w), 762 (w), 696 (m), 600 (s), 498 (m), 421 (w), 373 (m), 338 (m), 275 (w), 246 (w)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₁₄H₁₆CuN₂O₅) [%]: C: 47,26; H: 4,53; N: 7,87

gefunden [%]: C: 46,21; H: 4,72; N: 8,01

5.3.18. Synthese von [L⁵PyCu] (**20**)



In einem Kolben werden Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0,20 g, 1 mmol) in 10 ml Ethanol gelöst. Bei der Zugabe von H₂L⁵ **12** (0,23 g, 1 mmol) in 10 ml Ethanol färbt sich die Lösung tiefblau. Nach einstündigem Rühren gibt man Pyridin (0,16 ml, 2 mmol) zu, wobei die Lösung nochmals nachdunkelt und engt auf ca. 5 ml ein. Verbindung **20** fällt beim Überschichten mit 20 ml Diethylether in Form von tiefblauen Kristallen aus.

Ausbeute: 0,30 g (83 % Ausbeute bezogen auf Kupfer(II)-acetat-monohydrat)

Schmelzpunkt: 195 °C (Zersetzung)

IR-Daten: [cm⁻¹]

3355 (m), 2963 (w), 2914 (w), 1612 (vs), 1416 (s), 1276 (m), 1183 (m), 1100 (w), 1075 (m), 1046 (m), 995 (m), 945 (m), 857 (w), 791 (w), 768 (w), 698 (m), 626 (s), 505 (m), 455 (m), 427 (m), 374 (m), 337 (m), 250 (m)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₁₅H₁₈CuN₂O₅) [%]: C: 48,71; H: 4,91; N: 7,57

gefunden [%]: C: 47,05; H: 4,92; N: 7,32

5.3.19. Synthese von [L¹⁴PyPd] (**21**)

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden H₂L¹⁴ **24** (0,20 g, 1,0 mmol) und Palladium(II)-acetat (0,22 g, 1,0 mmol) in 70 ml Toluol für 30 min unter Rückfluss gekocht. Die Lösung färbt sich hellgelb. Anschließend destilliert man bei Normaldruck 50 ml ab und filtriert das entstandene Palladiumpulver ab. Um den Pyridinkomplex zu erhalten, gibt man 0,2 ml Pyridin zu, welches die Reaktionslösung heller färbt und fällen das Produkt im Eisfach. Gelbe, transparente Kristalle erhält man durch umkristallisieren aus heißem Toluol.

Ausbeute: 0,27 g (71 % Ausbeute bezogen auf Palladium(II)acetat)

Schmelzpunkt: 154 °C Zers.

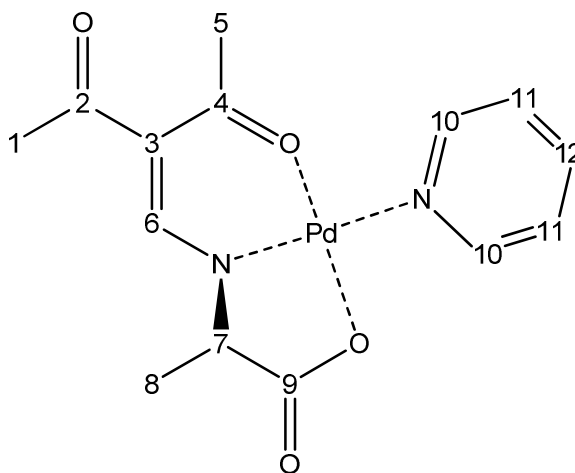
NMR-Daten:

¹H (CDCl₃, 400MHz):

1,65 ppm (3 H, d, [³J = 7,0 Hz], 8), 2,35 ppm (3 H, s, 1), 2,51 ppm (3 H, s, 5),
4,40 ppm (1 H, q, [³J = 7,2 Hz], 7), 7,44 ppm (2 H, m, 11), 7,53 ppm (1 H, s, 6),
7,90 ppm (1 H, m, 12), 8,62 ppm (2 H, m, 10)

¹³C (CDCl₃, 100MHz):

22,01 ppm (8), 28,75 ppm (5), 29,71 ppm (1), 68,23 ppm (7), 114,25 ppm (3),
125,13 ppm (11), 139,13 ppm (12), 149,03 ppm (10), 154,39 ppm (6), 182,50
ppm (9), 186,30 ppm (4), 195,75 ppm (2)



IR-Daten: [cm⁻¹]

2994 (w), 2982 (vw), 1662 (w), 1596 (s), 1559 (vs), 1466 (m), 1404 (m), 1381 (m), 1356 (m), 1263 (s), 1124 (m), 1041 (w), 996 (w), 951 (vw), 931 (m), 883 (w), 788 (w), 700 (w), 662 (m), 632 (m), 608 (m) 572 (m), 402 (s), 269 (vw)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₁₄H₁₆N₂O₄Pd) [%]: C: 43,94; H: 4,21; N: 7,32

gefunden [%]: C: 42,79; H: 4,70; N: 7,01

5.3.20. Synthese von [L¹⁵PyPd] (**22**)

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden H₂L¹⁵ **25** (0,27 g, 1,0 mmol) und Palladium(II)-acetat (0,22 g, 1,0 mmol) in 70 ml Toluol für 30 min unter Rückfluss gekocht. Die Lösung färbt sich hellgelb. Anschließend destilliert man bei Normaldruck 50 ml ab und filtriert das entstandene Palladiumpulver ab. Um den Pyridinkomplex zu erhalten, gibt man 0,2 ml Pyridin zu, welches die Reaktionslösung heller färbt. Das Produkt fällt in Form von gelben, transparenten Kristallen aus.

Ausbeute: 0,33 g (73 % Ausbeute bezogen auf Palladium(II)acetat)

Schmelzpunkt: 169 °C (Zersetzung)

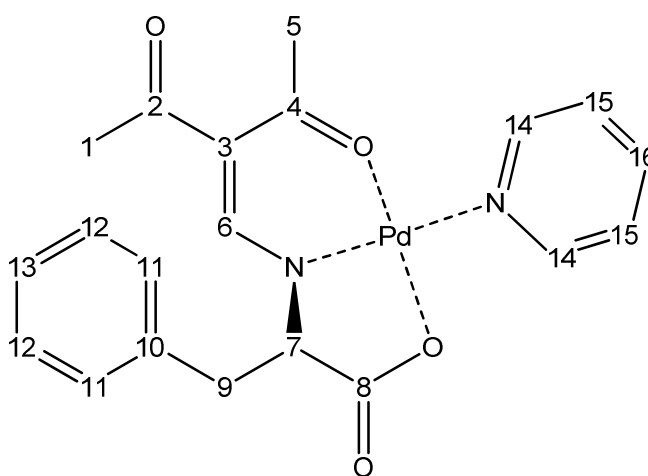
NMR-Daten:

¹H (CDCl₃, 500MHz):

1,66 ppm (3 H, s, 1), 2,48 ppm (3 H, s, 5), 3,14 ppm (1 H, dd, [²J = 13,8 Hz], [³J = 10,7 Hz], 9^{s-trans}), 3,58 ppm (1 H, dd, [²J = 13,8 Hz], [³J = 2,9 Hz], 9^{s-cis}), 4,42 ppm (1 H, dd, [³J_{s-trans} = 10,8 Hz], [³J_{s-cis} = 2,9 Hz], 7), 6,56 ppm (1 H, s, 6), 7,23 ppm (2 H, m, 15), 7,26 ppm (1 H, m, 13), 7,34 ppm (2 H, m, 11), 7,46 ppm (2 H, m, 12), 7,93 ppm (1 H, m, 16), 8,62 ppm (2 H, m, 14)

^{13}C (CDCl_3 , 125MHz):

28,63 ppm (1), 28,82 ppm (5), 42,79 ppm (9), 75,17 ppm (7), 112,89 ppm (3),
125,12 ppm (15), 127,34 ppm (13), 129,07 ppm (12), 130,15 ppm (11), 137,02
ppm (10), 139,14 ppm (16), 148,96 ppm (14), 155,10 ppm (6), 181,52 ppm (8),
186,74 ppm (4), 195,71 ppm (2)



IR-Daten: [cm^{-1}]

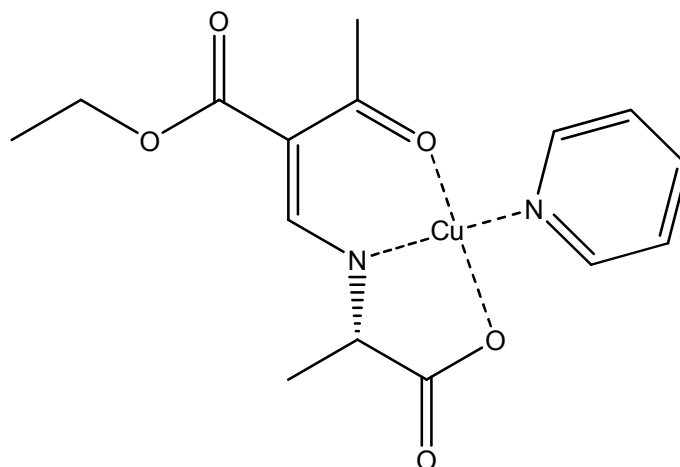
3116 (vw), 3032 (vw), 3008 (vw), 2929 (w), 1634 (s), 1592 (vs), 1457 (m), 1403 (s), 1382 (s),
1358 (m), 1325 (m), 1318 (m), 1273 (m), 1225 (w), 1183 (w), 1104 (m), 1004 (m), 964 (w),
941 (m), 838 (w), 766 (m), 751 (m), 698 (s), 636 (m), 599 (m), 554 (m), 499 (m), 461 (w),
405 (w), 370 (w), 239 (vw), 223 (vw)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$) [%]: C: 52,36; H: 4,39; N: 6,11

gefunden [%]: C: 51,22; H: 4,25; N: 5,86

5.3.21. Synthese von [L⁸PyCu] (**23**)



In einem Kolben werden Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0,20 g, 1 mmol) in 20 ml Ethanol gelöst. Bei der Zugabe von H₂L⁸ **15** (0,23 g, 1 mmol) in 10 ml Ethanol färbt sich die Lösung blau. Nach einstündigem Rühren versetzt man die Lösung mit Pyridin im Überschuss, woraufhin sich die Lösung tiefblau färbt. Beim Eindunsten fällt Verbindung **23** als blaues Pulver aus. Kristalle erhält man durch umkristallisieren aus heißem Wasser.

Ausbeute: 0,26 g (72 % Ausbeute bezogen auf Kupfer(II)-acetat-monohydrat)

Schmelzpunkt: 188 °C (Zersetzung)

IR-Daten: [cm⁻¹]

3076 (vw), 3056 (vw), 3036 (vw), 2980 (w), 2874 (vw), 1689 (m), 1627 (vs), 1599 (s), 1433 (m), 1402 (s), 1297 (s), 1260 (m), 1227 (m), 1182 (m), 1127 (s), 1080 (s), 1060 (m), 1044 (m), 989 (w), 765 (s), 696 (s), 645 (w), 612 (m), 590 (m), 529 (m), 449 (m), 424 (m), 386 (m), 372 (w), 335 (m), 312 (vw), 236 (m)

Elementaranalyse:

Zusammensetzung berechnet (C₁₅H₁₈CuN₂O₅) [%]: C: 48,71; H: 4,91; N: 7,57

gefunden [%]: C: 48,58; H: 4,75; N: 7,49

6. Kristallographischer Anhang

Die Kristallstrukturen wurden mit den Programmen X-STEP32¹¹⁵ und SHELX97¹¹⁶ bzw. SIR97¹¹⁷ durch die Nutzung direkter und indirekter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Die Abbildungen der Molekülstrukturen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe des Programmes Diamond¹¹⁸ in der Version 3.2i erstellt.

6.1. EMaee 2

IUPAC-Name	2-(Ethoxymethylen)-3-oxo-butansäureethylester	
Identifikationsnummer	i2t0629	
Summenformel	C ₈ H ₁₄ O ₄	
Molare Masse [g/mol]	172.18	
Messtemperatur [K]	200	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]	8.960(2); 6.8554(12); 17.105(5)
	α; β; γ; [°]	90; 102.60(2); 90
	V [Å ³]	1025.3(5)
Formeleinheiten	4	
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.115	
Kristallgröße [mm]	0.500 x 0.288 x 0.212	
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.090	
Messbereich 2θ [°]	2.86 – 25.00	
Gemessene Reflexe	9142	
Unabhängige Reflexe	5691	
Unabhängige Reflexe F _O > 4σ(F _O)	2369	
	[105]	

Anzahl der verfeinerten Parameter	176
Maximale Restelektronendichte [$e^- / \text{\AA}^3$]	0.141; -0.164
R_{int}	0.0300
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0542 / 0.1341
R_1 / wR_2 (alle Daten)	0.0790 / 0.1439

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	1493(4)	3210(1)	-3161(2)	59(1)
C(2)	1996(3)	3448(1)	-1910(1)	44(1)
C(3)	3974(3)	3165(1)	-1139(1)	37(1)
C(4)	5663(3)	2642(1)	-1514(1)	43(1)
C(5)	7522(4)	2340(1)	-618(2)	58(1)
C(6)	4299(3)	3406(1)	20(1)	37(1)
C(7)	3445(3)	4130(1)	1716(1)	40(1)
C(8)	1255(4)	3983(1)	2449(2)	60(1)
C(9)	1705(4)	4242(1)	3707(2)	65(1)
C(10)	2241(3)	4990(1)	3718(1)	50(1)
C(11)	4372(4)	5161(1)	2965(2)	64(1)
C(12)	3993(3)	4881(1)	1712(1)	52(1)
N(1)	3002(2)	3882(1)	505(1)	42(1)
O(1)	626(2)	3897(1)	-1547(1)	60(1)
O(2)	5664(2)	2429(1)	-2536(1)	63(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.502(2)	C(4)-C(5)	1.511(2)	C(9)-C(10)	1.508(2)
C(2)-O(1)	1.241(2)	C(6)-N(1)	1.311(2)	C(10)-C(11)	1.507(2)
C(2)-C(3)	1.455(2)	C(7)-N(1)	1.463(2)	C(11)-C(12)	1.525(2)
C(3)-C(6)	1.397(2)	C(7)-C(8)	1.510(2)	N(1)-H(8)	0.92(2)
C(3)-C(4)	1.458(2)	C(7)-C(12)	1.516(2)		
C(4)-O(2)	1.230(2)	C(8)-C(9)	1.520(3)		

Bindungswinkel			
O(1)-C(2)-C(3)	120.6(1)	C(8)-C(7)-C(12)	110.5(1)
O(1)-C(2)-C(1)	117.1(1)	C(7)-C(8)-C(9)	111.0(1)
C(3)-C(2)-C(1)	122.3(1)	C(10)-C(9)-C(8)	111.1(1)
C(6)-C(3)-C(2)	118.8(1)	C(11)-C(10)-C(9)	111.6(1)
C(6)-C(3)-C(4)	117.8(1)	C(10)-C(11)-C(12)	112.0(1)
C(2)-C(3)-C(4)	123.4(1)	C(7)-C(12)-C(11)	111.7(1)
O(2)-C(4)-C(3)	123.3(1)	C(6)-N(1)-C(7)	124.6(1)
O(2)-C(4)-C(5)	117.4(1)	C(6)-N(1)-H(8)	114(1)
C(3)-C(4)-C(5)	119.3(1)	C(7)-N(1)-H(8)	122(1)
N(1)-C(6)-C(3)	126.5(1)	C(8)-C(7)-C(12)	110.5(1)
N(1)-C(7)-C(8)	110.8(1)	C(7)-C(8)-C(9)	111.0(2)
N(1)-C(7)-C(12)	110.4(1)		

6.2. (Facac)₂Zn(II) (3)

IUPAC-Name	Bis(ethyl-2-formyl-3-hydroxybut-2-enolat)-bis-aqua-Zink(II)
Identifikationsnummer	ipds3849
Summenformel	C ₁₂ H ₁₂ O ₆ Zn
Molare Masse [g/mol]	317.59
Messtemperatur [K]	220
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	7.457(5); 7.521(3); 14.243(6)(5)
	α ; β ; γ ; [°]
	95.51(5); 97.04(7); 109.95(7)
	V [Å ³]
	737.0(6)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.431
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	1.683
Messbereich 2 Θ [°]	2.91 – 24.00
Gemessene Reflexe	3081
Unabhängige Reflexe	2057
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4 σ (F ₀)	1184
Anzahl der verfeinerten Parameter	217
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.932; -0.727
R _{int}	0.0571
R ₁ / wR ₂ (I > 2 σ (I))	0.0577 / 0.1600
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0997 / 0.1838

Lageparameter ($\times 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	1493(4)	3210(1)	-3161(2)	59(1)
C(2)	1996(3)	3448(1)	-1910(1)	44(1)
C(3)	3974(3)	3165(1)	-1139(1)	37(1)
C(4)	5663(3)	2642(1)	-1514(1)	43(1)
C(5)	7522(4)	2340(1)	-618(2)	58(1)
C(6)	4299(3)	3406(1)	20(1)	37(1)
C(7)	3445(3)	4130(1)	1716(1)	40(1)
C(8)	1255(4)	3983(1)	2449(2)	60(1)
C(9)	1705(4)	4242(1)	3707(2)	65(1)
C(10)	2241(3)	4990(1)	3718(1)	50(1)
C(11)	4372(4)	5161(1)	2965(2)	64(1)
C(12)	3993(3)	4881(1)	1712(1)	52(1)
N(1)	3002(2)	3882(1)	505(1)	42(1)
O(1)	626(2)	3897(1)	-1547(1)	60(1)
O(2)	5664(2)	2429(1)	-2536(1)	63(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.502(2)	C(4)-C(5)	1.511(2)	C(9)-C(10)	1.508(2)
C(2)-O(1)	1.241(2)	C(6)-N(1)	1.311(2)	C(10)-C(11)	1.507(2)
C(2)-C(3)	1.455(2)	C(7)-N(1)	1.463(2)	C(11)-C(12)	1.525(2)
C(3)-C(6)	1.397(2)	C(7)-C(8)	1.510(2)	N(1)-H(8)	0.92(2)
C(3)-C(4)	1.458(2)	C(7)-C(12)	1.516(2)		
C(4)-O(2)	1.230(2)	C(8)-C(9)	1.520(3)		

Bindungswinkel			
O(1)-C(2)-C(3)	120.6(1)	C(8)-C(7)-C(12)	110.5(1)
O(1)-C(2)-C(1)	117.1(1)	C(7)-C(8)-C(9)	111.0(2)
C(3)-C(2)-C(1)	122.3(1)	C(10)-C(9)-C(8)	111.1(1)
C(6)-C(3)-C(2)	118.8(1)	C(11)-C(10)-C(9)	111.6(1)
C(6)-C(3)-C(4)	117.8(1)	C(10)-C(11)-C(12)	112.0(1)
C(2)-C(3)-C(4)	123.4(1)	C(7)-C(12)-C(11)	111.7(1)
O(2)-C(4)-C(3)	123.2(1)	C(6)-N(1)-C(7)	124.6(1)
O(2)-C(4)-C(5)	117.4(1)	C(6)-N(1)-H(8)	114(1)
C(3)-C(4)-C(5)	119.3(1)	C(7)-N(1)-H(8)	122(1)
N(1)-C(6)-C(3)	126.4(1)	C(8)-C(7)-C(12)	110.5(1)
N(1)-C(7)-C(8)	110.8(1)	C(7)-C(8)-C(9)	111.0(2)
N(1)-C(7)-C(12)	110.4(1)		

6.3. [(Face)₂(H₂O)Cu(II)] 5

IUPAC-Name	Bis(ethyl-2-formyl-3-hydroxybut-2-enolat)-aqua-Kupfer(II)
Identifikationsnummer	i2t0582
Summenformel	C ₁₄ H ₂₀ Cu ₁ O ₉
Molare Masse [g/mol]	395.84
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	7.6767(9); 7.8835(9); 15.3303(16)
	α ; β ; γ ; [°]
	90.182(9); 101.064(9); 111.600(9)
	V [Å ³]
	843.8 (2)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.558
Kristallgröße [mm]	0.460 x 0.200 x 0.130
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	1.338
Theta-Bereich [°]	2.72 – 25.99
Gemessene Reflexe	4952
Unabhängige Reflexe	3045
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4 σ (F ₀)	2467
Anzahl der verfeinerten Parameter	226
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	0.581; -0.693
R _{int}	0.0327
R ₁ / wR ₂ (I > 2 σ (I))	0.0441 / 0.1145
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0551 / 0.1186

[110]

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	6820(5)	4792(5)	6470(3)	51(1)
C(2)	7988(5)	4002(4)	6047(3)	36(1)
C(3)	9907(5)	4202(4)	6470(3)	35(1)
C(4)	10758(5)	5046(4)	7390(3)	40(1)
C(5)	13516(7)	5960(6)	8554(3)	56(1)
C(6)	15628(7)	6401(6)	8663(4)	64(1)
C(7)	11047(5)	3625(4)	6017(3)	35(1)
C(8)	9647(6)	-35(5)	2345(3)	48(1)
C(9)	8323(5)	338(4)	2858(3)	35(1)
C(10)	6317(5)	-166(4)	2511(3)	36(1)
C(11)	5427(6)	-1105(5)	1610(3)	46(1)
C(12)	2567(9)	-2317(10)	496(4)	100(2)
C(13)	819(8)	-2089(9)	268(4)	85(2)
C(14)	5133(5)	288(5)	2975(3)	39(1)
O(1)	7172(3)	3170(3)	5290(2)	38(1)
O(2)	12612(4)	5250(4)	7646(2)	50(1)
O(3)	9943(5)	5504(5)	7887(2)	64(1)
O(4)	10605(3)	2832(3)	5237(2)	36(1)
O(5)	9128(3)	1135(3)	3620(2)	39(1)
O(6)	3567(5)	-1420(5)	1384(2)	70(1)
O(7)	6232(5)	-1535(5)	1096(2)	78(1)
O(8)	5597(3)	1177(4)	3740(2)	41(1)
O(9)	7247(4)	-717(4)	5172(2)	56(1)
Cu(1)	8066(1)	1894(1)	4518(1)	32(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.498(4)	C(7)-O(4)	1.273(4)	C(12)-O(6)	1.461(5)
C(2)-O(1)	1.258(4)	C(8)-C(9)	1.505(4)	C(14)-O(8)	1.281(4)
C(2)-C(3)	1.441(5)	C(9)-O(5)	1.254(5)	O(1)-Cu(1)	1.922(2)
C(3)-C(7)	1.407(5)	C(9)-C(10)	1.431(5)	O(4)-Cu(1)	1.916(2)
C(3)-C(4)	1.476(5)	C(10)-C(14)	1.395(5)	O(5)-Cu(1)	1.924(2)
C(4)-O(3)	1.204(5)	C(10)-C(11)	1.477(5)	O(8)-Cu(1)	1.917(2)
C(4)-O(2)	1.350(5)	C(11)-O(7)	1.206(5)	O(9)-Cu(1)	2.223(3)
C(5)-O(2)	1.438(5)	C(11)-O(6)	1.330(5)	O(9)-H(19)	0.79(4)
C(5)-C(6)	1.503(6)	C(12)-C(13)	1.398(8)	O(9)-H(20)	0.88(2)

Bindungswinkel			
O(1)-C(2)-C(3)	122.7(3)	O(8)-C(14)-C(10)	128.1(3)
O(1)-C(2)-C(1)	114.8(3)	C(2)-O(1)-Cu(1)	129.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	122.5(3)	C(4)-O(2)-C(5)	116.2(3)
C(7)-C(3)-C(2)	121.2(3)	C(7)-O(4)-Cu(1)	124.4(2)
C(7)-C(3)-C(4)	117.6(3)	C(9)-O(5)-Cu(1)	129.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)	121.2(3)	C(11)-O(6)-C(12)	116.7(4)
O(3)-C(4)-O(2)	121.4(4)	C(14)-O(8)-Cu(1)	124.6(2)
O(3)-C(4)-C(3)	125.9(4)	Cu(1)-O(9)-H(19)	120(3)
O(2)-C(4)-C(3)	112.7(3)	Cu(1)-O(9)-H(20)	130(4)
O(2)-C(5)-C(6)	108.2(4)	H(19)-O(9)-H(20)	110(5)
O(4)-C(7)-C(3)	128.5(3)	O(4)-Cu(1)-O(8)	174.3(1)
O(5)-C(9)-C(10)	122.6(3)	O(4)-Cu(1)-O(1)	92.0(1)
O(5)-C(9)-C(8)	114.3(3)	O(8)-Cu(1)-O(1)	87.5(1)
C(10)-C(9)-C(8)	123.2(3)	O(4)-Cu(1)-O(5)	87.1(1)
C(14)-C(10)-C(9)	122.3(3)	O(8)-Cu(1)-O(5)	92.1(1)
C(14)-C(10)-C(11)	116.8(3)	O(1)-Cu(1)-O(5)	167.0(1)
C(9)-C(10)-C(11)	120.8(3)	O(4)-Cu(1)-O(9)	93.1(1)
O(7)-C(11)-O(6)	120.9(4)	O(8)-Cu(1)-O(9)	92.6(1)
O(7)-C(11)-C(10)	126.4(4)	O(1)-Cu(1)-O(9)	96.2(1)
O(6)-C(11)-C(10)	112.7(3)	O(5)-Cu(1)-O(9)	96.9(1)
C(13)-C(12)-O(6)	109.4(4)		

6.4. [(Face)₂(4-Picolin)₂Co(II)] 6

IUPAC-Bezeichnung	Bis(Ethyl-2-formyl-3-hydroxybut-2-enolat)-bis-4-Picolin-Kobalt(II)
Identifikationsnummer	ipds3999
Summenformel	C ₂₆ H ₃₂ CoN ₂ O ₈
Molare Masse [g/mol]	559.47
Messtemperatur [K]	220
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	11.753(3); 10.615(4); 22.176(5)
	α; β; γ; [°]
	90; 92.94(3); 90
	V [Å ³]
	2763.1(13)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.345
Kristallgröße [mm]	0.380 x 0.304 x 0.224
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.670
Theta-Bereich [°]	2.13 – 26.05
Gemessene Reflexe	19198
Unabhängige Reflexe	5399
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)	3908
Anzahl der verfeinerten Parameter	340
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	0.543; -0.411
R _{int}	0.0616
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0420 / 0.0986
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0662 / 0.1065

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	9632(2)	1760(3)	1192(1)	50(1)
C(2)	8552(2)	1408(2)	1481(1)	32(1)
C(3)	7475(2)	1423(3)	1145(1)	38(1)
C(4)	6449(2)	1124(2)	1406(1)	36(1)
C(5)	7418(3)	1788(4)	504(2)	73(1)
C(6)	6186(5)	2232(7)	-359(2)	122(2)
C(7)	5083(5)	1880(6)	-574(2)	134(2)
C(8)	5319(3)	-812(3)	4012(2)	57(1)
C(9)	6408(2)	-451(2)	3733(1)	37(1)
C(10)	7487(2)	-575(2)	4053(1)	38(1)
C(11)	8526(2)	-263(2)	3802(1)	34(1)
C(12)	7561(3)	-1041(3)	4680(1)	56(1)
C(13)	8798(6)	-2079(5)	5424(2)	115(2)
C(14)	8843(7)	-3325(5)	5478(2)	146(3)
C(15)	8710(2)	-2011(2)	2334(1)	37(1)
C(16)	8870(2)	-3231(3)	2148(1)	41(1)
C(17)	7964(2)	-3917(2)	1896(1)	39(1)
C(18)	6920(3)	-3311(3)	1857(2)	51(1)
C(19)	6831(2)	-2086(3)	2056(1)	46(1)
C(20)	8107(3)	-5248(3)	1680(2)	55(1)
C(21)	6386(2)	3123(3)	2788(1)	42(1)
C(22)	6247(2)	4347(3)	2978(2)	48(1)
C(23)	7085(2)	4923(3)	3339(1)	45(1)
C(24)	8045(3)	4210(3)	3490(2)	53(1)
C(25)	8126(2)	2997(3)	3281(1)	45(1)
C(26)	6953(3)	6251(3)	3565(2)	66(1)
N(1)	7703(2)	-1418(2)	2295(1)	34(1)
N(2)	7319(2)	2431(2)	2935(1)	35(1)
O(1)	6282(1)	810(2)	1942(1)	36(1)
O(2)	8655(1)	1102(2)	2026(1)	35(1)
O(3)	8181(3)	1988(7)	202(2)	203(3)
O(4)	6366(2)	1821(3)	263(1)	74(1)
O(5)	8699(1)	162(2)	3287(1)	34(1)
O(6)	6295(1)	-70(2)	3194(1)	38(1)
O(7)	6852(3)	-923(3)	5049(1)	87(1)
O(8)	8560(3)	-1634(2)	4810(1)	78(1)
Co(1)	7491(1)	503(1)	2616(1)	28(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.498(4)	C(10)-C(12)	1.474(4)	C(21)-C(22)	1.378(4)
C(2)-O(2)	1.251(3)	C(11)-O(5)	1.255(3)	C(22)-C(23)	1.379(4)
C(2)-C(3)	1.434(4)	C(12)-O(7)	1.203(4)	C(23)-C(24)	1.386(4)
C(3)-C(4)	1.401(4)	C(12)-O(8)	1.349(4)	C(23)-C(26)	1.506(4)

C(3)-C(5)	1.472(4)	C(13)-C(14)	1.329(6)	C(24)-C(25)	1.374(4)
C(4)-O(1)	1.259(3)	C(13)-O(8)	1.455(4)	C(25)-N(2)	1.332(3)
C(5)-O(3)	1.167(4)	C(15)-N(1)	1.339(3)	N(1)-Co(1)	2.178(2)
C(5)-O(4)	1.323(4)	C(15)-C(16)	1.375(4)	N(2)-Co(1)	2.178(2)
C(6)-C(7)	1.409(8)	C(16)-C(17)	1.385(4)	O(1)-Co(1)	2.034(2)
C(6)-O(4)	1.451(4)	C(17)-C(18)	1.384(4)	O(2)-Co(1)	2.043(2)
C(8)-C(9)	1.499(4)	C(17)-C(20)	1.505(4)	O(5)-Co(1)	2.035(2)
C(9)-O(6)	1.264(3)	C(18)-C(19)	1.378(4)	O(6)-Co(1)	2.043(2)
C(9)-C(10)	1.427(4)	C(19)-N(1)	1.334(3)		
C(10)-C(11)	1.407(4)	C(21)-N(2)	1.346(3)		

Bindungswinkel			
O(2)-C(2)-C(3)	122.9(2)	C(22)-C(23)-C(26)	121.7(3)
O(2)-C(2)-C(1)	115.8(2)	C(24)-C(23)-C(26)	121.8(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.3(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120.0(3)
C(4)-C(3)-C(2)	122.6(2)	N(2)-C(25)-C(24)	123.9(3)
C(4)-C(3)-C(5)	117.4(3)	C(19)-N(1)-C(15)	115.7(2)
C(2)-C(3)-C(5)	120.0(3)	C(19)-N(1)-Co(1)	122.0(2)
O(1)-C(4)-C(3)	129.0(2)	C(15)-N(1)-Co(1)	122.3(2)
O(3)-C(5)-O(4)	119.6(3)	C(25)-N(2)-C(21)	116.1(2)
O(3)-C(5)-C(3)	127.2(3)	C(25)-N(2)-Co(1)	122.4(2)
O(4)-C(5)-C(3)	113.2(3)	C(21)-N(2)-Co(1)	121.5(2)
C(7)-C(6)-O(4)	109.2(5)	C(4)-O(1)-Co(1)	126.8(2)
O(6)-C(9)-C(10)	123.2(2)	C(2)-O(2)-Co(1)	131.7(2)
O(6)-C(9)-C(8)	114.9(2)	C(5)-O(4)-C(6)	118.7(3)
C(10)-C(9)-C(8)	121.8(2)	C(11)-O(5)-Co(1)	126.2(2)
C(11)-C(10)-C(9)	123.3(2)	C(9)-O(6)-Co(1)	130.3(2)
C(11)-C(10)-C(12)	116.2(3)	C(12)-O(8)-C(13)	118.3(3)
C(9)-C(10)-C(12)	120.5(3)	O(1)-Co(1)-O(5)	178.99(7)
O(5)-C(11)-C(10)	128.9(2)	O(1)-Co(1)-O(2)	86.84(7)
O(7)-C(12)-O(8)	122.0(3)	O(5)-Co(1)-O(2)	93.38(7)
O(7)-C(12)-C(10)	126.6(3)	O(1)-Co(1)-O(6)	91.78(7)
O(8)-C(12)-C(10)	111.5(3)	O(5)-Co(1)-O(6)	88.02(7)
C(14)-C(13)-O(8)	114.5(4)	O(2)-Co(1)-O(6)	178.49(7)
N(1)-C(15)-C(16)	123.9(2)	O(1)-Co(1)-N(1)	89.86(7)
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(2)	O(5)-Co(1)-N(1)	89.16(7)
C(18)-C(17)-C(16)	116.2(2)	O(2)-Co(1)-N(1)	89.45(8)
C(18)-C(17)-C(20)	122.0(3)	O(6)-Co(1)-N(1)	91.15(8)
C(16)-C(17)-C(20)	121.8(3)	O(1)-Co(1)-N(2)	90.86(8)
C(19)-C(18)-C(17)	120.0(3)	O(5)-Co(1)-N(2)	90.13(8)
N(1)-C(19)-C(18)	124.0(3)	O(2)-Co(1)-N(2)	89.57(8)
N(2)-C(21)-C(22)	123.2(3)	O(6)-Co(1)-N(2)	89.85(8)
C(21)-C(22)-C(23)	120.3(3)	N(1)-Co(1)-N(2)	178.76(8)
C(22)-C(23)-C(24)	116.5(3)		

6.5. HL¹ (8)

IUPAC-Bezeichnung	[E]-3-((4-(phenyldiazenyl)-phenylamino)-methylen)-pentan-2,4-dion
Identifikationsnummer	ipds3807
Summenformel	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂
Molare Masse [g/mol]	307.35
Messtemperatur [K]	220
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P4 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	7.9572 (4); 7.9572(4); 24.5116(18)
	α; β; γ; [°]
	90; 90; 90
	V [Å ³]
	1552.0(2)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.315
Kristallgröße [mm]	0.3420 x 0.1900 x 0.1520
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.088
Theta-Bereich [°]	2.56 - 25.96
Gemessene Reflexe	8420
Unabhängige Reflexe	2792
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)	2223
Anzahl der verfeinerten Parameter	276
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ / Å ³]	0.135; -0.107
R _{int}	0.0394
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0339 / 0.0549
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0494 / 0.0575

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(2)	3772(2)	5888(2)	6233(1)	31(1)
N(1)	7040(2)	-325(2)	6473(1)	31(1)
C(7)	6255(2)	1238(2)	6391(1)	27(1)
O(2)	9582(2)	-5128(2)	5650(1)	53(1)
N(3)	3482(2)	6403(2)	5755(1)	32(1)
C(11)	4893(2)	3665(2)	6774(1)	31(1)
C(10)	4627(2)	4313(2)	6257(1)	28(1)
C(13)	2620(2)	7980(2)	5735(1)	29(1)
O(1)	8541(2)	-2536(2)	7092(1)	52(1)
C(3)	8260(2)	-2944(2)	6149(1)	29(1)
C(12)	5692(2)	2124(2)	6844(1)	31(1)
C(6)	7419(2)	-1437(2)	6080(1)	30(1)
C(14)	1924(3)	8395(2)	5235(1)	37(1)
C(18)	2468(3)	9082(2)	6171(1)	38(1)
C(16)	881(3)	10981(3)	5606(1)	41(1)
C(17)	1602(3)	10584(3)	6103(1)	44(1)
C(4)	8586(2)	-3951(2)	5652(1)	36(1)
C(8)	6030(3)	1903(2)	5871(1)	35(1)
C(9)	5201(2)	3422(2)	5805(1)	34(1)
C(2)	8806(2)	-3470(2)	6692(1)	35(1)
C(1)	9652(3)	-5110(3)	6790(1)	50(1)
C(5)	7686(3)	-3504(3)	5131(1)	46(1)
C(15)	1031(3)	9881(3)	5176(1)	44(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
N(2)-N(3)	1.263(2)	C(13)-C(18)	1.388(3)	C(17)-H(16)	0.99(2)
N(2)-C(10)	1.428(2)	O(1)-C(2)	1.248(2)	C(4)-C(5)	1.506(3)
N(1)-C(6)	1.341(2)	C(3)-C(6)	1.384(3)	C(8)-C(9)	1.387(3)
N(1)-C(7)	1.406(2)	C(3)-C(2)	1.461(3)	C(8)-H(9)	0.93(2)
N(1)-H(8)	0.84(3)	C(3)-C(4)	1.481(3)	C(9)-H(10)	1.00(2)
C(7)-C(12)	1.389(3)	C(12)-H(12)	0.92(2)	C(2)-C(1)	1.487(3)
C(7)-C(8)	1.392(3)	C(6)-H(7)	1.04(2)	C(1)-H(3)	1.01(3)
O(2)-C(4)	1.227(2)	C(14)-C(15)	1.388(3)	C(1)-H(2)	0.97(3)
N(3)-C(13)	1.431(2)	C(14)-H(13)	0.95(2)	C(1)-H(1)	0.94(3)
C(11)-C(10)	1.384(3)	C(18)-C(17)	1.389(3)	C(5)-H(4)	0.99(3)
C(11)-C(12)	1.392(3)	C(18)-H(17)	0.93(2)	C(5)-H(5)	0.99(2)
C(11)-H(11)	0.98(2)	C(16)-C(15)	1.375(3)	C(5)-H(6)	1.00(3)
C(10)-C(9)	1.393(3)	C(16)-C(17)	1.384(3)	C(15)-H(14)	0.88(3)
C(13)-C(14)	1.385(3)	C(16)-H(15)	0.99(2)		

Bindungswinkel			
N(3)-N(2)-C(10)	114.2(2)	C(15)-C(16)-H(15)	120(1)
C(6)-N(1)-C(7)	125.6(2)	C(17)-C(16)-H(15)	120(1)
C(6)-N(1)-H(8)	115(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(2)
C(7)-N(1)-H(8)	119(2)	C(16)-C(17)-H(16)	120(1)
C(12)-C(7)-C(8)	119.8(2)	C(18)-C(17)-H(16)	119(1)
C(12)-C(7)-N(1)	118.6(2)	O(2)-C(4)-C(3)	121.9(2)
C(8)-C(7)-N(1)	121.6(2)	O(2)-C(4)-C(5)	119.(2)
N(2)-N(3)-C(13)	113.8(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.1 (2)
C(10)-C(11)-C(12)	120.7(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.0(2)
C(10)-C(11)-H(11)	119(1)	C(9)-C(8)-H(9)	120(1)
C(12)-C(11)-H(11)	119(1)	C(7)-C(8)-H(9)	119(1)
C(11)-C(10)-C(9)	119.3(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120.4(2)
C(11)-C(10)-N(2)	116.0(2)	C(8)-C(9)-H(10)	120(1)
C(9)-C(10)-N(2)	124.8(2)	C(10)-C(9)-H(10)	119(1)
C(14)-C(13)-C(18)	119.8(2)	O(1)-C(2)-C(3)	119.6(2)
C(14)-C(13)-N(3)	115.5(2)	O(1)-C(2)-C(1)	118.2(2)
C(18)-C(13)-N(3)	124.7(2)	C(3)-C(2)-C(1)	122.1(2)
C(6)-C(3)-C(2)	120.2(2)	C(2)-C(1)-H(3)	110(2)
C(6)-C(3)-C(4)	116.9(2)	C(2)-C(1)-H(2)	111(2)
C(2)-C(3)-C(4)	122.9(2)	H(3)-C(1)-H(2)	98(2)
C(7)-C(12)-C(11)	119.7(2)	C(2)-C(1)-H(1)	105(2)
C(7)-C(12)-H(12)	119(1)	H(3)-C(1)-H(1)	114(2)
C(11)-C(12)-H(12)	121(1)	H(2)-C(1)-H(1)	119(2)
N(1)-C(6)-C(3)	126.4(2)	C(4)-C(5)-H(4)	104(1)
N(1)-C(6)-H(7)	114(1)	C(4)-C(5)-H(5)	113(1)
C(3)-C(6)-H(7)	120(1)	H(4)-C(5)-H(5)	112(2)
C(13)-C(14)-C(15)	120.0(2)	C(4)-C(5)-H(6)	108(2)
C(13)-C(14)-H(13)	122(1)	H(4)-C(5)-H(6)	110(2)
C(15)-C(14)-H(13)	118(1)	H(5)-C(5)-H(6)	111(2)
C(17)-C(18)-C(13)	119.6(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.4(2)
C(17)-C(18)-H(17)	121(1)	C(16)-C(15)-H(14)	121(2)
C(13)-C(18)-H(17)	119(1)	C(14)-C(15)-H(14)	119(2)
C(15)-C(16)-C(17)	119.6(2)		

6.6. HL² (9)

IUPAC-Bezeichnung	3-((Cyclohexylamino)-methylen)-pentan-2,4-dion
Identifikationsnummer	i2t0193
Summenformel	C ₁₂ H ₁₉ N ₁ O ₂
Molare Masse [g/mol]	209.28
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	5.4039(2); 19.7945(12); 11.3089(5)
	α; β; γ; [°]
	90; 93.092(4); 90
	V [Å ³]
	1207.9 (1)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.151
Kristallgröße [mm]	0.380 x 0.150 x 0.150
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.078
Theta-Bereich [°]	2.74 – 25.00
Gemessene Reflexe	6792
Unabhängige Reflexe	2106
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)	1778
Anzahl der verfeinerten Parameter	140
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.178; -0.173
R _{int}	0.0166
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0429 / 0.1156
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0508 / 0.1205

Lageparameter ($\times 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	1493(4)	3210(1)	-3161(2)	59(1)
C(2)	1996(3)	3448(1)	-1910(1)	44(1)
C(3)	3974(3)	3165(1)	-1139(1)	37(1)
C(4)	5663(3)	2642(1)	-1514(1)	43(1)
C(5)	7522(4)	2340(1)	-618(2)	58(1)
C(6)	4299(3)	3406(1)	20(1)	37(1)
C(7)	3445(3)	4130(1)	1716(1)	40(1)
C(8)	1255(4)	3983(1)	2449(2)	60(1)
C(9)	1705(4)	4242(1)	3707(2)	65(1)
C(10)	2241(3)	4990(1)	3718(1)	50(1)
C(11)	4372(4)	5161(1)	2965(2)	64(1)
C(12)	3993(3)	4881(1)	1712(1)	52(1)
N(1)	3002(2)	3882(1)	505(1)	42(1)
O(1)	626(2)	3897(1)	-1547(1)	60(1)
O(2)	5664(2)	2429(1)	-2536(1)	63(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.502(2)	C(4)-C(5)	1.511(2)	C(9)-C(10)	1.508(2)
C(2)-O(1)	1.241(2)	C(6)-N(1)	1.311(2)	C(10)-C(11)	1.507(2)
C(2)-C(3)	1.455(2)	C(7)-N(1)	1.463(2)	C(11)-C(12)	1.525(2)
C(3)-C(6)	1.397(2)	C(7)-C(8)	1.510(2)	N(1)-H(8)	0.92(2)
C(3)-C(4)	1.458(2)	C(7)-C(12)	1.516(2)		
C(4)-O(2)	1.230(2)	C(8)-C(9)	1.520(3)		

Bindungswinkel			
O(1)-C(2)-C(3)	120.6(1)	C(8)-C(7)-C(12)	110.5(1)
O(1)-C(2)-C(1)	117.1(1)	C(7)-C(8)-C(9)	111.0(2)
C(3)-C(2)-C(1)	122.3(1)	C(10)-C(9)-C(8)	111.1(1)
C(6)-C(3)-C(2)	118.8(1)	C(11)-C(10)-C(9)	111.6(1)
C(6)-C(3)-C(4)	117.8(1)	C(10)-C(11)-C(12)	112.0(1)
C(2)-C(3)-C(4)	123.4(1)	C(7)-C(12)-C(11)	111.7(1)
O(2)-C(4)-C(3)	123.3(1)	C(6)-N(1)-C(7)	124.6(1)
O(2)-C(4)-C(5)	117.4(1)	C(6)-N(1)-H(8)	114(1)
C(3)-C(4)-C(5)	119.3(1)	C(7)-N(1)-H(8)	122(1)
N(1)-C(6)-C(3)	126.5(1)	C(8)-C(7)-C(12)	110.5(1)
N(1)-C(7)-C(8)	110.8(1)	C(7)-C(8)-C(9)	111.0(2)
N(1)-C(7)-C(12)	110.4(1)		

6.7. H₂L⁴ (11)

IUPAC-Bezeichnung	(S)-2-(2-Acetyl-3-oxobut-1-enylamino)-3-hydroxypropansäure
Identifikationsnummer	i2t0261
Summenformel	C ₉ H ₁₃ N ₁ O ₅
Molare Masse [g/mol]	215.20
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	5.3878(6); 11.0880(9); 9.2480(10)
	α; β; γ; [°]
	90; 98.151(9); 90
	V [Å ³]
	546.9(1)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.307
Kristallgröße [mm]	0.400 x 0.269 x 0.220
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.107
Theta-Bereich [°]	2.22 – 27.48
Gemessene Reflexe	9871
Unabhängige Reflexe	2497
Unabhängige Reflexe F _O > 4σ(F _O)	2281
Anzahl der verfeinerten Parameter	160
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.198; -0.154
R _{int}	0.0575
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0425 / 0.1126
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0460 / 0.1156
Flack-Parameter	0.6263 (1.0493)

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	4608(4)	4140(2)	9564(2)	49(1)
C(2)	4497(3)	3423(2)	8185(2)	38(1)
C(3)	6212(3)	2461(2)	7988(2)	36(1)
C(4)	8272(3)	2107(2)	9113(2)	42(1)
C(5)	10064(4)	1136(2)	8799(2)	51(1)
C(6)	5967(3)	1835(2)	6655(2)	38(1)
C(7)	4053(3)	1349(2)	4167(2)	40(1)
C(8)	1561(3)	682(2)	4010(2)	41(1)
C(9)	4208(4)	2164(2)	2860(2)	50(1)
N(1)	4310(3)	2055(2)	5503(2)	41(1)
O(1)	8603(3)	2578(2)	10325(2)	68(1)
O(2)	2795(3)	3692(1)	7169(1)	50(1)
O(3)	105(3)	752(2)	4883(2)	67(1)
O(4)	1183(3)	40(1)	2808(1)	48(1)
O(5)	2254(3)	3024(2)	2725(2)	61(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.497(2)	C(6)-N(1)	1.312(2)	C(8)-O(4)	1.311(2)
C(2)-O(2)	1.252(2)	C(6)-H(7)	0.98(2)	C(9)-O(5)	1.413(3)
C(2)-C(3)	1.440(3)	C(7)-N(1)	1.452(2)	C(9)-H(10)	0.97(2)
C(3)-C(6)	1.405(2)	C(7)-C(9)	1.520(3)	C(9)-H(11)	0.99(3)
C(3)-C(4)	1.463(2)	C(7)-C(8)	1.521(2)	N(1)-H(8)	0.93(3)
C(4)-O(1)	1.227(2)	C(7)-H(9)	1.01(3)	O(4)-H(12)	1.03(3)

Bindungswinkel			
O(2)-C(2)-C(3)	119.8(1)	C(9)-C(7)-H(9)	112(1)
O(2)-C(2)-C(1)	116.7(2)	C(8)-C(7)-H(9)	109(2)
C(3)-C(2)-C(1)	123.5(1)	O(3)-C(8)-O(4)	124.4(2)
C(6)-C(3)-C(2)	119.7(1)	O(3)-C(8)-C(7)	123.7(2)
C(6)-C(3)-C(4)	117.3(2)	O(4)-C(8)-C(7)	112.0(2)
C(2)-C(3)-C(4)	123.0(2)	O(5)-C(9)-C(7)	110.3(2)
O(1)-C(4)-C(3)	122.2(2)	O(5)-C(9)-H(10)	110(1)
O(1)-C(4)-C(5)	117.9(2)	C(7)-C(9)-H(10)	110(1)
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(2)	O(5)-C(9)-H(11)	109(2)
N(1)-C(6)-C(3)	126.1(2)	C(7)-C(9)-H(11)	103(2)
N(1)-C(6)-H(7)	113(1)	H(10)-C(9)-H(11)	114(2)
C(3)-C(6)-H(7)	121(1)	C(6)-N(1)-C(7)	124.2(2)
N(1)-C(7)-C(9)	110.3(2)	C(6)-N(1)-H(8)	116(2)
N(1)-C(7)-C(8)	108.6(1)	C(7)-N(1)-H(8)	120(2)
C(9)-C(7)-C(8)	111.1(1)	C(8)-O(4)-H(12)	105(2)
N(1)-C(7)-H(9)	106(1)	C(9)-O(5)-H(13)	118(2)

6.8. H₂L⁵ (12)

IUPAC-Bezeichnung	(2S,3R)-2-(2-Acetyl-3-oxobut-1-enylamino)-3-hydroxybutansäure
Identifikationsnummer	i2t0188
Summenformel	C ₁₀ H ₁₅ N ₁ O ₅
Molare Masse [g/mol]	229.23
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	5.4564(11); 10.7683(15); 9.5616(17)
	α; β; γ; [°]
	90; 98.537(15); 90
	V [Å ³]
	555.6(2)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.370
Kristallgröße [mm]	0.390 x 0.160 x 0.040
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.110
Theta-Bereich [°]	2.87 – 26.00
Gemessene Reflexe	3836
Unabhängige Reflexe	2195
Unabhängige Reflexe F _O > 4σ(F _O)	1570
Anzahl der verfeinerten Parameter	160
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.153; -0.208
R _{int}	0.0465
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0483 / 0.0884
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0771 / 0.0988
Flack-Parameter	-1.4208 (1.6957)

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
O(1)	2511(4)	1485(2)	2272(2)	40(1)
O(3)	4(4)	4357(2)	-272(2)	42(1)
O(4)	1334(4)	5021(2)	-2255(3)	39(1)
O(5)	1852(4)	2056(2)	-2324(3)	39(1)
N(1)	4112(4)	3058(3)	572(3)	31(1)
C(5)	9951(6)	4026(3)	3688(4)	42(1)
C(6)	5845(5)	3270(3)	1648(3)	30(1)
C(3)	6057(5)	2685(3)	2974(3)	31(1)
C(4)	8121(5)	3068(3)	4038(3)	36(1)
C(1)	4527(6)	973(4)	4533(3)	44(1)
C(8)	1543(5)	4382(3)	-1060(3)	32(1)
O(2)	8414(4)	2640(3)	5251(3)	58(1)
C(9)	4134(5)	2718(3)	-1999(3)	32(1)
C(10)	6149(5)	1759(3)	-1568(4)	40(1)
C(7)	3967(5)	3657(3)	-800(3)	30(1)
C(2)	4322(5)	1726(3)	3205(3)	31(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
O(1)-C(2)	1.257(3)	N(1)-C(6)	1.310(3)	C(3)-C(4)	1.460(4)
O(3)-C(8)	1.208(4)	N(1)-C(7)	1.453(4)	C(4)-O(2)	1.236(4)
O(4)-C(8)	1.324(4)	N(1)-H(8)	0.86(3)	C(1)-C(2)	1.497(4)
O(4)-H(10)	0.828(19)	C(5)-C(4)	1.507(5)	C(8)-C(7)	1.525(4)
O(5)-C(9)	1.428(4)	C(6)-C(3)	1.406(4)	C(9)-C(10)	1.520(4)
O(5)-H(12)	0.833(19)	C(3)-C(2)	1.440(4)	C(9)-C(7)	1.542(4)

Bindungswinkel			
C(8)-O(4)-H(10)	107(4)	O(3)-C(8)-O(4)	124.8(3)
C(9)-O(5)-H(12)	111(3)	O(3)-C(8)-C(7)	123.6(3)
C(6)-N(1)-C(7)	124.6(3)	O(4)-C(8)-C(7)	111.6(2)
C(6)-N(1)-H(8)	118(2)	O(5)-C(9)-C(10)	107.0(3)
C(7)-N(1)-H(8)	118(2)	O(5)-C(9)-C(7)	110.1(2)
N(1)-C(6)-C(3)	125.7(3)	C(10)-C(9)-C(7)	111.3(3)
C(6)-C(3)-C(2)	119.5(3)	N(1)-C(7)-C(8)	107.7(2)
C(6)-C(3)-C(4)	117.0(3)	N(1)-C(7)-C(9)	112.3(3)
C(2)-C(3)-C(4)	123.5(3)	C(8)-C(7)-C(9)	111.1(2)
O(2)-C(4)-C(3)	121.8(3)	O(1)-C(2)-C(3)	120.3(3)
O(2)-C(4)-C(5)	117.8(3)	O(1)-C(2)-C(1)	116.2(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120.4(3)	C(3)-C(2)-C(1)	123.4(3)

6.9. H₂L⁶ (13)

IUPAC-Bezeichnung	(S)-2-(2-Acetyl-3-oxobut-1-enylamino)-3-(4-hydroxyphenyl)-propansäure
Identifikationsnummer	i2t0447
Summenformel	C ₁₅ H ₁₇ N ₁ O ₅
Molare Masse [g/mol]	291.30
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	5.2781(8); 12.0752(14); 11.387(3)
	α; β; γ; [°]
	90; 95.159(16); 90
	V [Å ³]
	722.8(2)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.338
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.101
Theta-Bereich [°]	3.37 – 28.00
Gemessene Reflexe	5930
Unabhängige Reflexe	3034
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)	1758
Anzahl der verfeinerten Parameter	270
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.229; -0.238
R _{int}	0.0458
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0400 / 0.0700
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0796 / 0.0798
Flack-Parameter	1.6994 (1.2920)

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA} \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2809(7)	2349(3)	3812(3)	55(1)
C(2)	4237(5)	1273(3)	3677(2)	38(1)
C(3)	5846(5)	1147(2)	2705(2)	33(1)
C(4)	7735(5)	300(3)	2667(2)	36(1)
C(5)	8039(6)	-620(3)	3556(3)	44(1)
C(6)	5373(5)	1865(3)	1738(2)	30(1)
C(7)	5702(5)	2528(2)	-273(2)	30(1)
C(8)	7902(5)	3222(2)	-619(2)	30(1)
C(9)	4624(5)	1799(3)	-1313(2)	36(1)
C(10)	6629(5)	1189(2)	-1932(2)	33(1)
C(11)	7493(6)	1613(3)	-2976(2)	40(1)
C(12)	9330(6)	1071(3)	-3548(2)	41(1)
C(13)	10391(5)	98(3)	-3103(2)	37(1)
C(14)	9580(6)	-330(3)	-2072(2)	40(1)
C(15)	7725(5)	206(3)	-1500(2)	36(1)
N(1)	6536(4)	1864(2)	762(2)	33(1)
O(1)	4010(4)	530(2)	4404(2)	51(1)
O(2)	9214(4)	307(2)	1861(2)	44(1)
O(3)	10066(4)	3074(2)	-231(2)	40(1)
O(4)	7125(4)	3997(2)	-1393(2)	43(1)
O(5)	12211(4)	-473(2)	-3636(2)	47(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.516(4)	C(7)-N(1)	1.461(4)	C(11)-C(12)	1.380(4)
C(2)-O(1)	1.234(4)	C(7)-C(8)	1.512(4)	C(12)-C(13)	1.378(4)
C(2)-C(3)	1.461(4)	C(7)-C(9)	1.543(4)	C(13)-O(5)	1.368(3)
C(3)-C(6)	1.406(4)	C(8)-O(3)	1.200(3)	C(13)-C(14)	1.386(4)
C(3)-C(4)	1.432(4)	C(8)-O(4)	1.326(3)	C(14)-C(15)	1.383(4)
C(4)-O(2)	1.257(3)	C(9)-C(10)	1.514(4)	N(1)-H(8)	0.90(3)
C(4)-C(5)	1.502(4)	C(10)-C(15)	1.391(4)	O(4)-H(10)	1.01(4)
C(6)-N(1)	1.317(3)	C(10)-C(11)	1.408(4)	O(5)-H(17)	0.93(5)
C(1)-C(2)	1.516(4)	C(7)-N(1)	1.461(4)	C(11)-C(12)	1.380(4)
C(2)-O(1)	1.234(4)	C(7)-C(8)	1.512(4)	C(12)-C(13)	1.378(4)
C(2)-C(3)	1.461(4)	C(7)-C(9)	1.543(4)	C(13)-O(5)	1.368(3)
C(3)-C(6)	1.406(4)	C(8)-O(3)	1.200(3)	C(13)-C(14)	1.386(4)
C(3)-C(4)	1.432(4)	C(8)-O(4)	1.326(3)	C(14)-C(15)	1.383(4)
C(4)-O(2)	1.257(3)	C(9)-C(10)	1.514(4)	N(1)-H(8)	0.90(3)
C(4)-C(5)	1.502(4)	C(10)-C(15)	1.391(4)	O(4)-H(10)	1.01(4)
C(6)-N(1)	1.317(3)	C(10)-C(11)	1.408(4)	O(5)-H(17)	0.93(5)

Bindungswinkel			
O(1)-C(2)-C(3)	122.0(3)	O(4)-C(8)-C(7)	111.4(2)
O(1)-C(2)-C(1)	118.4(3)	C(10)-C(9)-C(7)	114.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	119.6(3)	C(15)-C(10)-C(11)	116.9(3)
C(6)-C(3)-C(4)	119.4(2)	C(15)-C(10)-C(9)	122.5(3)
C(6)-C(3)-C(2)	117.0(3)	C(11)-C(10)-C(9)	120.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	123.5(2)	C(12)-C(11)-C(10)	121.4(3)
O(2)-C(4)-C(3)	119.8(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.7(3)
O(2)-C(4)-C(5)	117.5(3)	O(5)-C(13)-C(12)	123.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)	122.7(2)	O(5)-C(13)-C(14)	118.1(3)
N(1)-C(6)-C(3)	126.7(3)	C(12)-C(13)-C(14)	118.9(3)
N(1)-C(7)-C(8)	109.3(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.7(3)
N(1)-C(7)-C(9)	111.7(2)	C(14)-C(15)-C(10)	121.5(3)
C(8)-C(7)-C(9)	110.8(2)	C(6)-N(1)-C(7)	123.5(3)
O(3)-C(8)-O(4)	125.3(3)	C(6)-N(1)-H(8)	119(2)
O(3)-C(8)-C(7)	123.3(3)	C(7)-N(1)-H(8)	118(2)

6.10. H₂L⁸ (15)

IUPAC-Bezeichnung	(S,E)-2-(2-(Ethoxycarbonyl)-3-oxobut-1-enylamino)-propansäure
Identifikationsnummer	i2t0580
Summenformel	C ₁₀ H ₁₅ N ₁ O ₅
Molare Masse [g/mol]	229.23
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	4.9737(9); 9.2421(10); 25.299(4)
	α; β; γ; [°]
	90; 90; 90
	V [Å ³]
	1162.9(3)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.309
Kristallgröße [mm]	0.480 x 0.250 x 0.090
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.105
Theta-Bereich [°]	2.72 – 26.00
Gemessene Reflexe	3532
Unabhängige Reflexe	2274
Unabhängige Reflexe F _O > 4σ(F _O)	1413
Anzahl der verfeinerten Parameter	161
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.225; -0.264
R _{int}	0.0375
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0532 / 0.1375
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0834 / 0.1479
Flack-Parameter	1.3719 (2.2429)

Lageparameter ($\times 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-1094(10)	-2329(5)	617(2)	71(1)
C(2)	-1018(7)	-1638(4)	1155(1)	51(1)
C(3)	836(7)	-502(4)	1298(1)	46(1)
C(4)	2713(8)	109(4)	913(1)	51(1)
C(5)	5989(10)	1981(5)	779(2)	73(1)
C(6)	4766(10)	3389(5)	605(2)	82(1)
C(7)	896(7)	11(4)	1814(1)	46(1)
C(8)	-438(7)	190(4)	2743(1)	47(1)
C(9)	-2975(7)	1092(4)	2877(1)	43(1)
C(10)	113(9)	-995(5)	3138(2)	67(1)
N(1)	-675(6)	-358(3)	2208(1)	50(1)
O(1)	-2666(5)	-2082(3)	1496(1)	58(1)
O(2)	3002(7)	-258(3)	462(1)	73(1)
O(3)	4166(6)	1214(3)	1126(1)	72(1)
O(4)	-4373(5)	1620(3)	2548(1)	58(1)
O(5)	-3312(5)	1208(3)	3390(1)	55(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.503(5)	C(5)-O(3)	1.447(5)	C(8)-H(11)	1.04(3)
C(2)-O(1)	1.260(4)	C(5)-C(6)	1.502(6)	C(9)-O(4)	1.190(4)
C(2)-C(3)	1.444(5)	C(7)-N(1)	1.312(4)	C(9)-O(5)	1.312(4)
C(3)-C(7)	1.390(5)	C(7)-H(9)	0.99(4)	N(1)-H(10)	1.01(2)
C(3)-C(4)	1.461(5)	C(8)-N(1)	1.450(5)	O(5)-H(15)	0.98(2)
C(4)-O(2)	1.200(4)	C(8)-C(10)	1.507(5)		
C(4)-O(3)	1.361(5)	C(8)-C(9)	1.550(5)		

Bindungswinkel			
O(1)-C(2)-C(3)	118.7(3)	N(1)-C(8)-C(9)	109.0(3)
O(1)-C(2)-C(1)	117.8(3)	C(10)-C(8)-C(9)	113.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	123.5(3)	N(1)-C(8)-H(11)	107(2)
C(7)-C(3)-C(2)	119.8(3)	C(10)-C(8)-H(11)	113(2)
C(7)-C(3)-C(4)	118.6(3)	C(9)-C(8)-H(11)	101(2)
C(2)-C(3)-C(4)	121.5(3)	O(4)-C(9)-O(5)	125.8(3)
O(2)-C(4)-O(3)	121.6(3)	O(4)-C(9)-C(8)	122.9(3)
O(2)-C(4)-C(3)	126.9(4)	O(5)-C(9)-C(8)	111.3(3)
O(3)-C(4)-C(3)	111.5(3)	C(7)-N(1)-C(8)	124.8(3)
O(3)-C(5)-C(6)	110.4(4)	C(7)-N(1)-H(10)	111(3)
N(1)-C(7)-C(3)	127.8(4)	C(8)-N(1)-H(10)	122(3)
N(1)-C(7)-H(9)	111(2)	C(4)-O(3)-C(5)	117.5(3)
C(3)-C(7)-H(9)	121(2)	C(9)-O(5)-H(15)	113(3)
N(1)-C(8)-C(10)	112.3(3)		

6.11. H₂L⁹ (16)

IUPAC-Bezeichnung	(S,E)-2-(2-(Ethoxycarbonyl)-3-oxobut-1-enylamino)-3-phenylpropansäure
Identifikationsnummer	i2t0614
Summenformel	C ₁₆ H ₁₉ N ₁ O ₅
Molare Masse [g/mol]	305.32
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	5.1258(7); 11.911(2); 13.211(3)
	α; β; γ; [°]
	90; 97.636(15); 90
	V [Å ³]
	799.4(3)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.268
Kristallgröße [mm]	0.510 x 0.210 x 0.130
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.095
Theta-Bereich [°]	3.11 – 29.24
Gemessene Reflexe	6143
Unabhängige Reflexe	4228
Unabhängige Reflexe F _O > 4σ(F _O)	2684
Anzahl der verfeinerten Parameter	208
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.200; -0.199
R _{int}	0.0477
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0397 / 0.0824
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0700 / 0.0903
Flack-Parameter	-0.0822 (0.9941)

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(1)	1675(3)	2463(1)	5669(1)	34(1)
O(1)	5503(3)	3755(1)	6527(1)	43(1)
O(4)	4513(3)	1059(1)	4665(1)	55(1)
O(5)	959(3)	197(1)	3882(1)	45(1)
C(8)	282(3)	1834(1)	4825(1)	32(1)
C(9)	2163(3)	995(2)	4459(1)	33(1)
C(2)	4488(4)	3760(2)	7343(2)	38(1)
O(3)	-694(3)	2124(1)	8362(1)	56(1)
C(4)	1385(4)	2839(2)	8435(2)	43(1)
C(7)	1087(3)	2430(1)	6604(1)	33(1)
C(3)	2322(4)	3011(2)	7449(2)	35(1)
C(12)	2215(4)	4165(2)	3700(2)	44(1)
C(10)	-966(4)	2597(2)	3950(2)	39(1)
C(13)	3969(5)	4687(2)	3140(2)	56(1)
C(11)	948(4)	3174(2)	3354(2)	39(1)
O(2)	2260(4)	3258(2)	9242(1)	63(1)
C(16)	1519(5)	2739(2)	2430(2)	53(1)
C(14)	4492(5)	4227(3)	2236(2)	66(1)
C(1)	5506(5)	4579(2)	8157(2)	59(1)
C(6)	26(6)	854(3)	9797(2)	76(1)
C(15)	3273(6)	3253(2)	1880(2)	66(1)
C(5)	-1615(5)	1779(2)	9306(2)	63(1)
N(1)	1675(3)	2463(1)	5669(1)	34(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
N(1)-C(7)	1.310(2)	C(8)-C(10)	1.541(3)	C(12)-C(13)	1.386(3)
N(1)-C(8)	1.449(2)	C(2)-C(3)	1.446(3)	C(12)-C(11)	1.395(3)
N(1)-H(10)	0.84(2)	C(2)-C(1)	1.493(3)	C(10)-C(11)	1.504(3)
O(1)-C(2)	1.257(2)	O(3)-C(4)	1.358(3)	C(13)-C(14)	1.372(4)
O(4)-C(9)	1.202(2)	O(3)-C(5)	1.450(3)	C(11)-C(16)	1.393(3)
O(5)-C(9)	1.320(2)	C(4)-O(2)	1.208(3)	C(16)-C(15)	1.373(4)
O(5)-H(12)	1.06(4)	C(4)-C(3)	1.461(3)	C(14)-C(15)	1.371(4)
C(8)-C(9)	1.512(3)	C(7)-C(3)	1.393(3)	C(6)-C(5)	1.482(4)

Bindungswinkel			
C(7)-N(1)-C(8)	123.9(2)	O(3)-C(4)-C(3)	111.9(2)
C(7)-N(1)-H(10)	122(2)	N(1)-C(7)-C(3)	127.2(2)
C(8)-N(1)-H(10)	114(2)	C(7)-C(3)-C(2)	120.1(2)
C(9)-O(5)-H(12)	107(2)	C(7)-C(3)-C(4)	118.5(2)
N(1)-C(8)-C(9)	108.5(2)	C(2)-C(3)-C(4)	121.4(2)
N(1)-C(8)-C(10)	112.6(1)	C(13)-C(12)-C(11)	120.7(2)
C(9)-C(8)-C(10)	111.6(2)	C(11)-C(10)-C(8)	115.3(2)
O(4)-C(9)-O(5)	123.6(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.1(2)
O(4)-C(9)-C(8)	123.3(2)	C(16)-C(11)-C(12)	117.4(2)
O(5)-C(9)-C(8)	113.1(2)	C(16)-C(11)-C(10)	121.1(2)
O(1)-C(2)-C(3)	119.4(2)	C(12)-C(11)-C(10)	121.5(2)
O(1)-C(2)-C(1)	118.4(2)	C(15)-C(16)-C(11)	121.8(2)
C(3)-C(2)-C(1)	122.2(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.2(2)
C(4)-O(3)-C(5)	117.3(2)	C(14)-C(15)-C(16)	119.8(2)
O(2)-C(4)-O(3)	121.2(2)	O(3)-C(5)-C(6)	110.9(2)
O(2)-C(4)-C(3)	127.0(2)		

6.12. H₂L¹⁰ (17)

IUPAC-Bezeichnung	(S,E)-2-(2-(Ethoxycarbonyl)-3-oxobut-1-enylamino)-4-(methylthio)-butansäure
Identifikationsnummer	ipds3998
Summenformel	C ₁₂ H ₁₉ N ₁ O ₅ S ₁
Molare Masse [g/mol]	289.34
Messtemperatur [K]	220
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	10.400(2); 13.400(5); 5.1996(13)
	α; β; γ; [°]
	90; 94.14(3); 90
	V [Å ³]
	722.8(4)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.330
Kristallgröße [mm]	0.512 x 0.228 x 0.152
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.239
Theta-Bereich [°]	2.48 – 26.24
Gemessene Reflexe	7486
Unabhängige Reflexe	2844
Unabhängige Reflexe F _O > 4σ(F _O)	1996
Anzahl der verfeinerten Parameter	180
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.170; -0.153
R _{int}	0.0686
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0374 / 0.0600
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0683 / 0.0670
Flack-Parameter	0.0209 (0.0818)

Lageparameter ($\times 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \times 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	6410(2)	745(2)	2459(6)	40(1)
C(2)	7536(2)	1438(2)	2947(5)	28(1)
C(3)	7544(2)	2221(2)	4842(5)	25(1)
C(4)	6451(2)	2382(2)	6428(5)	30(1)
C(5)	5583(2)	3433(2)	9538(6)	40(1)
C(6)	6003(3)	4313(2)	11159(6)	46(1)
C(7)	8578(2)	2883(2)	5146(5)	25(1)
C(8)	10587(2)	3686(2)	4246(5)	27(1)
C(9)	10575(2)	4351(2)	1885(5)	28(1)
C(10)	11928(2)	3267(2)	5031(5)	36(1)
C(11)	12674(2)	2813(2)	2940(6)	45(1)
C(12)	12023(4)	867(2)	3893(7)	67(1)
N(1)	9613(2)	2914(2)	3850(4)	29(1)
O(1)	8486(2)	1334(1)	1606(4)	39(1)
O(2)	5483(2)	1892(2)	6407(4)	53(1)
O(3)	6621(2)	3190(1)	7962(4)	38(1)
O(4)	9876(2)	4239(2)	-20(5)	49(1)
O(5)	11432(2)	5073(1)	2217(4)	44(1)
S(1)	11965(1)	1738(1)	1309(1)	46(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.502(3)	C(5)-O(3)	1.439(3)	C(9)-O(5)	1.318(3)
C(2)-O(1)	1.258(3)	C(5)-C(6)	1.496(4)	C(10)-C(11)	1.509(4)
C(2)-C(3)	1.439(3)	C(7)-N(1)	1.311(3)	C(11)-S(1)	1.802(3)
C(3)-C(7)	1.395(3)	C(8)-N(1)	1.452(3)	C(12)-S(1)	1.777(3)
C(3)-C(4)	1.468(3)	C(8)-C(9)	1.516(3)	N(1)-H(10)	0.86(2)
C(4)-O(2)	1.201(3)	C(8)-C(10)	1.531(3)	O(5)-H(12)	0.92(4)
C(4)-O(3)	1.349(3)	C(9)-O(4)	1.196(3)		

Bindungswinkel			
O(1)-C(2)-C(3)	119.6(2)	C(9)-C(8)-C(10)	112.7(2)
O(1)-C(2)-C(1)	118.2(2)	O(4)-C(9)-O(5)	124.5(3)
C(3)-C(2)-C(1)	122.1(2)	O(4)-C(9)-C(8)	124.5(2)
C(7)-C(3)-C(2)	120.5(2)	O(5)-C(9)-C(8)	111.0(2)
C(7)-C(3)-C(4)	117.7(2)	C(11)-C(10)-C(8)	117.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)	121.7(2)	C(10)-C(11)-S(1)	116.6(2)
O(2)-C(4)-O(3)	121.2(2)	C(7)-N(1)-C(8)	122.7(2)
O(2)-C(4)-C(3)	126.7(2)	C(7)-N(1)-H(10)	112(2)
O(3)-C(4)-C(3)	112.1(2)	C(8)-N(1)-H(10)	125(2)
O(3)-C(5)-C(6)	107.4(2)	C(4)-O(3)-C(5)	116.5(2)
N(1)-C(7)-C(3)	128.1(2)	C(9)-O(5)-H(12)	110(2)
N(1)-C(8)-C(9)	109.8(2)	C(12)-S(1)-C(11)	100.3(2)
N(1)-C(8)-C(10)	113.0(2)		

6.13. L⁴PyCu (19)

IUPAC-Bezeichnung	(R)-(2-Acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylato-2-hydroxyethyl)-amido-Pyridin-Kupfer(II)
Identifikationsnummer	ipds4192
Summenformel	C ₁₄ H ₁₆ Cu ₁ N ₂ O ₅
Molare Masse [g/mol]	355.83
Messtemperatur [K]	220
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	5.3374(5); 8.1236(9); 16.3332(16)
	α; β; γ; [°]
	90; 92.293(11); 90
	V [Å ³]
	707.6(1)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.670
Kristallgröße [mm]	0.760 x 0.228 x 0.076
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	1.569
Theta-Bereich [°]	2.50 – 24.99
Gemessene Reflexe	5116
Unabhängige Reflexe	2458
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)	2297
Anzahl der verfeinerten Parameter	237
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.887; -0.916
R _{int}	0.1103
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0610 / 0.1573
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0654 / 0.1648
Flack-Parameter	0.0358 (0.0293)

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-3428(13)	1780(10)	-5110(4)	31(2)
C(2)	-5521(13)	1736(8)	-5774(4)	21(1)
C(3)	-5183(11)	620(8)	-6481(4)	17(1)
C(4)	-6682(12)	821(8)	-7223(4)	18(1)
C(5)	-8768(12)	2056(10)	-7306(4)	27(2)
C(6)	-3209(12)	-555(8)	-6419(4)	17(1)
C(7)	-506(12)	-2726(8)	-6823(4)	19(1)
C(8)	585(11)	-3176(8)	-7651(4)	19(1)
C(9)	-1368(13)	-4276(9)	-6406(4)	25(1)
C(12)	-5791(18)	-1385(13)	-10979(5)	45(2)
C(10A)	-2940(30)	-820(30)	-9759(10)	29(4)
C(11A)	-3320(30)	-730(20)	-10613(9)	27(4)
C(13A)	-7070(30)	-2230(30)	-10493(11)	37(5)
C(14A)	-6580(40)	-2300(30)	-9648(11)	39(6)
C(10B)	-3400(30)	-2290(30)	-9845(9)	32(4)
C(11B)	-4000(40)	-2200(30)	-10683(10)	51(6)
C(13B)	-7670(30)	-730(30)	-10412(11)	43(5)
C(14B)	-7010(30)	-800(20)	-9609(11)	28(4)
N(2)	-4724(9)	-1608(11)	-9294(3)	22(1)
N(1)	-2594(8)	-1575(11)	-6990(3)	19(1)
O(2)	-6383(9)	-14(6)	-7861(3)	22(1)
O(3)	-819(9)	-2914(7)	-8284(3)	24(1)
O(4)	2734(9)	-3772(7)	-7670(3)	27(1)
O(1)	-7350(10)	2606(7)	-5684(3)	34(1)
O(5)	-3069(9)	-5242(6)	-6898(3)	29(1)
Cu(1)	-3860(1)	-1641(1)	-8096(1)	19(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.525(9)	C(7)-C(8)	1.539(9)	C(13A)-C(14A)	1.40(3)
C(2)-O(1)	1.219(8)	C(8)-O(4)	1.246(8)	C(14A)-N(2)	1.26(2)
C(2)-C(3)	1.485(9)	C(8)-O(3)	1.269(8)	C(10B)-N(2)	1.29(2)
C(3)-C(6)	1.422(9)	C(9)-O(5)	1.424(9)	C(10B)-C(11B)	1.39(2)
C(3)-C(4)	1.434(9)	C(12)-C(11B)	1.24(2)	C(13B)-C(14B)	1.35(3)
C(4)-O(2)	1.259(9)	C(12)-C(13A)	1.27(2)	C(14B)-N(2)	1.46(2)
C(4)-C(5)	1.501(8)	C(12)-C(13B)	1.49(2)	N(2)-Cu(1)	1.992(5)
C(6)-N(1)	1.30(1)	C(12)-C(11A)	1.52(2)	N(1)-Cu(1)	1.903(5)
C(7)-N(1)	1.472(9)	C(10A)-N(2)	1.40(2)	O(2)-Cu(1)	1.936(5)
C(7)-C(9)	1.51(1)	C(10A)-C(11A)	1.40(2)	O(3)-Cu(1)	1.959(5)

Bindungswinkel			
O(1)-C(2)-C(3)	124.7(6)	N(2)-C(14A)-C(13A)	123(2)
O(1)-C(2)-C(1)	117.9(6)	N(2)-C(10B)-C(11B)	123(1)
C(3)-C(2)-C(1)	117.3(5)	C(12)-C(11B)-C(10B)	123(2)
C(6)-C(3)-C(4)	121.6(6)	C(14B)-C(13B)-C(12)	116(1)
C(6)-C(3)-C(2)	117.8(5)	C(13B)-C(14B)-N(2)	123(1)
C(4)-C(3)-C(2)	120.4(6)	C(14A)-N(2)-C(10B)	86(1)
O(2)-C(4)-C(3)	123.6(6)	C(14A)-N(2)-C(10A)	120(1)
O(2)-C(4)-C(5)	113.8(6)	C(10B)-N(2)-C(10A)	54(1)
C(3)-C(4)-C(5)	122.6(6)	C(14A)-N(2)-C(14B)	54(1)
N(1)-C(6)-C(3)	125.7(6)	C(10B)-N(2)-C(14B)	115(1)
N(1)-C(7)-C(9)	111.8(6)	C(10A)-N(2)-C(14B)	100(1)
N(1)-C(7)-C(8)	107.3(5)	C(14A)-N(2)-Cu(1)	126.3(9)
C(9)-C(7)-C(8)	109.3(5)	C(10B)-N(2)-Cu(1)	124.6(8)
O(4)-C(8)-O(3)	123.9(6)	C(10A)-N(2)-Cu(1)	113.9(8)
O(4)-C(8)-C(7)	119.7(6)	C(14B)-N(2)-Cu(1)	120.7(8)
O(3)-C(8)-C(7)	116.4(5)	C(6)-N(1)-C(7)	118.9(5)
O(5)-C(9)-C(7)	113.8(5)	C(6)-N(1)-Cu(1)	127.5(5)
C(11B)-C(12)-C(13A)	84(2)	C(7)-N(1)-Cu(1)	113.3(4)
C(11B)-C(12)-C(13B)	118(1)	C(4)-O(2)-Cu(1)	130.1(4)
C(13A)-C(12)-C(13B)	54(1)	C(8)-O(3)-Cu(1)	115.2(4)
C(11B)-C(12)-C(11A)	53(1)	N(1)-Cu(1)-O(2)	90.9(2)
C(13A)-C(12)-C(11A)	115(1)	N(1)-Cu(1)-O(3)	84.2(2)
C(13B)-C(12)-C(11A)	103(1)	O(2)-Cu(1)-O(3)	168.1(2)
N(2)-C(10A)-C(11A)	120(1)	N(1)-Cu(1)-N(2)	172.2(2)
C(10A)-C(11A)-C(12)	117(1)	O(2)-Cu(1)-N(2)	92.8(3)
C(12)-C(13A)-C(14A)	124(2)	O(3)-Cu(1)-N(2)	90.8(2)

6.14. L⁵PyCu (20)

IUPAC-Bezeichnung	(2-acetyl-3-oxobut-1-enyl)((1S,2R)-1-carboxylato-2-hydroxypropyl)-amido-Pyridin-Kupfer(II)
Identifikationsnummer	i2t0183
Summenformel	C ₁₅ H ₁₈ Cu ₁ N ₂ O ₅
Molare Masse [g/mol]	369.85
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	5.0638(13); 8.3475(12); 18.744(4)
	α; β; γ; [°]
	90; 93.09(2); 90
	V [Å ³]
	791.2(3)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.553
Kristallgröße [mm]	0.190 x 0.080 x 0.050
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	1.407
Theta-Bereich [°]	2.67 – 26.00
Gemessene Reflexe	5025
Unabhängige Reflexe	2846
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)	2183
Anzahl der verfeinerten Parameter	212
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.509; -0.763
R _{int}	0.0668
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0516 / 0.0944
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0749 / 0.1029
Flack-Parameter	-0.0078 (0.0274)

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	723(1)	4794(1)	7963(1)	26(1)
O(1)	3013(8)	5760(6)	7294(2)	34(1)
N(1)	-687(9)	3408(7)	7226(3)	25(1)
O(3)	-2404(7)	4145(5)	8461(2)	30(1)
N(2)	2006(10)	6252(7)	8748(3)	30(1)
O(5)	-336(8)	598(6)	8329(2)	36(1)
C(3)	1804(10)	4351(7)	6225(3)	27(2)
C(8)	-3843(10)	3096(8)	8123(3)	26(1)
C(13)	4051(13)	8075(9)	9886(4)	40(2)
C(12)	2026(12)	7005(9)	9977(4)	35(2)
C(11)	1043(13)	6131(9)	9400(4)	34(2)
O(4)	-6054(8)	2669(6)	8334(3)	31(1)
C(2)	3246(11)	5537(8)	6626(4)	31(1)
C(7)	-2801(11)	2322(8)	7454(3)	26(2)
C(10)	-289(10)	-203(18)	7076(4)	45(1)
C(6)	-159(11)	3414(8)	6552(3)	28(2)
C(15)	3992(14)	7333(10)	8664(4)	36(2)
C(14)	5043(13)	8245(9)	9224(4)	39(2)
C(9)	-1790(12)	624(8)	7661(3)	32(2)
O(2)	4035(9)	4695(13)	5159(2)	64(2)
C(1)	5180(12)	6654(10)	6302(4)	38(2)
C(4)	2205(12)	4084(9)	5474(4)	38(2)
C(5)	302(16)	3028(11)	5043(4)	53(2)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
Cu(1)-N(1)	1.911(5)	N(2)-C(15)	1.367(9)	C(13)-C(12)	1.38(1)
Cu(1)-O(1)	1.929(5)	O(5)-C(9)	1.417(8)	C(12)-C(11)	1.38(1)
Cu(1)-O(3)	1.958(4)	O(5)-H(10)	0.81(2)	C(2)-C(1)	1.503(9)
Cu(1)-N(2)	1.991(6)	C(3)-C(2)	1.421(8)	C(7)-C(9)	1.55(9)
O(1)-C(2)	1.279(8)	C(3)-C(4)	1.450(9)	C(10)-C(9)	1.53(1)
N(1)-C(6)	1.307(8)	C(3)-C(6)	1.428(8)	C(15)-C(14)	1.38(1)
N(1)-C(7)	1.483(8)	C(8)-O(4)	1.258(7)	O(2)-C(4)	1.24(8)
O(3)-C(8)	1.285(7)	C(8)-C(7)	1.530(9)	C(4)-C(5)	1.51(1)
N(2)-C(11)	1.344(9)	C(13)-C(14)	1.37(1)		

Bindungswinkel			
N(1)-Cu(1)-O(1)	89.9(2)	O(3)-C(8)-C(7)	118.8(5)
N(1)-Cu(1)-O(3)	84.1(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.4(6)
O(1)-Cu(1)-O(3)	162.8(2)	C(11)-C(12)-C(13)	119.1(7)
N(1)-Cu(1)-N(2)	177.1(2)	N(2)-C(11)-C(12)	122.8(6)
O(1)-Cu(1)-N(2)	92.4(2)	O(1)-C(2)-C(3)	123.2(6)
O(3)-Cu(1)-N(2)	93.3(2)	O(1)-C(2)-C(1)	113.8(6)
C(2)-O(1)-Cu(1)	131.8(4)	C(3)-C(2)-C(1)	123.1(6)
C(6)-N(1)-C(7)	118.0(5)	N(1)-C(7)-C(9)	113.4(5)
C(6)-N(1)-Cu(1)	127.5(5)	N(1)-C(7)-C(8)	105.3(5)
C(7)-N(1)-Cu(1)	114.2(4)	C(9)-C(7)-C(8)	107.8(5)
C(8)-O(3)-Cu(1)	113.9(4)	N(1)-C(6)-C(3)	126.9(6)
C(11)-N(2)-C(15)	117.4(6)	C(14)-C(15)-N(2)	122.2(7)
C(11)-N(2)-Cu(1)	120.4(5)	C(15)-C(14)-C(13)	119.1(7)
C(15)-N(2)-Cu(1)	122.1(5)	O(5)-C(9)-C(10)	111.8(5)
C(9)-O(5)-H(10)	106(5)	O(5)-C(9)-C(7)	112.6(5)
C(2)-C(3)-C(4)	121.7(5)	C(10)-C(9)-C(7)	113.8(7)
C(2)-C(3)-C(6)	120.3(5)	O(2)-C(4)-C(3)	123.3(6)
C(4)-C(3)-C(6)	118.0(6)	O(2)-C(4)-C(5)	117.2(6)
O(4)-C(8)-O(3)	121.9(6)	C(3)-C(4)-C(5)	119.4(6)
O(4)-C(8)-C(7)	119.4(5)		

6.15. L¹⁴PyPd (21)

IUPAC-Bezeichnung	(S)-(2-Acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylatoethyl)-amido-Pyridin-Palladium(II)
Identifikationsnummer	i2t0509
Summenformel	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ Pd ₁
Molare Masse [g/mol]	382.69
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	7.3980(7); 10.2638(6); 18.764(2)
	α; β; γ; [°]
	90; 94.326(8); 90
	V [Å ³]
	1420.7(2)
Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.789
Kristallgröße [mm]	0.200 x 0.166 x 0.016
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	1.323
Theta-Bereich [°]	2.76 – 26.00
Gemessene Reflexe	8637
Unabhängige Reflexe	5548
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)	4818
Anzahl der verfeinerten Parameter	375
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	1.148; -1.098
R _{int}	0.0692
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0478 / 0.1235
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0538 / 0.1253
Flack-Parameter	0.0148 (0.0591)

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA} \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	11802(12)	-1599(11)	107(5)	34(2)
C(2)	11307(13)	-2725(11)	575(6)	33(2)
C(3)	10945(12)	-2442(9)	1322(5)	27(2)
C(4)	10561(14)	-3454(11)	1797(6)	32(3)
C(5)	10660(17)	-4901(12)	1595(7)	43(3)
C(6)	10877(13)	-1090(10)	1529(6)	31(2)
C(7)	10360(12)	817(8)	2229(5)	26(2)
C(8)	9736(11)	1032(18)	2994(4)	31(2)
C(9)	9160(20)	1487(9)	1681(5)	58(3)
C(10)	9055(13)	-2062(12)	4464(6)	41(3)
C(11)	8664(14)	-2695(13)	5055(6)	44(3)
C(12)	8389(12)	-4014(15)	5035(5)	45(3)
C(13)	8540(14)	-4660(12)	4414(6)	45(3)
C(14)	9044(11)	-3979(15)	3812(5)	34(2)
C(15)	3407(13)	6360(9)	4934(6)	36(2)
C(16)	4017(12)	7402(10)	4431(5)	28(2)
C(17)	4473(12)	7047(10)	3696(5)	29(2)
C(18)	4832(14)	8017(10)	3191(6)	32(2)
C(19)	4804(16)	9423(11)	3335(7)	40(2)
C(20)	4562(13)	5698(9)	3553(5)	29(2)
C(21)	5196(13)	3731(10)	2892(5)	32(2)
C(22)	4994(13)	3304(18)	2121(5)	35(2)
C(23)	3994(17)	2922(9)	3350(6)	47(3)
C(24)	5894(13)	6237(11)	535(5)	35(2)
C(25)	6222(16)	6789(12)	-111(6)	44(3)
C(26)	6722(13)	8086(12)	-140(6)	42(3)
C(27)	6838(14)	8785(10)	489(6)	39(2)
C(28)	6461(12)	8202(11)	1106(5)	34(2)
N(1)	10420(10)	-591(9)	2121(4)	27(2)
N(2)	9204(11)	-2709(10)	3821(4)	32(2)
N(3)	4981(11)	5134(9)	2963(4)	28(2)
N(4)	5964(11)	6928(9)	1128(5)	32(2)
O(1)	11167(11)	-3834(11)	304(4)	54(2)
O(2)	10264(10)	-3322(7)	2450(4)	35(2)
O(3)	9492(11)	62(9)	3384(4)	42(2)
O(4)	9464(12)	2202(8)	3171(4)	51(2)
O(5)	4101(11)	8501(10)	4642(4)	50(2)
O(6)	5321(10)	7753(6)	2552(4)	34(2)
O(7)	5374(11)	4245(7)	1651(4)	36(2)
O(8)	4569(12)	2235(7)	1917(4)	49(2)
Pd(1)	9866(1)	-1650(1)	2941(1)	28(1)
Pd(2)	5443(1)	6041(1)	2092(1)	26(1)

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.51(2)	C(12)-C(13)	1.35(2)	C(22)-O(7)	1.35(2)
C(2)-O(1)	1.25(2)	C(13)-C(14)	1.40(2)	C(24)-N(4)	1.32(12)
C(2)-C(3)	1.48(1)	C(14)-N(2)	1.31(2)	C(24)-C(25)	1.38(2)
C(3)-C(4)	1.41(2)	C(15)-C(16)	1.52(1)	C(25)-C(26)	1.38(2)
C(3)-C(6)	1.44(1)	C(16)-O(5)	1.20(2)	C(26)-C(27)	1.38(2)
C(4)-O(2)	1.27(2)	C(16)-C(17)	1.49(1)	C(27)-C(28)	1.35(2)
C(4)-C(5)	1.54(2)	C(17)-C(18)	1.41(2)	C(28)-N(4)	1.36(2)
C(6)-N(1)	1.29(1)	C(17)-C(20)	1.41(2)	N(1)-Pd(1)	1.953(9)
C(7)-N(1)	1.46(1)	C(18)-O(6)	1.31(1)	N(2)-Pd(1)	2.067(9)
C(7)-C(9)	1.48(1)	C(18)-C(19)	1.47(2)	N(3)-Pd(2)	1.934(8)
C(7)-C(8)	1.56(1)	C(20)-N(3)	1.31(1)	N(4)-Pd(2)	2.086(8)
C(8)-O(3)	1.26(2)	C(21)-N(3)	1.46(1)	O(2)-Pd(1)	1.980(7)
C(8)-O(4)	1.27(2)	C(21)-C(22)	1.51(2)	O(3)-Pd(1)	1.972(9)
C(10)-C(11)	1.34(2)	C(21)-C(23)	1.53(1)	O(6)-Pd(2)	1.962(7)
C(10)-N(2)	1.39(1)	C(22)-O(8)	1.20(2)	O(7)-Pd(2)	2.020(7)
C(11)-C(12)	1.37(2)				

Bindungswinkel			
O(1)-C(2)-C(3)	124(1)	O(8)-C(22)-C(21)	125(1)
O(1)-C(2)-C(1)	118.5(9)	O(7)-C(22)-C(21)	114(1)
C(3)-C(2)-C(1)	118.0(9)	N(4)-C(24)-C(25)	122(1)
C(4)-C(3)-C(6)	121.6(9)	C(24)-C(25)-C(26)	120(1)
C(4)-C(3)-C(2)	121.0(9)	C(27)-C(26)-C(25)	118(1)
C(6)-C(3)-C(2)	117.3(9)	C(28)-C(27)-C(26)	120(1)
O(2)-C(4)-C(3)	126.2(9)	C(27)-C(28)-N(4)	122(1)
O(2)-C(4)-C(5)	111(1)	C(6)-N(1)-C(7)	121.7(9)
C(3)-C(4)-C(5)	123(1)	C(6)-N(1)-Pd(1)	122.8(8)
N(1)-C(6)-C(3)	129.1(9)	C(7)-N(1)-Pd(1)	115.5(6)
N(1)-C(7)-C(9)	112.7(8)	C(14)-N(2)-C(10)	118.4(9)
N(1)-C(7)-C(8)	106.5(9)	C(14)-N(2)-Pd(1)	122.7(7)
C(9)-C(7)-C(8)	111.7(8)	C(10)-N(2)-Pd(1)	118.8(8)
O(3)-C(8)-O(4)	124.5(9)	C(20)-N(3)-C(21)	123.4(8)
O(3)-C(8)-C(7)	119(1)	C(20)-N(3)-Pd(2)	124.8(7)
O(4)-C(8)-C(7)	116(1)	C(21)-N(3)-Pd(2)	111.8(6)
C(11)-C(10)-N(2)	122(1)	C(24)-N(4)-C(28)	119.0(9)
C(10)-C(11)-C(12)	120(1)	C(24)-N(4)-Pd(2)	120.0(7)
C(13)-C(12)-C(11)	119(1)	C(28)-N(4)-Pd(2)	121.0(7)
C(12)-C(13)-C(14)	120(1)	C(4)-O(2)-Pd(1)	125.8(7)
N(2)-C(14)-C(13)	121(1)	C(8)-O(3)-Pd(1)	115.5(8)
O(5)-C(16)-C(17)	122(1)	C(18)-O(6)-Pd(2)	127.9(6)
O(5)-C(16)-C(15)	118.0(9)	C(22)-O(7)-Pd(2)	112.6(8)
C(17)-C(16)-C(15)	120.1(9)	N(1)-Pd(1)-O(3)	83.2(4)
C(18)-C(17)-C(20)	123.4(9)	N(1)-Pd(1)-O(2)	93.9(4)
C(18)-C(17)-C(16)	121.0(9)	O(3)-Pd(1)-O(2)	177.0(3)
C(20)-C(17)-C(16)	115.6(9)	N(1)-Pd(1)-N(2)	177.5(3)

O(6)-C(18)-C(17)	123.3(9)	O(3)-Pd(1)-N(2)	94.7(4)
O(6)-C(18)-C(19)	112.3(9)	O(2)-Pd(1)-N(2)	88.2(3)
C(17)-C(18)-C(19)	124(1)	N(3)-Pd(2)-O(6)	92.4(3)
N(3)-C(20)-C(17)	127.7(9)	N(3)-Pd(2)-O(7)	84.6(3)
N(3)-C(21)-C(22)	112(1)	O(6)-Pd(2)-O(7)	175.4(3)
N(3)-C(21)-C(23)	114.5(9)	N(3)-Pd(2)-N(4)	177.1(4)
C(22)-C(21)-C(23)	111.2(9)	O(6)-Pd(2)-N(4)	90.5(3)
O(8)-C(22)-O(7)	120.6(9)	O(7)-Pd(2)-N(4)	92.5(3)

6.16. L¹⁵PyPd (22)

IUPAC-Bezeichnung	(S)-(2-Acetyl-3-oxobut-1-enyl)(1-carboxylato-2-phenylethyl)-amido-Pyridin-Palladium(II)
Identifikationsnummer	ipds3955
Summenformel	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ Pd ₁
Molare Masse [g/mol]	458.78
Messtemperatur [K]	220
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	20.7507(11); 8.1720(4); 22.8006(17)
	α; β; γ; [°]
	90; 90; 90
	V [Å ³]
	3866.4(4)
Formeleinheiten	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.789
Kristallgröße [mm]	0.456 x 0.228 x 0.164
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.987
Theta-Bereich [°]	2.65 – 26.00
Gemessene Reflexe	33570
Unabhängige Reflexe	7461
Unabhängige Reflexe F ₀ > 4σ(F ₀)	6679
Anzahl der verfeinerten Parameter	487
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.550; -0.592
R _{int}	0.0487
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0282 / 0.0620
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0340 / 0.0635
Flack-Parameter	-0.0230 (0.0233)

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	-3020(1)	-4755(1)	-213(1)	33(1)
Pd(2)	-2930(1)	-8(1)	-119(1)	34(1)
O(3)	-3781(1)	-5131(3)	313(1)	40(1)
O(5)	-2244(1)	-767(3)	420(1)	45(1)
C(22)	-2327(2)	-1591(5)	899(2)	43(1)
N(1)	-3657(2)	-3811(3)	-735(1)	33(1)
C(28)	-4230(2)	139(4)	-454(2)	39(1)
N(4)	-2238(2)	842(4)	-694(1)	39(1)
C(8)	-4331(2)	-4601(4)	100(2)	40(1)
N(2)	-2366(2)	-5783(4)	365(1)	40(1)
N(3)	-3609(2)	-790(3)	393(1)	37(1)
O(8)	-4718(1)	157(4)	-751(1)	52(1)
O(1)	-2306(1)	-4199(3)	-751(1)	45(1)
C(27)	-4258(2)	-328(4)	198(2)	38(1)
O(7)	-3664(1)	587(3)	-652(1)	41(1)
C(6)	-3534(2)	-2981(4)	-1203(2)	34(1)
C(9)	-4599(2)	-5643(5)	-893(2)	45(1)
C(3)	-2920(2)	-2708(4)	-1463(1)	36(1)
C(2)	-2350(2)	-3348(5)	-1230(2)	42(1)
C(4)	-2906(2)	-1749(4)	-2017(2)	45(1)
C(26)	-3525(2)	-1673(4)	856(2)	38(1)
C(18)	-1529(3)	-7230(5)	1162(2)	53(1)
C(11)	-4035(2)	-6091(5)	-1852(2)	55(1)
C(23)	-2922(2)	-2088(4)	1126(2)	41(1)
C(7)	-4322(2)	-4161(4)	-554(2)	34(1)
C(37)	-1988(3)	2254(5)	-1587(2)	53(1)
C(39)	-1143(2)	1246(6)	-985(2)	57(1)
C(10)	-4553(2)	-5466(4)	-1556(2)	37(1)
C(36)	-2423(2)	1639(5)	-1188(2)	47(1)
C(20)	-1729(2)	-5766(6)	278(2)	52(1)
C(40)	-1601(2)	655(5)	-603(2)	49(1)
C(30)	-4578(2)	815(4)	1188(2)	42(1)
O(2)	-2439(2)	-1680(5)	-2340(1)	69(1)
C(15)	-5007(2)	-4591(6)	-1869(2)	53(1)
C(24)	-2971(3)	-3047(5)	1678(2)	54(1)
C(38)	-1348(3)	2058(5)	-1488(2)	54(1)
C(17)	-2179(2)	-7262(5)	1261(2)	52(1)
C(29)	-4514(2)	1147(4)	544(2)	43(1)
C(16)	-2587(2)	-6542(5)	852(2)	49(1)
C(13)	-4430(3)	-5040(7)	-2763(2)	68(1)
C(35)	-5079(2)	-99(7)	1410(2)	62(1)
C(12)	-3969(3)	-5867(6)	-2454(2)	69(1)
O(6)	-2513(2)	-3210(5)	2017(2)	79(1)
C(25)	-3595(3)	-3848(6)	1843(2)	66(1)
O(4)	-4823(1)	-4546(4)	383(1)	54(1)
C(33)	-4674(3)	44(8)	2380(2)	71(1)

C(14)	-4943(3)	-4398(6)	-2472(2)	67(1)
C(5)	-3502(3)	-816(5)	-2195(2)	58(1)
C(1)	-1698(3)	-3071(7)	-1500(3)	70(2)
C(21)	-1690(3)	-2016(6)	1171(2)	60(1)
C(19)	-1294(2)	-6452(6)	659(2)	60(1)
C(31)	-4117(3)	1329(6)	1591(2)	70(2)
C(34)	-5122(2)	-487(8)	1994(2)	74(2)
C(32)	-4162(3)	916(8)	2180(3)	84(2)

Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Bindungslängen					
Pd(1)-N(1)	1.939(3)	C(8)-C(7)	1.532(5)	C(23)-C(24)	1.486(5)
Pd(1)-O(1)	1.976(3)	N(2)-C(20)	1.336(5)	C(37)-C(38)	1.356(7)
Pd(1)-O(3)	2.007(2)	N(2)-C(16)	1.352(5)	C(37)-C(36)	1.376(6)
Pd(1)-N(2)	2.070(3)	N(3)-C(26)	1.291(5)	C(39)-C(40)	1.376(6)
Pd(2)-N(3)	1.939(3)	N(3)-C(27)	1.467(5)	C(39)-C(38)	1.391(6)
Pd(2)-O(5)	1.981(3)	O(1)-C(2)	1.297(5)	C(10)-C(15)	1.381(5)
Pd(2)-O(7)	2.008(3)	C(27)-C(29)	1.535(5)	C(20)-C(19)	1.373(6)
Pd(2)-N(4)	2.064(3)	C(6)-C(3)	1.422(6)	C(30)-C(35)	1.377(6)
O(3)-C(8)	1.313(5)	C(9)-C(10)	1.523(5)	C(30)-C(31)	1.391(7)
O(5)-C(22)	1.294(5)	C(9)-C(7)	1.547(5)	C(30)-C(29)	1.500(6)
C(22)-C(23)	1.401(6)	C(3)-C(2)	1.398(6)	C(15)-C(14)	1.391(6)
C(22)-C(21)	1.501(6)	C(3)-C(4)	1.488(4)	C(24)-O(6)	1.233(6)
N(1)-C(6)	1.291(5)	C(2)-C(1)	1.503(6)	C(24)-C(25)	1.498(7)
N(1)-C(7)	1.469(5)	C(4)-O(2)	1.218(5)	C(17)-C(16)	1.390(6)
C(28)-O(8)	1.219(4)	C(4)-C(5)	1.507(6)	C(13)-C(14)	1.359(7)
C(28)-O(7)	1.309(4)	C(26)-C(23)	1.434(6)	C(13)-C(12)	1.367(7)
C(28)-C(27)	1.537(5)	C(18)-C(17)	1.367(7)	C(35)-C(34)	1.372(6)
N(4)-C(40)	1.347(5)	C(18)-C(19)	1.399(7)	C(33)-C(34)	1.352(7)
N(4)-C(36)	1.358(5)	C(11)-C(10)	1.368(6)	C(33)-C(32)	1.358(8)
C(8)-O(4)	1.210(4)	C(11)-C(12)	1.391(7)	C(31)-C(32)	1.387(8)

Bindungswinkel			
N(1)-Pd(1)-O(1)	92.2(1)	C(6)-C(3)-C(4)	116.9(4)
N(1)-Pd(1)-O(3)	83.7(1)	O(1)-C(2)-C(3)	125.4(4)
O(1)-Pd(1)-O(3)	174.9(1)	O(1)-C(2)-C(1)	111.3(4)
N(1)-Pd(1)-N(2)	177.9(1)	C(3)-C(2)-C(1)	123.3(4)
O(1)-Pd(1)-N(2)	89.9(1)	O(2)-C(4)-C(3)	123.5(4)
O(3)-Pd(1)-N(2)	94.2(1)	O(2)-C(4)-C(5)	117.8(3)
N(3)-Pd(2)-O(5)	92.6(1)	C(3)-C(4)-C(5)	118.7(4)
N(3)-Pd(2)-O(7)	83.9(1)	N(3)-C(26)-C(23)	127.0(4)
O(5)-Pd(2)-O(7)	175.3(1)	C(17)-C(18)-C(19)	119.2(4)
N(3)-Pd(2)-N(4)	177.4(1)	C(10)-C(11)-C(12)	121.0(4)
O(5)-Pd(2)-N(4)	89.9(1)	C(22)-C(23)-C(26)	122.8(3)
O(7)-Pd(2)-N(4)	93.6(1)	C(22)-C(23)-C(24)	121.8(4)
C(8)-O(3)-Pd(1)	114.3(2)	C(26)-C(23)-C(24)	115.4(4)

C(22)-O(5)-Pd(2)	126.2(3)	N(1)-C(7)-C(8)	109.3(3)
O(5)-C(22)-C(23)	125.5(4)	N(1)-C(7)-C(9)	111.2(3)
O(5)-C(22)-C(21)	110.6(4)	C(8)-C(7)-C(9)	107.3(3)
C(23)-C(22)-C(21)	123.8(4)	C(38)-C(37)-C(36)	119.3(4)
C(6)-N(1)-C(7)	121.5(3)	C(40)-C(39)-C(38)	118.6(5)
C(6)-N(1)-Pd(1)	125.5(3)	C(11)-C(10)-C(15)	118.3(4)
C(7)-N(1)-Pd(1)	113.0(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.3(3)
O(8)-C(28)-O(7)	123.5(3)	C(15)-C(10)-C(9)	121.3(4)
O(8)-C(28)-C(27)	120.5(3)	N(4)-C(36)-C(37)	122.6(4)
O(7)-C(28)-C(27)	115.9(3)	N(2)-C(20)-C(19)	123.6(4)
C(40)-N(4)-C(36)	117.3(4)	N(4)-C(40)-C(39)	122.7(4)
C(40)-N(4)-Pd(2)	123.2(3)	C(35)-C(30)-C(31)	116.1(4)
C(36)-N(4)-Pd(2)	119.5(3)	C(35)-C(30)-C(29)	121.7(4)
O(4)-C(8)-O(3)	123.2(3)	C(31)-C(30)-C(29)	122.1(4)
O(4)-C(8)-C(7)	121.4(4)	C(10)-C(15)-C(14)	120.3(4)
O(3)-C(8)-C(7)	115.3(3)	O(6)-C(24)-C(23)	122.3(5)
C(20)-N(2)-C(16)	117.5(4)	O(6)-C(24)-C(25)	117.5(4)
C(20)-N(2)-Pd(1)	123.3(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.1(4)
C(16)-N(2)-Pd(1)	119.2(3)	C(37)-C(38)-C(39)	119.5(4)
C(26)-N(3)-C(27)	121.1(3)	C(18)-C(17)-C(16)	118.8(4)
C(26)-N(3)-Pd(2)	125.3(3)	C(30)-C(29)-C(27)	113.0(3)
C(27)-N(3)-Pd(2)	113.5(2)	N(2)-C(16)-C(17)	122.6(4)
C(2)-O(1)-Pd(1)	126.4(3)	C(14)-C(13)-C(12)	119.2(4)
N(3)-C(27)-C(29)	111.3(3)	C(34)-C(35)-C(30)	122.1(4)
N(3)-C(27)-C(28)	108.8(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.2(5)
C(29)-C(27)-C(28)	108.4(3)	C(34)-C(33)-C(32)	119.3(5)
C(28)-O(7)-Pd(2)	113.8(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.9(4)
N(1)-C(6)-C(3)	127.2(4)	C(20)-C(19)-C(18)	118.3(5)
C(10)-C(9)-C(7)	113.5(3)	C(32)-C(31)-C(30)	121.3(5)
C(2)-C(3)-C(6)	122.8(3)	C(33)-C(34)-C(35)	120.8(5)
C(2)-C(3)-C(4)	120.3(4)	C(33)-C(32)-C(31)	120.3(5)
N(1)-Pd(1)-O(1)	92.2(1)	C(6)-C(3)-C(4)	116.9(4)
N(1)-Pd(1)-O(3)	83.7(1)	O(1)-C(2)-C(3)	125.4(4)
O(1)-Pd(1)-O(3)	174.9(1)	O(1)-C(2)-C(1)	111.3(4)
N(1)-Pd(1)-N(2)	177.9(1)	C(3)-C(2)-C(1)	123.3(4)
O(1)-Pd(1)-N(2)	89.9(1)	O(2)-C(4)-C(3)	123.5(4)
O(3)-Pd(1)-N(2)	94.2(1)	O(2)-C(4)-C(5)	117.8(3)
N(3)-Pd(2)-O(5)	92.6(1)	C(3)-C(4)-C(5)	118.7(4)
N(3)-Pd(2)-O(7)	83.9(1)	N(3)-C(26)-C(23)	127.0(4)
O(5)-Pd(2)-O(7)	175.3(1)	C(17)-C(18)-C(19)	119.2(4)
N(3)-Pd(2)-N(4)	177.4(1)	C(10)-C(11)-C(12)	121.0(4)
O(5)-Pd(2)-N(4)	89.9(1)	C(22)-C(23)-C(26)	122.8(3)
O(7)-Pd(2)-N(4)	93.6(1)	C(22)-C(23)-C(24)	121.8(4)
C(8)-O(3)-Pd(1)	114.3(2)	C(26)-C(23)-C(24)	115.4(4)

6.16. L⁸PyCu (23)

IUPAC-Bezeichnung	(S,E)-(1-Carboxylatoethyl)(2-(ethoxycarbonyl)-3-oxobut-1-enyl)-amido-Pyridin-Kupfer(II)
Identifikationsnummer	i2t0750
Summenformel	C ₁₅ H ₁₈ Cu ₁ N ₂ O ₅
Molare Masse [g/mol]	369.85
Messtemperatur [K]	200
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁
Zelldimensionen	a; b; c; [Å]
	13.1328(13); 4.9924(3); 13.3229(13)
	α; β; γ; [°]
	90; 113.286(7); 90
	V [Å ³]
	802.4 (1)
Formeleinheiten	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.531
Kristallgröße [mm]	0.295 x 0.170 x 0.076
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	1.387
Theta-Bereich [°]	4.29 – 25.98
Gemessene Reflexe	4113
Unabhängige Reflexe	2875
Unabhängige Reflexe F _O > 4σ(F _O)	2431
Anzahl der verfeinerten Parameter	208
Maximale Restelektronendichte [e ⁻ /Å ³]	0.484; -0.537
R _{int}	0.0560
R ₁ / wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0350 / 0.0807
R ₁ / wR ₂ (alle Daten)	0.0433 / 0.0929
Flack-Parameter	-0.0157 (0.0202)

Lageparameter ($\cdot 10^{-4}$) und Koeffizienten U_{eq} [$\text{\AA}^2 \cdot 10^{-4}$]:

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	10940(4)	10272(11)	1342(4)	39(1)
C(2)	10375(3)	8306(9)	1810(4)	29(1)
C(3)	10955(3)	6772(9)	2738(4)	28(1)
C(4)	12162(3)	7035(10)	3339(4)	32(1)
C(5)	13734(4)	5289(18)	4790(5)	59(2)
C(6)	13957(4)	3496(16)	5763(5)	59(2)
C(7)	10420(3)	4758(9)	3131(4)	26(1)
C(8)	8953(3)	2073(9)	3199(3)	26(1)
C(9)	7887(3)	988(13)	2313(3)	26(1)
C(10)	8706(4)	3150(11)	4150(4)	38(1)
C(11)	6052(3)	5768(17)	-325(3)	38(1)
C(12)	5175(4)	6513(10)	-1242(4)	44(1)
C(13)	5314(4)	8607(13)	-1846(4)	49(1)
C(14)	6330(4)	9798(11)	-1521(4)	43(1)
C(15)	7188(4)	8915(10)	-581(4)	34(1)
N(1)	9374(3)	4217(7)	2714(3)	26(1)
N(2)	7047(3)	6875(8)	15(3)	29(1)
O(1)	9323(2)	8156(7)	1269(3)	32(1)
O(2)	12778(3)	8516(9)	3140(3)	52(1)
O(3)	12547(2)	5282(9)	4182(3)	41(1)
O(4)	7399(2)	2566(6)	1504(3)	31(1)
O(5)	7548(2)	-1238(6)	2423(3)	30(1)
Cu(1)	8245(1)	5714(1)	1430(1)	25(1)

Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]:

Bindungslängen					
C(1)-C(2)	1.506(6)	C(7)-N(1)	1.290(5)	C(13)-C(14)	1.366(8)
C(2)-O(1)	1.284(5)	C(8)-N(1)	1.467(6)	C(14)-C(15)	1.384(6)
C(2)-C(3)	1.397(6)	C(8)-C(10)	1.525(6)	C(15)-N(2)	1.349(6)
C(3)-C(7)	1.439(6)	C(8)-C(9)	1.530(5)	N(1)-Cu(1)	1.918(4)
C(3)-C(4)	1.472(6)	C(9)-O(5)	1.228(7)	N(2)-Cu(1)	2.005(4)
C(4)-O(2)	1.201(6)	C(9)-O(4)	1.283(6)	O(1)-Cu(1)	1.943(3)
C(4)-O(3)	1.354(6)	C(11)-N(2)	1.323(6)	O(4)-Cu(1)	1.950(3)
C(5)-O(3)	1.445(5)	C(11)-C(12)	1.358(6)	O(5)-Cu(1)#1	2.421(3)
C(5)-C(6)	1.506(9)	C(12)-C(13)	1.375(8)	Cu(1)-O(5)#2	2.421(3)

Bindungswinkel			
O(1)-C(2)-C(3)	123.7(4)	N(2)-C(15)-C(14)	121.4(5)
O(1)-C(2)-C(1)	113.8(4)	C(7)-N(1)-C(8)	119.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.6(4)	C(7)-N(1)-Cu(1)	128.2(3)
C(2)-C(3)-C(7)	122.1(4)	C(8)-N(1)-Cu(1)	112.6(2)
C(2)-C(3)-C(4)	121.7(4)	C(11)-N(2)-C(15)	117.4(4)
C(7)-C(3)-C(4)	116.1(4)	C(11)-N(2)-Cu(1)	120.2(3)
O(2)-C(4)-O(3)	121.2(4)	C(15)-N(2)-Cu(1)	122.2(3)
O(2)-C(4)-C(3)	127.5(5)	C(2)-O(1)-Cu(1)	130.1(3)
O(3)-C(4)-C(3)	111.2(4)	C(4)-O(3)-C(5)	115.4(4)
O(3)-C(5)-C(6)	106.2(5)	C(9)-O(4)-Cu(1)	115.6(3)
N(1)-C(7)-C(3)	125.4(4)	C(9)-O(5)-Cu(1)#1	105.7(3)
N(1)-C(8)-C(10)	110.5(4)	N(1)-Cu(1)-O(1)	90.2(1)
N(1)-C(8)-C(9)	107.9(4)	N(1)-Cu(1)-O(4)	84.0(1)
C(10)-C(8)-C(9)	109.6(3)	O(1)-Cu(1)-O(4)	165.0(1)
O(5)-C(9)-O(4)	124.8(4)	N(1)-Cu(1)-N(2)	173.7(2)
O(5)-C(9)-C(8)	119.6(4)	O(1)-Cu(1)-N(2)	92.9(1)
O(4)-C(9)-C(8)	115.6(5)	O(4)-Cu(1)-N(2)	91.7(1)
N(2)-C(11)-C(12)	124.4(6)	N(1)-Cu(1)-O(5)#2	94.8(1)
C(11)-C(12)-C(13)	118.2(5)	O(1)-Cu(1)-O(5)#2	96.6(1)
C(14)-C(13)-C(12)	119.0(5)	O(4)-Cu(1)-O(5)#2	97.6(1)
C(13)-C(14)-C(15)	119.5(5)	N(2)-Cu(1)-O(5)#2	90.4(1)

7. Literaturverzeichnis

- ¹ K. Nakajima, M. Kojima, K. Toriumi, K. Saito, Fujita, *J. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 760
- ² R. Ando et al., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 1337
- ³ A. Chandan, B. Rajesh, D. Buddhadeb, *Polyhedron*, **2008**, 27 (6), 1556
- ⁴ M. M. Taqui Kahn et al., *Tetrahedron: Asymmetry Vol. 2*, **1991**, 10, 1015
- ⁵ A. P. Gulya, K. S. Lozan-Tyrshu, V. I. Tsapkov, Y. M. Chumakov, E. Zhanno, V. F. Rudik, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2013**, 83(3), 530
- ⁶ S. Alghool, M. S. Zoromba, H. F. A. El-Halim, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2013**, 112, 671
- ⁷ S. Alghool, M. S. Zoromba, H. F. A. El-Halim, *J. Rare Earths*, **2013**, 31(7), 715
- ⁸ J. Zuo, C. Bi, Y. Fan, D. Buac, C. Nardon, K. G. Daniel, Q. P. Dou, *J. Inorg. Biochem.*, **2013**, 118, 83
- ⁹ S. M. Seyedi et al., *Chin. Chem. Lett.*, **2010**, 21, 1303
- ¹⁰ M. Rong, J. Wang, Y. Shen, J. Han, *Catal. Commun.*, **2012**, 20, 51-53
- ¹¹ M. S. Nandhini, R. V. Krishnakumar, S. Natarajan, *Acta Cryst E*, **2002**, 58, m127
- ¹² D. Helm, B. Hossain, *Acta Cryst B*, **1969**, 25, 457
- ¹³ J. Müller, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 14, 2836
- ¹⁴ B. Kaptein, W. L. Noorduin, H. Meeke, W. J. P. Enckevort, R. M. Kellogg, E. Vlieg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 7226
- ¹⁵ M. Goodman, J. Zhang, P. Gantzel, E. Benedetti, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 9589
- ¹⁶ T. Baul, C. Masharing, G. Ruisi, R. Jirasko, M. Holcapek, D. Vos, D. Wolstenholme, A. Linden, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4849
- ¹⁷ M. Ghorbanloo, M. Jaworska, P. Paluch, G. Li, L. Zhou, *Transition Met. Chem.*, **2013**, 38, 511
- ¹⁸ B. M. Draskovic, G. A. Bogdanovic, M. A. Neelakantan, A. Chamayou, S. Thalamuthu, Y. S. Avadhut, J. Günne, S. Banerjee, C. Janiak, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 1665
- ¹⁹ Y. Özcan, S. Die, I. Sakiyan, E. Logoglu, *J. Mol. Struct.*, **2003**, 658, 207
- ²⁰ H. Bahron, F. M. Fadzil, K. Kassim, A. Hemamalini, H. Fun, *Acta Cryst E*, **2011**, 67, o1331
- ²¹ S. A. Ba-Salamah, N. E. Eltayeb, S. G. Teoh, K. M. Lo, *Acta Cryst E*, **2011**, 67, o2389
- ²² S. A. Ba-Salamah, N. E. Eltayeb, S. G. Teoh, K. M. Lo, *Acta Cryst E*, **2011**, 67, o2113
- ²³ R. J. Butcher, O. McKern, G. M. Mockler, *J. Chem. Cryst.* **2003**, 33, 891
- ²⁴ H. Brunner, C. Crumey, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 142, 7
- ²⁵ T. Benincori, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 13, 2480-2487
- ²⁶ Holtzclaw, Henry F., Jr.; Collman, James P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 3318-3322
- ²⁷ J. P. Collman, *Angew. Chem.*, **1965**, 4, 154-161
- ²⁸ C. M. Silvernail, G. Yap, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, V. W. Day, J. A. Belot, *Polyhedron*, **2001**, 20, 3113
- ²⁹ A. Dohring, R. Goddard, P. W. Jolly, C. Kruger, V. R. Polyakov, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 177
- ³⁰ L. R. Claisen, *Chem. Ber.*, **1893**, 26, 2731
- ³¹ L. Wolf, E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, 346, 76
- ³² A. F. Arrieta, A. Mostad, *Acta Cryst. E*, **2001**, 57, o669
- ³³ A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 11, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ³⁴ L. Crombie, D. E. Games, A. W. G. James, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 464
- ³⁵ A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441-451
- ³⁶ M. Bonamico, V. Fares, P. Imperatori, *Acta Cryst. C*, **1987**, 1287
- ³⁷ A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 14, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ³⁸ A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 15, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ³⁹ V. D. Vreshch, J. Yang, H. Zhang, A. S. Filatov, E. V. Dikarev, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8430
- ⁴⁰ M. Raban, D. Haritos, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 5178
- ⁴¹ R. L. Belford, A. E. Martell, A. Calvin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, 2, 11
- ⁴² K. Kato, T. Yamada, T. Takai, S. Inoki, S. Isayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 179
- ⁴³ R. C. Elder, *Inorg. Chem.*, **1967**, 1117
- ⁴⁴ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, **1986**, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York
- ⁴⁵ M. Gróf, V. Milata, J. Kozisek, *Acta Cryst. E*, **2006**, 62, o4464
- ⁴⁶ M. Gróf, V. Milata, J. Kozisek, M. Tokarcik, *Acta Cryst. E*, **2006**, 62, o4060
- ⁴⁷ L. Wolf, E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, 346, 76
- ⁴⁸ B. König, M. Pelka, I. Dix, P. G. Jones, *Acta Cryst C*, **1998**, 1468

- ⁴⁹ S., Shigeki, U. Takahiro, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4383
- ⁵⁰ P. Cernuchova, V. Milata, J. Salon, A. Gatial, J. Lesko, N. Pronayova, Z. Rappoport, A. Loupy, G. Vo-Thanh, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 22, 4870
- ⁵¹ B. Bazhin, K. Gorbunova, S. Kudyakova, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2013**, 83, 1330
- ⁵² R. Wegner, M. Gottschaldt, H. Görls, E. G. Jäger, D. Klemm, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 10, 2143
- ⁵³ E. M. Opozda, W. Lasocha, B. Włodarczyk-Gajda, *J. Mol. Struct.*, **2003**, 657, 199
- ⁵⁴ Thomas Steiner, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 50-80
- ⁵⁵ J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. Chang, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1689
- ⁵⁶ J. Kolodziejczak, A. A. Wozniak, A. Sporzynski, A. Kochel, A. Koll, *J. Mol. Struct.*, **2010**, 976, 290
- ⁵⁷ Y. Özcan, S. Die, I. Sakiyan, E. Logoglu, *J. Mol. Struct.*, **2003**, 658, 207
- ⁵⁸ M. Ebel, D. Rehder, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 18, 7083
- ⁵⁹ T. J. Kistenmacher, G. A. Rand, R. E. Marsh, *Acta Cryst B*, **1974**, 30, 2573
- ⁶⁰ J. Janczaka, D. Zobel, P. Luger, *Acta Cryst C*, **1997**, 53, 1901
- ⁶¹ M. N. Frey, T. F. Koetzle, M. S. Lehmann, W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 58, 2547
- ⁶² A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 37, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ⁶³ V. Jeseentharani, J. Selvakumar, A. Dayalan, B. Varghese, K. S. Nagaraja, *J. Mol. Struct.*, **2010**, 966, 122
- ⁶⁴ M. A. Harrad, B. Boualy, M. A. Ali, L. Firdoussi, C. Rizzoli, *Acta Cryst. E*, **2011**, 67, o1269
- ⁶⁵ T. Shieh, C. Lin, A. T. McKenzie, S. R. Byrn, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 3103
- ⁶⁶ H. Baker, H. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 1652
- ⁶⁷ H. Baker, H. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 3060
- ⁶⁸ B. Weber, I. Käpplinger, H. Görls, E. G. Jäger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2794
- ⁶⁹ P. Vandrum, A. Guiguen, C. Cauvin, B. Georges, K. Van, C. Michaux, C. Cardona, G. Mbemba, JF. Mouscadet, L. Hevesi, C. Lint, J. Wouters, *Eur. J. Med. Chem.*, **2011**, 46, 1749
- ⁷⁰ R. Santo, R. Costi, A. Roux, M. Artico, A. Lavecchia, L. Marinelli, E. Novellino, L. Palmisano, M. Andreotti, R. Amici, C. M. Galluzzo, L. Nencioni, A. T. Palamara, Y. Pommier, C. Marchand, *J. Med. Chem.*, **2006**, 49, 1939
- ⁷¹ C. C. Gatto, E. S. Lang, A. Kupfer, A. Hagenbach, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1286
- ⁷² G. Brancatelli, G. Bruno, F. Nicolo, L. Canfora, G. Ruisi, *Acta Cryst. E*, **2011**, 67, o1366
- ⁷³ J. E. Davies, B. M. Gatehouse, K. S. Murray, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 2523
- ⁷⁴ G. A. Brewer, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 1529
- ⁷⁵ G. A. Morris, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2001**, 174, 15
- ⁷⁶ N. T. S. Phan, D. H. Brown, H. Adams, S. E. Spey, P. Styring, *Dalton Trans.*, **2004**, 1348
- ⁷⁷ Y. Shimazaki, N. Arai, T. J. Dunn, T. Yajima, F. Tani, C. Ramogida, T. Storr, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2469
- ⁷⁸ T. Storr, P. Verma, R. C. Pratt, E. C. Wasinger, Y. Shimazaki, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15448
- ⁷⁹ E. G. Jäger, K. Schuhmann, H. Görls, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 255, 295
- ⁸⁰ L. Wolf, E. G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, 346, 76
- ⁸¹ J. Wagner, H. Görls, H. Keutel, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 78
- ⁸² S. Kumar, D. N. Dhar, P. N. Saxena, *J. Sci. Ind. Res.*, **2009**, 68, 181
- ⁸³ B. Dash, P. K. Mahapatra, D. Panda, J. M. Patnaik, *J. Indian Chem. Soc.*, **1984**, 61, 1061
- ⁸⁴ N. Raman, A. Kulandaisamy, C. Thangaraja, K. Jesayasubramanian, *Trans. Met. Chem.*, **2003**, 28, 29
- ⁸⁵ M. Nagarathinam, K. Saravanan, W. L. Leong, P. Balaya, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 4462
- ⁸⁶ A. Raso, J. J. Fiol, A. Zafra, A. Castro, A. Cabrero, I. Mata, E. Molins, *Polyhedron*, **2003**, 22, 403
- ⁸⁷ M. Rong, C. Liu, J. Han, W. Sheng, Y. Zhang, H. Wang, *Catal. Lett.*, **2008**, 125, 52
- ⁸⁸ T. S. Basu, D. Vos, A. Linden, *Invest New Drugs*, **2009**, 27, 419
- ⁸⁹ J. Zhang, L. Li, L. Ma, F. Zhang, Z. Zhang, S. Wang, *Eur. J. Med. Chem.*, **2011**, 46, 5711
- ⁹⁰ M. Sabat, M. Jezowska, H. Kozłowski, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, 37, L511
- ⁹¹ A. Seifert, C. Wagner, K. Merzweiler, *Acta Cryst. E*, **2011**, 67, m1362
- ⁹² A. Caubet, V. Moreno, E. Molins, C. Miravittles, *J. Inorg. Biochem.*, **1992**, 48, 135
- ⁹³ A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 55, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ⁹⁴ C. M. Gramaccioli, R. E. Marsh, *Acta Cryst*, **1966**, 21, 594
- ⁹⁵ E. Dubler, N. Cathomas, G. B. Jameson, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 123, 99
- ⁹⁶ R. D. Gillard, R. Mason, N. C. Payne, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1864
- ⁹⁷ X. Yang, J. D. Ranford, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 4, 781
- ⁹⁸ Z. Qui, L. Li, Y. Lui, T. Xu, D. Wang, *Acta Cryst E*, **2008**, 64, m745
- ⁹⁹ A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 37, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ¹⁰⁰ F. Borbone, A. Carella, U. Caruso, G. Roviello, A. Tuzi, P. Dardano, S. Lettieri, P. Maddalena, A. Barsella, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1846

-
- ¹⁰¹ A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 55, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ¹⁰² A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 41, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ¹⁰³ R. S. Vagg, *Acta Cryst B*, **1979**, 35, 341
- ¹⁰⁴ A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 55, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ¹⁰⁵ K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1420
- ¹⁰⁶ X. G. Zhou, X. Q. Yu, J. S. Huang, C. M. Che, *Chem. Commun.*, **1999**, 2377
- ¹⁰⁷ H. Brunner, I. Dem, W. Dirnberger, K.P.R.W. Ittner, M. Zimmermann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 51
- ¹⁰⁸ A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 66, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ¹⁰⁹ A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 13, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ¹¹⁰ A. Hentsch, *Diplomarbeit*, **2009**, 60, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- ¹¹¹ J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 1259
- ¹¹² J. Christoffers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, **1997**, 1, 3141
- ¹¹³ A. Hentsch, Ch. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2014**, 640, 339
- ¹¹⁴ T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3632-3640
- ¹¹⁵ STOE & Cie, X-STEP32 Version 1.05a, **1999**, STOE & Cie GmbH Darmstadt
- ¹¹⁶ G. M. Sheldrick, *Acta Cryst A*, **2008**, 34, 112
- ¹¹⁷ A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spangna, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 115
- ¹¹⁸ K. Brandenburg, G. Bergerhoff, *Diamond Version 3.2i*, **1996**, Visual Crystal Structure Information System, Bonn

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Dipl. Chem. Andreas Hentsch
Adresse Max-Nenke-Straße 1, 06120 Halle (Saale)
Geburtsort und Datum Zittau, 08.06.1985

Akademische Ausbildung

10/2004 - 07/2009 Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
Vertiefungsstudium: anorganische Chemie
Diplomarbeit: "Synthese und Charakterisierung"
Abschluss Diplom (Note 1,0)

10/2009 - 06/2011 Graduiertenstipendiat der Landes Sachsen-Anhalt
Promotion im Fachbereich Anorganische Chemie

07/2011 - 06/2014 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-
Universität Halle-Wittenberg
Promotion im Fachbereich Anorganische Chemie
Thema: "Synthese, Strukturen und Koordinationsverhalten von
neuartigen Schiffischen Basen der natürlichen Aminosäuren"

Ort/Datum/Unterschrift

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß veröffentlichtem oder unveröffentlichtem Werken entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Ort/Datum/Unterschrift