

Schema 3. a: Et₃SiCl, Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin (katal.), 20 °C. b: 3.2 Äquiv. nBu₃SnH, AIBN, Toluol, 90 °C. c: Bu₃NF, THF, 0 °C; Ph₃BiCO₃, CH₃CN, Rückfluß. d: MCPBA, CH₂Cl₂, 20 °C; Toluol, Rückfluß. e: MnO₂, NaCN, MeOH, 20 °C.

Daten ($J_{1,2} = J_{5,1} = 8.2$, $J_{2,3} = 4$ Hz) gefolgt, die mit denen von **2b** übereinstimmen.

2c wurde durch Abspaltung der Silylschutzgruppen und oxidative Spaltung der Glycoleinheiten in ein Gemisch der Aldehyde **4** ($[\alpha]_D = -12$ ($c = 1$ in CHCl₃)) und **5** ($[\alpha]_D = -32$ ($c = 0.8$ in CHCl₃)) überführt, die nach säulenchromatographischer Reinigung in 40 bzw. 20% Ausbeute bezogen auf **2c** isoliert wurden. Das Carabapenam **4** ergab nach Oxidation mit MCPBA und Thermolyse des entstandenen Sulfoxids in siedendem Toluol in 80% Ausbeute das Carabapenem **5**. Abschließend wurde der Carabapenem-methylester **6** ($[\alpha]_D = -26$ ($c = 0.5$ in CHCl₃)) in 75% Ausbeute aus **5** hergestellt.

Mit den hier vorgestellten und den bereits früher veröffentlichten Ergebnissen^[1,5] haben wir gezeigt, daß die auf der Verwendung von D-Glucosamin als chiralem Auxiliar in der Staudinger-Reaktion beruhende Synthesestrategie^[5] ein leistungsfähiger und vielseitiger Ansatz zur Synthese der wichtigsten β -Lactam-Typen ist. Weitere Untersuchungen zur Anwendung dieser Ergebnisse in der Synthese optisch aktiver Carabapeneme und Carbacephem^[16] werden gegenwärtig von uns durchgeführt.

Eingegangen am 24. Dezember 1992 [Z 5773]

- [1] J. S. Kahan, F. Kahan, R. Goegelman, S. A. Currie, M. Jackson, E. O. Stapley, A. K. Miller, D. Hendin, S. Mochales, S. Hernández, H. B. Woodruff, J. Birnbaum, *J. Antibiot.* **1979**, 32, 1; K. Yamamoto, T. Yoshioka, Y. Kato, N. Shibamoto, K. Okamura, Y. Shimauchi, T. Ishikura, *ibid.* **1980**, 33, 796.
- [2] J. B. Doherty, B. M. Ashe, L. W. Argenbright, P. L. Barker, R. J. Bonney, G. O. Chandler, M. E. Dahlgren, C. P. Dorn, P. E. Finke, R. A. Firestone, D. Fletcher, W. K. Hagmann, R. Mumford, L. O'Grady, A. L. Maycock, J. M. Pisano, S. K. Shah, K. R. Thompson, M. Zimmerman, *Nature* **1986**, 322, 192.
- [3] R. A. Firestone, P. L. Barker, J. M. Pisano, B. M. Ashe, M. E. Dahlgren, *Tetrahedron* **1990**, 46, 2255; W. K. Hagmann, K. R. Thompson, S. K. Shah, P. E. Finke, B. M. Ashe, H. Weston, A. L. Maycock, J. B. Doherty, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1992**, 2, 681.
- [4] Einige neuere Übersichten: T. Nagahara, T. Kametani, *Heterocycles* **1987**, 25, 729; G. I. Georg in *Studies in Natural Product Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: A.-ur. Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 431; C. Palomo in *Recent Progress in the Chemical Synthesis of Antibiotics* (Hrsg.: G. Lukacs, M. Ohno), Springer, Berlin, **1990**, S. 565.
- [5] D. H. R. Barton, A. Gateau-Olesker, J. Anaya-Mateos, J. Cléophax, S. D. Gero, A. Chiaroni, C. Riche, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 3211.

[6] M. D. Bach, F. Frolov, C. Hoornaert, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1841; M. D. Bach, A. De Mesmaeker, N. Stevenart-De Mesmaeker, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2637.

[7] Umfassende Übersichten: D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417; B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis; Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**; D. J. Hart, *Science* **1984**, 223, 883; M. Ramaiah, *Tetrahedron* **1987**, 43, 3541.

[8] D. L. J. Clive, G. J. Chittattu, V. Farina, W. A. Kiel, S. M. Menchen, C. G. Russell, A. Singh, C. K. Wong, N. J. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4438; V. K. Yadav, A. G. Fallis, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1541.

[9] K. Schmidt, S. O'Neal, T. C. Chan, C. P. Alexis, J. M. Uribe, K. Losserer, C. G. Gutierrez, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7301.

[10] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. De Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron* **1980**, 36, 2783.

[11] Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

[12] D. H. R. Barton, S. D. Gero, C. D. Maycock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1982**, 1541; D. H. R. Barton, J. P. Finet, W. B. Motherwell, C. Pichon, *Tetrahedron* **1986**, 42, 5627.

[13] J. P. Danehy, W. E. Hunter, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2047; L. E. Overman, E. M. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 771; M. D. D. Allen in *Organic Synthesis Collective Vol. 2* (Hrsg.: A. H. Blatt), Wiley, New York, **1943**, S. 580; H. C. Brown, P. M. Weissmann, N. M. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1458.

[14] E. J. Corey, N. W. Gilman, B. E. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5616.

[15] D. H. R. Barton, J. Anaya, A. Gateau-Olesker, S. D. Gero, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6641.

[16] R. N. Guthikonda, L. D. Cama, B. G. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7585; R. A. Firestone, J. L. Fahey, N. S. Maciejewicz, G. S. Patel, B. G. Christensen, *J. Med. Chem.* **1977**, 20, 551.

CD-Methode der gekoppelten Oszillatoren: neue Chromophore für NH₂-Gruppen**

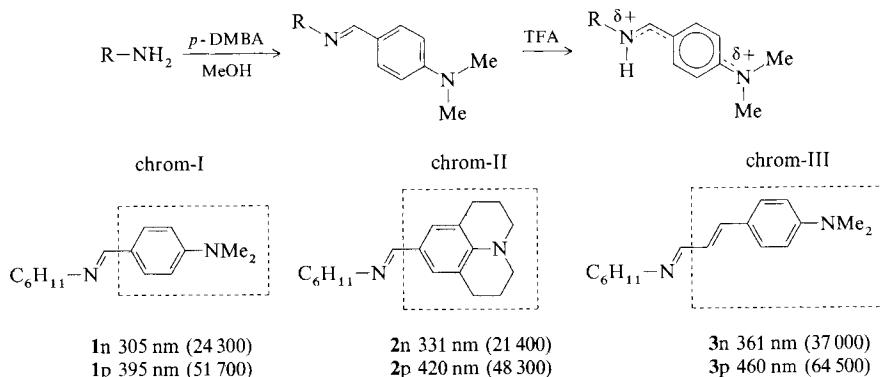
Von Dario Gargiulo, Guolin Cai, Norihiro Ikemoto, Nina Bozhkova, Joshua Odingo, Nikolina Berova und Koji Nakanishi*

Die CD-Methode der gekoppelten Oszillatoren (CD exciton chirality method) ist ein Verfahren, um im Mikromäßigstab die absolute Konfiguration und Konformation von Verbindungen mit zwei oder mehr Chromophoren zu bestimmen^[1, 2]. Verbindungen mit Hydroxygruppen werden an diesen als *para*-substituierte Benzoate oder durch andere symmetrische Chromophore derivatisiert, die identisch sein können oder auch nicht. Bei einer räumlichen Wechselwirkung zwischen zwei identischen Benzoateinheiten spalten die CD-Banden in einen negativen und einen positiven Teil auf, wobei die Vorzeichen durch die absolute Orientierung der beiden elektrischen Übergangsdipolmomente bestimmt sind. Die CD-Spektren von Verbindungen mit zwei verschiedenen Chromophoren, z.B. von Methylgalactopyranosid-2,4-bis-(*p*-brombenzoat)-3,6-bis(*p*-methoxycinnamat), sind sehr komplex und für die jeweilige Verbindung charakteristisch. Die Tatsache, daß derartige charakteristische CD-Spektren durch paarweise Summation der CD-Kurven der wechselwirkenden Chromophore wiedergegeben werden können, wird zur Strukturaufklärung bei Oligosacchariden genutzt^[2, 3]. Üblicherweise werden auch Aminogruppen acyliert und ähnlich wie Hydroxygruppen behandelt^[3–7].

Nachfolgend beschreiben wir drei Chromophore, die an primäre Amine auch in Gegenwart freier Hydroxygruppen selektiv gebunden werden können (Schema 1). Die Aldehyde

[*] Prof. K. Nakanishi, Dr. D. Gargiulo, Dr. G. Cai, Dr. N. Ikemoto, Dr. N. Bozhkova, J. Odingo, Prof. N. Berova
Department of Chemistry
Columbia University, New York, NY 10027 (USA)
Telefax: Int. + 212/932-8273

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (Grant 34509 für K. N. und 5F32CA08972 für N. I.) und der National Science Foundation (INT 90-15531 für K. N. und N. Berova) gefördert.



Schema 1. Oben: Neutrale und protonierte Schiff-Basen aus einem primären Amin und *para*-Dimethylaminobenzaldehyd (pDMBA). Unten: Schiff-Basen aus Cyclohexylamin und pDMBA, Julolidincarbaldehyd[9] sowie *para*-Dimethylaminozimtaldehyd. Die von den Aldehyden gelieferten chromophoren Gruppen sind mit chrom-I, chrom-II bzw. chrom-III bezeichnet. Die für die neutralen (*n*) und protonierten Verbindungen (*p*) angegebenen λ_{max} -Werte und in Klammern ε_{max} -Werte wurden für **1** und **2** in Acetonitril und für **3** in Methanol bestimmt. Die Protonierung erfolgte durch Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) zur Lösung in der Meßzelle.

para-Dimethylaminobenzaldehyd^[8], Julolidincarbaldehyd^[9] und *para*-Dimethylaminozimtaldehyd^[8] reagieren unter sehr milden Bedingungen in hohen Ausbeuten zu Schiff-Basen, die bei Protonierung in cyaninartige Farbstoffe übergehen, was zu sehr starken bathochromen Verschiebungen und zwei- bis dreimal höheren ε -Werten führt (Schema 1)^[10]. Da die Kopplung der Chromophore in etwa der Absorptionsintensität proportional ist, erhöhen Chromophore mit intensiver Absorption die Empfindlichkeit der Methode. Chromophore, die bei größeren Wellenlängen absorbieren, sind dann von Bedeutung, wenn die Proben selbst chromophore Gruppen oder Verunreinigungen enthalten, so daß sich Absorptionsbanden überlagern und daher die Analyse beeinträchtigen könnten.

Als Modellverbindungen wurden die chiralen Amine (*R,R*)-(-)-1,2-Diaminocyclohexan, das sich aus Kasugamycin ableitende 1,3-Diamin^[11] sowie Methyl- α -L-acosaminid mit den drei Aldehyden derivatisiert (Schema 2)^[18] und die UV/VIS-^[11] und CD-Spektren vor und nach der Protonierung aufgenommen (Abb. 1, Tabelle 1). Das 1,3-Diamin wurde direkt, ohne die Hydroxygruppen zu schützen, zu den doppelten Schiff-Basen **7** und **8** umgesetzt. Für das Acosaminiderivat **9** wurde die Aminogruppe mit chrom-III und die Hydroxygruppe mit dem *para*-methoxyphenylpentadienoat-Chromophor(chrom IV) derivatisiert.

Alle Derivate zeigten CD-Banden mit deutlich ausgeprägten positiven und negativen Teilen (ersichtlich aus den großen A -Werten in Tabelle 1), wobei die Vorzeichen korrekt den absoluten Drehsinn des Diederwinkels zwischen C-N- und C-O-Bindung wiedergeben. In den mit den Chromophoren I-III erhaltenen Verbindungen führen die *trans*-Konfiguration der N=C-Bindung und die *syn*-Orientierung der Wasserstoffatome H_a und H_b (vgl. **4-6** in Schema 2) in den neutralen wie in den protonierten Spezies dazu, daß die Richtungen der elektrischen Übergangsmomente parallel zu den C-N-Bindungen sind. Auch im Chromophor IV stimmt die Richtung des elektrischen Übergangsmoments mit der Richtung der ursprünglichen Acosamin-C-O-Bindung überein^[13].

Es sei darauf hingewiesen, daß dies für den von uns früher untersuchten Cyaninfarbstoff sowie für 2,4-Hexadienyliden-imin nicht zutrifft. Bei diesen trat eine Vorzeichenumkehr des Bandenpaares auf, da die Richtung des elektrischen Übergangsmoments des Chromophors und die C-N-Bindung nicht parallel zueinander waren^[10, 14, 15].

Die UV/VIS- und CD-Spektren der unprotonierten und protonierten Verbindung **5** sind in Abbildung 1 oben dargestellt. Die einen negativen Cotton-Effekt belegenden CD-Banden sind bezüglich des Absorptionsmaximums der Chromophore im UV/VIS-Spektrum zentriert; die Protonierung führt zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 100 nm und zu einer Erhöhung des A -Werts von

–117 auf –424 (Tabelle 1). Wie im Falle der Cyaninfarbstoffe^[10] zeigen die UV/VIS-Spektren der protonierten Verbindungen **4-6** eine Verdoppelung der Signale aufgrund der

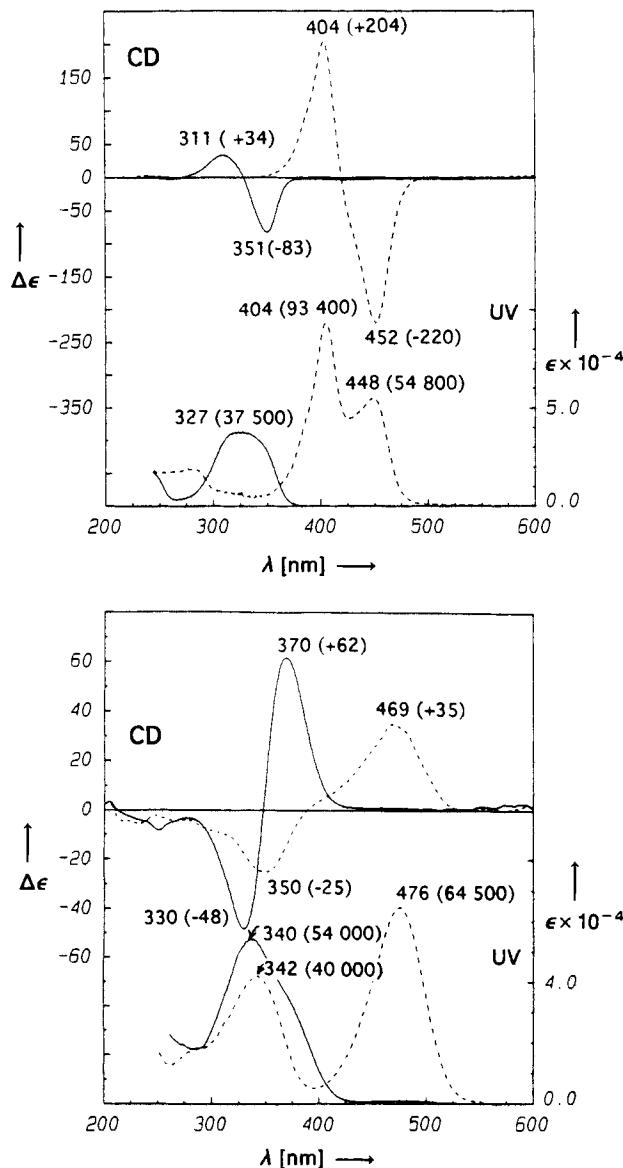
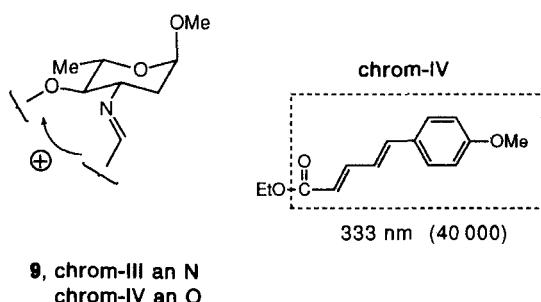
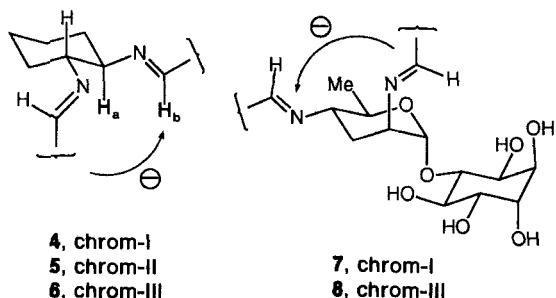


Abb. 1. UV/VIS- und CD-Spektren oben von neutralem (durchgezogene Linie) und protoniertem **5** (gestrichelte Linie) in Acetonitril, unten von neutralem (durchgezogene Linie) und protoniertem **9** (gestrichelte Linie) in Methanol. Im CD-Spektrum von **9p** tritt noch ein Bandenpaar mit positivem und negativem Teil zwischen dem protonierten chrom-III, dessen Absorption in den längerwelligen Bereich verschoben ist, und dem neutralen chrom-IV auf. An den CD- und UV/VIS-Kurven sind jeweils die $\lambda_{\text{ext}}(\Delta\epsilon)$ - bzw. $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ -Werte angegeben.



Schema 2. Doppelte Schiff-Basen von *(R,R)*-(-)-1,2-Diaminocyclohexan (4-6), Kasugamin (7, 8) und L-Acosamin (9). Die Klammern symbolisieren jeweils die Chromophoren Gruppen. Für die Definition von chrom-I, chrom-II und chrom-III siehe Schema 1. $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ des chrom-IV-Lieferanten *para*-Methoxyphenylpentadienkarbonsäureethylester wurde in Methanol bestimmt (Synthese dieses Esters: K. Nakanishi et al., unveröffentlichte Ergebnisse). In den gezeigten Ausschnitten der Strukturen der neutralen Verbindungen 4-6 sind die Protonen H_a und H_b zueinander *syn* orientiert; auch die protonierten Spezies liegen in dieser Konformation vor (unveröffentlichte Ergebnisse).

Excitonenkopplung zwischen Chromophoren, deren Absorptionen in den niederfrequenten Bereich verschoben sind^[16].

Tabelle 1. UV/VIS- und CD-Werte der neutralen (n) und protonierten Spezies 4-9 (p). Die Δ -Werte (Amplituden) entsprechen den $\Delta\epsilon$ -Differenzen der Extrema (λ_{ext}) der aufgespalteten CD-Banden. Ein negatives Vorzeichen bedeutet, daß der Cotton-Effekt bei längerer Wellenlänge ein negatives und der bei kürzerer Wellenlänge ein positives Vorzeichen hat. Umgekehrtes gilt für ein positives Vorzeichen.

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$	$\lambda_{\text{ext}}(\Delta\epsilon)$	Δ	Solvans
4n	300 (43 000)	332 (-83.1)/292 (+53.4)	-136	MeCN
4p	423 (53 300)/387 (86 100)	428 (-202.2)/386 (+190.4)	-392	MeCN
5n	327 (37 500)	351 (-83.0)/311 (+33.6)	-117	MeCN
5p	448 (54 800)/404 (93 400)	452 (-220)/404 (+204.0)	-424	MeCN
6n	357 (63 000)	383 (-70.2)/344 (+58.3)	-128	MeOH
6p	502 (71 000)/451 (116 000)	508 (-151.0)/448 (+144.0)	-295	MeOH
7n	325 (48 000)	334 (-56.2)/294 (+26.6)	-83	MeCN
7p	411 (93 800)	417 (-151)/383 (+110.0)	-261	MeCN
8n	368 (63 000)	385 (-23.1)/348 (+15.5)	-39	MeOH
8p	484 (93 000)	498 (-94.4)/450 (+84.4)	-178	MeOH
9n	340 (54 000)	370 (+61.8)/330 (-48.2)	+110	MeOH
9p	342 (40 000)/476 (64 500)	469 (+35.0)/350 (-25.0)	+60	MeOH

Die Schiff-Basen und deren protonierte Derivate, die chrom-I enthalten, werden von Wasser wieder zu Amin und Aldehyd hydrolysiert; dabei reagieren die protonierten Schiff-Basen schneller als die unprotonierten^[17]. Die Derivate mit chrom-III erwiesen sich als relativ hydrolysestabil^[18]. Derivate mit chrom-I müssen also unter Wasserausschluß gehandhabt werden, und die Verwendung von chrom-I ist empfehlenswert, wenn das entsprechende Amin zurückgewonnen werden soll.

Die Chromophore I-III sind nützlich, um im Mikromästab die Stereochemie von Verbindungen mit NH_2 -Gruppen aufzuklären, da 1) die Schiff-Basen und deren protonierte

Formen problemlos herzustellen sind, 2) im langwelligen Bereich des Spektrums sehr intensive CD-Bandenpaare auftreten und 3) die Möglichkeit besteht, die Edukt-Amine zurückzugewinnen.

Experimentelles

4n: Eine Lösung von *(R,R)*-1,2-Diaminocyclohexan (4.2 mg, 0.037 mmol) und pDMBA (11.0 mg, 0.074 mmol) in wasserfreiem Methanol (0.5 mL) wird unter Zusatz von wasserfreiem Na_2SO_4 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird die Lösung eingeeignet, der Rückstand in Ethylacetat und einigen Tropfen Triethylamin gelöst und das Produkt mit Hexan ausgefällt. Man erhält einen weißen Feststoff (12.6 mg, 91 % Ausbeute); $\text{Fp} = 148.5-149.5^\circ\text{C}$ (aus $\text{EtOAc}/n\text{-Hexan}$), nicht korrigiert.

9n: Eine Lösung von Methyl-*α*-L-acosaminidhydrochlorid (2.0 mg, 0.010 mmol) und *para*-Dimethylaminozimtaldehyd (1.8 mg, 0.010 mmol) in wasserfreiem Methanol (0.5 mL) wird unter Zusatz von wasserfreiem Na_2SO_4 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Produkt mit Hexan ausgefällt. Man erhält das Hydrochlorid der Schiff-Base (3.4 mg, 96 %), das mit 1-(5-(4-Methoxyphenyl)-1-oxo-2,4-pentadienyl)-1*H*-1,2,4-triazol (5.6 mg, 0.020 mmol) und Diazabicycloundecan (3.0 mg, 0.020 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (2 mL) 45 min unter Rückfluß erhitzt wird. Nach Flash-Chromatographie (Kieselgel, Ethylacetat/Hexan 1/1, ca. 0.1 % Et_3N) des Reaktionsgemisches erhält man das zwei Chromophore enthaltende 9n als gelben Feststoff (2.2 mg, 43 % Ausbeute).

Eingegangen am 13. Januar 1993 [Z 5805]

- [1] N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy-Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1983.
- [2] M. Chang, H. V. Meyers, K. Nakanishi, M. Ojika, J. H. Park, M. H. Park, R. Takeda, J. T. Vázquez, W. T. Wiesler, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1193.
- [3] W. T. Wiesler, N. Berova, M. Ojika, H. V. Meyers, M. Chang, P. Zhou, L.-C. Lo, M. Niwa, R. Takeda, K. Nakanishi, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 509.
- [4] M. Kawai, U. Nagai, M. Katsumi, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3165.
- [5] G. L. Verdine, K. Nakanishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1093.
- [6] H. E. Smith, J. R. Neergaard, E. P. Burrows, F.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2908.
- [7] a) P. Zhou, N. Berova, K. Nakanishi, M. J. Rohmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 256; b) P. Zhou, N. Berova, K. Nakanishi, M. Knani, M. J. Rohmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4040.
- [8] Diese Chromophore wurden bereits zum Nachweis von Aminen eingesetzt: a) H. Falter, K. Jayasimhulu, R. A. Day, *Anal. Biochem.* **1975**, *67*, 359; b) P. Baumann, N. Narasimhachari, *J. Chromatogr.* **1973**, *86*, 269.
- [9] Synthese: Julolidin (2.0 g, 12 mmol) und POCl_3 (1.1 mL, 12 mmol) werden in Dimethylformamid (5 mL) 2 h auf 80-100 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser geschüttet und mit Natriumacetat neutralisiert. Abkühlen der Lösung liefert gelbe Kristalle (1.65 g, 72 %).
- [10] a) D. Gargiulo, F. Derguini, N. Berova, K. Nakanishi, N. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7046; b) N. Berova, D. Gargiulo, F. Derguini, K. Nakanishi, N. Harada, *ibid.*, im Druck.
- [11] Y. Suhara, K. Maeda, H. Umezawa, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1239.
- [12] 1,2-Diaminocyclohexan wurde bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge Dimethylaminobenzaldehyd derivatisiert. Bei einer Diaminkonzentration von 10^{-2} M betrug die Reaktionszeit 10 h, bei 10^{-3} M 2-3 d. Bei Verwendung von Dimethylaminozimtaldehyd betrugen die Reaktionszeiten bei denselben Konzentrationen 3 bzw. 24 h.
- [13] K. Nakanishi, M. Kuroyanagi, H. Nambu, E. M. Oltz, R. Takeda, G. L. Verdine, A. Zask, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1031.
- [14] V. Buss, K. Kolster, B. Görs, *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, *4*, 1.
- [15] D. Gargiulo, N. Ikemoto, N. Bozhkova, J. Odingo, G. Cai, N. Berova, K. Nakanishi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] Das Intensitätsverhältnis zwischen erster und zweiter Absorptionsbande hängt vom Diederwinkel θ zwischen den Übergangsmomenten ab; wenn θ größer als 90° ist, ist die Bande bei längeren Wellenlängen stärker, und umgekehrt. Im hier vorliegenden Fall ist $\theta < 90^\circ$: N. Harada, H. Uda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 230.
- [17] Der CD-Effekt verschwindet für 4n (10^{-5} M, 1 % Wasser in MeCN) nach 48 h, während die UV-Absorptionen von 4p (ca: 10^{-5} M, 1 % Wasser in MeCN, 0.2 % TFA) bereits nach 7 h bei Raumtemperatur verschwunden sind.
- [18] Bei protonierten Verbindungen mit chrom-III müssen die CD-Spektren sofort nach der TFA-Zugabe aufgenommen werden, da die $\text{N}=\text{C}$ -Bindung allmählich partiell von *trans* nach *cis* isomerisiert. Im Gegensatz dazu isomerisieren die neutralen und protonierten Derivate mit chrom-I und chrom-II nicht. Detaillierte Informationen hierzu werden getrennt veröffentlicht werden.