

Das erste stabile Diazoniumion an der festen Phase – Untersuchungen zur Stabilität und Verwendung als Linker und Abfangreagens in der Festphasenchemie**

Stefan Dahmen und Stefan Bräse*

Diazoniumionen gehören zu den vielseitigsten funktionellen Gruppen der Organischen Chemie.^[1, 2] Als wichtigste Reaktionen aromatischer Diazoniumionen gelten Sandmeyer-, Schiemann-, Meerwein-, Pschorr- und Gomberg-Bachmann-Reaktionen, aber auch Heck-Reaktionen^[3] sowie die Bildung von Triazenen^[4] und Azoverbindungen^[5] sind wichtige Prozesse. Diazoniumionen wecken aber auch das Interesse der theoretischen Chemie. So werden sie in neueren theoretischen Studien als Donor/Acceptor-Komplexe aus einem Phenylkation und einem Distickstoffmolekül angesehen.^[6, 7]

Die Eigenschaft, die die breite Anwendung von Diazoniumionen in vielen Fällen limitiert, ist deren Labilität. So zerfallen aromatische Diazoniumionen unter Abspaltung von Stickstoff und Freisetzung reaktiver Phenylintermediate. Es sind sowohl ionische als auch durch Elektronentransfer initiierte radikalische Zerfallswege bekannt. Auch der von uns vorgestellte Linker T2 für sekundäre Amine^[8] in der Festphasenchemie konnte nur intermediär hergestellt werden und musste bei Temperaturen von unter 0 °C gelagert und umgesetzt werden, um den Zerfall zu verhindern. Wir stellten uns daher die Aufgabe, ein stabiles Diazoniumion an fester Phase zu entwickeln, welches die breite chemische Vielfalt der Diazoniumchemie mit der einfachen Handhabbarkeit der Festphasenchemie verbindet.

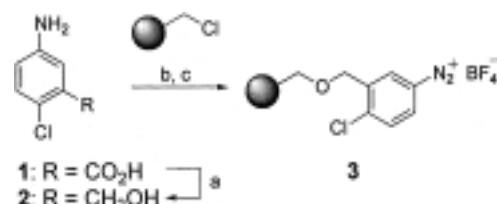
Ausschlaggebend für die Stabilität von aromatischen Diazoniumionen ist neben der Wahl des Gegenions^[9] vor allem das Substitutionsmuster des Arens. Bei der Wahl des verwendeten Arens war auf eine hohe Toleranz gegenüber möglichst vielen organischen Reaktionen zu achten. Aus den schon erwähnten theoretischen Betrachtungen von Glaser^[10] sowie aus experimentellen Befunden^[11] geht hervor, dass *p*-Chlor-substituierte Diazoniumionen eine sehr hohe Stabilität aufweisen. Daher wählten wir als Ausgangsverbindung für die Herstellung eines stabilen Diazoniumions an fester Phase 2-Chlor-5-aminobenzylalkohol (Schema 1).

Der Aminobenzylalkohol **2** wurde in zwei Stufen aus kommerziell erhältlicher 2-Chlor-5-aminobenzoësäure **1** her-

[*] Dr. S. Bräse, Dipl.-Chem. S. Dahmen

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
Professor-Pirlet-Straße 1, 52074 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-8888-127
E-mail: Braese@oc.RWTH-Aachen.de

[**] Ankergruppen auf Stickstoff-Basis, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (BR1750-1), vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium an S.B.) und von der Grüenthal GmbH unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. D. Enders für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten sowie den Firmen BASF AG, Bayer AG, Degussa-Hüls AG und Calbiochem-Novabiochem AG für Chemikalienspenden. Die DDK-Messungen wurden von Herrn Prof. Dr. Franz-Josef Wortmann und Dr. Numan Özgün am Deutschen Wollforschungsinstitut (DWI) an der RWTH Aachen durchgeführt. – 7. Mitteilung: M. Lormann, S. Dahmen, S. Bräse, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3813–3816.



Schema 1. Synthese des T2*-Linkers **3**: a) 1.) TMSCl in MeOH; 2.) LiAlH₄, THF, 0 °C → Rückfluss, 2 h; b) NaH in DMF, 40 °C, 4 h; c) tBuONO, BF₃·OEt₂ in THF, 0 °C. Das Harz ist als Kugel dargestellt.

gestellt. Die Veresterung mit Trimethylchlorsilan in Methanol lieferte den Methylester, welcher mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) in THF zum Benzylalkohol **2** reduziert wurde. Die Kupplung an Merrifield-Harz und die anschließende Diazotierung führten zum polymergebundenen Diazoniumion **3**.

Die Stabilität von Diazoniumionen kann durch Komplexbildung mit Kronenethern weiter erhöht werden.^[12] Dabei zeigen Komplexe mit [21]Krone-7 die höchsten thermischen Stabilitäten. Das polymergebundene Diazoniumion **3** wurde daher mit [18]Krone-6 sowie [21]Krone-7 umgesetzt und die so erhaltenen Harze **3**·[18]c-6 bzw. **3**·[21]c-7 wurden IR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 1). Durch die Komplexi-

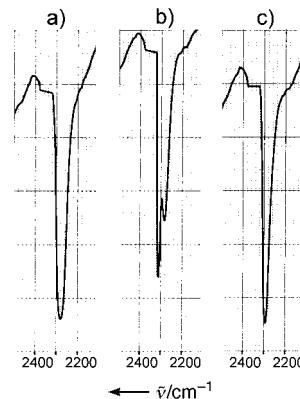


Abbildung 1. Ausschnitt aus IR-Spektren von polymergebundenen Diazoniumionen; gezeigt sind die ν(N≡N)-Schwingungsbanden der unkomplexierten (a) sowie der teilweise durch [18]Krone-6 komplexierten (b) und der im [21]Krone-7-Komplex vorliegenden Diazoniumfunktion (c).

rung wird die N≡N-Streckschwingung im Falle von [18]Krone-6-Komplexen deutlich zu höheren Frequenzen verschoben (in der Literatur werden Verschiebungen von 20–29 cm⁻¹ angegeben^[12]), während bei [21]Krone-7-Komplexen nur geringe Verschiebungen gefunden werden (+5 cm⁻¹ bezogen auf das nichtkomplexierte Diazonium).

Die so hergestellten Harze **3**, **3**·[18]c-6 bzw. **3**·[21]c-7 wurden zur Ermittlung der Stabilität der festphasengebundenen Diazoniumionen in DDK-Messungen (DDK = Dynamische Differentialkalorimetrie) untersucht (Abbildung 2). Die entsprechenden Diazoniumionen weisen eine sehr hohe thermische Stabilität auf: Die Geschwindigkeit des Zerfalls wird erst bei Temperaturen von über 90 °C signifikant. Aus den DDK-Daten wurde eine Zerfallsenthalpie von $\Delta_{\text{R}}H = -120 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt, welche unabhängig von der Komplexbildung ist. Eine kinetische Untersuchung anhand von

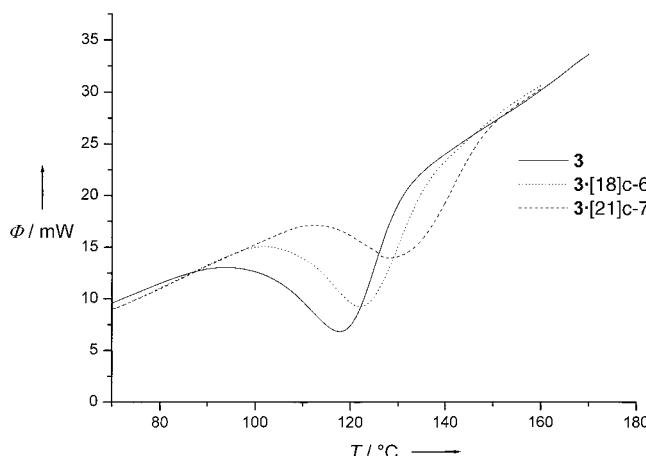


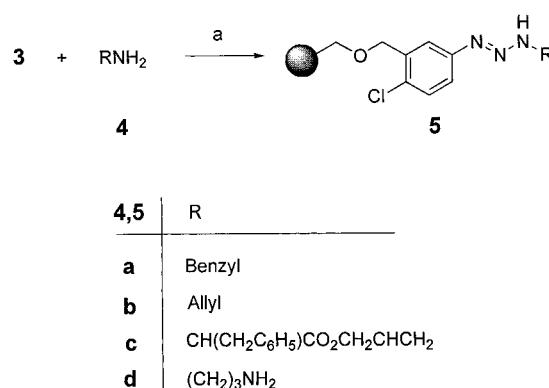
Abbildung 2. DDK-Messungen an den festphasengebundenen Diazoniumionen **3**, **3-[18]c-6**, und **3-[21]c-7**; die Messungen wurden mit 8–12 mg Harz und einer Aufheizgeschwindigkeit von $10.0^{\circ}\text{min}^{-1}$ durchgeführt.

DDK-Messungen bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten ergab eine Aktivierungsenergie für den thermischen Zerfall von **3** von $E_a = 114 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Zerfall erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, was auch nach den Angaben in der Literatur erwartet werden konnte.^[13]

Um Aussagen über die Haltbarkeit der Harze machen zu können, wurden Zerfallsstudien bei 60°C durchgeführt, bei denen der Umsatz durch C,H,N-Elementaranalyse bestimmt wurde.^[14] Die experimentell ermittelte Halbwertszeit des Harzes **3** betrug 11 Stunden bei 60°C . Für eine Lagerung bei Raumtemperatur (20°C) ergibt sich somit eine Halbwertszeit von 130 Tagen (entsprechend etwa 10 Jahren bei Lagerung bei 0°C). Damit ist dieses Harz unseres Wissens das erste lagerbare polymeregebundene Diazoniumion.

Dieser so genannte T2*-Linker ist eine Weiterentwicklung des T2-Linkers und ermöglicht die Anbindung und Modifizierung sekundärer Amine.^[8] Zusätzlich können aber auch primäre Amine **4** mit dem Diazoniumharz **3** zu den entsprechenden Triazenen umgesetzt und weiter modifiziert werden (Schema 2). Die Festphasenchemie ermöglicht hier einen Zugang zur Chemie der 1,3-disubstituierten Triazene **5**, der in flüssiger Phase oft durch die konkurrierende Bildung vom Pentazenen erschwert wird.^[1]

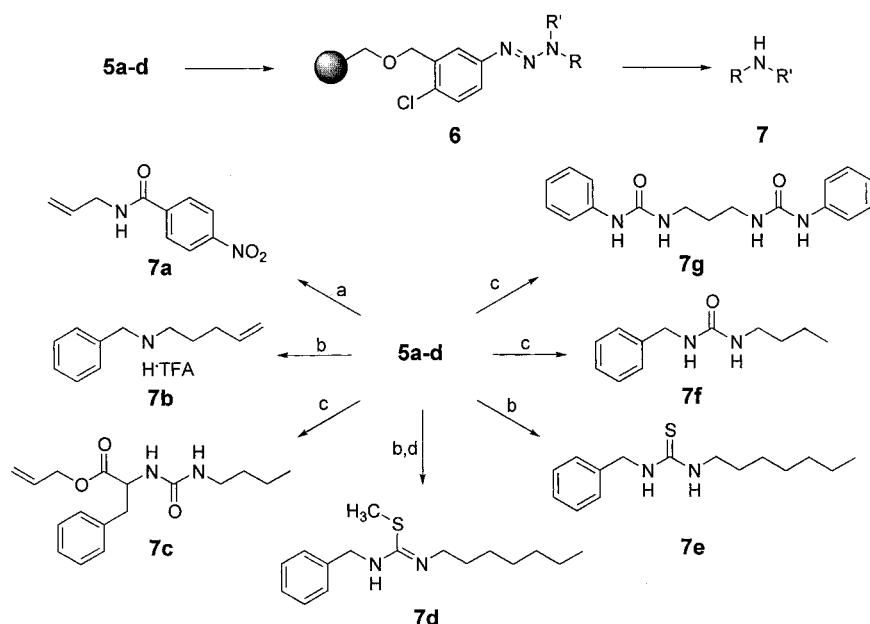
Die auf diese Weise hergestellten 1,3-disubstituierten Triazene **5** können in einer ganzen Reihe von Reaktionen erfolgreich eingesetzt werden. Die Alkylierung mit Alkylbromiden und die Acylierung der Triazene **5a–d** mit Säurechloriden, Isocyanaten und Isothiocyanaten gelingt quantitativ und unter milden Bedingungen unter Aufbau der trisubstituierten Triazene **6**. Die Reaktion erfolgt



Schema 2. Anbindung von Aminen an den T2*-Linker **3**. a) 2–5 Äquiv. **4** in THF, 30 min, 0°C .

dabei regioselektiv am N3-Stickstoffatom der Triazengruppe. Die Alkylierung des festphasengebundenen Thioharnstoffes **6e** gelingt unter Beibehaltung der Triazengruppe, die Abspaltung der Produkte mit einer 5-proz. Lösung von Trifluoressigsäure (TFA) in Dichlormethan. In Schema 3 sind anhand von einigen ausgewählten Beispielen die Möglichkeiten zur Funktionalisierung der T2*-Linkers zusammengefasst. Durch die Anbindung und Acylierung primärer Amine eröffnet der Linker damit ein neues BAL-Konzept (BAL = Backbone-Amide-Linker).^[15]

Harzen zum Abfang von Verbindungen (Scavenger-Harzen) kommt aufgrund der stetig steigenden Anwendung von kombinatorischer Synthese in flüssiger Phase eine große Bedeutung zu.^[16, 17] Der Einsatz von Scavengern vermeidet



Schema 3. Das T2*-Harz als Linker in der Synthese von Aminderivaten. a) 1.5–2 Äquiv. Säurechlorid, Pyridin, DMF, RT, 2 h; b) NaH, DMF, 2–5 Äquiv. Elektrophil, RT, 2 h; c) 1.5–2 Äquiv. Isocyanat, DMF, RT, 2 h; d) MeI, THF, RT, 30 min. Die Abspaltung erfolgt jeweils mit einer 5-proz. Lösung von TFA in Dichlormethan (RT, 5 min). Die Ausbeute für die Stufen der Aminanbindung, der Modifizierung und der Abspaltung liegen zwischen 20 und 100 %, im Allgemeinen über 80 %, und beziehen sich auf die theoretisch mögliche Beladung, ausgehend vom eingesetzten Merrifield-Harz. Für die vorherigen Schritte der Linkeranbindung und der Diazotierung werden quantitative Umsätze angenommen, was durch Elementaranalyse bestätigt wurde. Alle Produkte fielen nach Abspaltung laut Integration der NMR-Signale und HPLC-Analysen in Reinheiten > 95 % an.

dabei in vielen Fällen aufwändige Reinigungsprozeduren zur Entfernung von Nebenprodukten oder Reagentienüberschüssen und ermöglicht damit eine effiziente Hochdurchsatzsynthese. Die Temperaturstabilität des T2*-Linkers sollte demnach den Einsatz als Abfangreagens für Amine, Aniline und Phenole unter Bildung von Triazenen oder Azoverbindungen ermöglichen.

Die ionische Natur der Diazoniumionen erfordert den Zusatz von Basen, die bei der Reaktion mit Nucleophilen entstehende Tetrafluorborosäure aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernen. Tertiäre Amine sind ungeeignet, da sie einen spontanen Zerfall von Diazoniumionen hervorrufen können. Der Zusatz von festen Basen (wie K_2CO_3 oder KOH) oder polymergebundenen tertiären Aminen hingegen ist geeignet, da diese keine Nebenreaktionen mit Diazoniumionen eingehen und schließlich leicht abfiltriert werden können.

Wie aus Schema 4 hervorgeht, können primäre und sekundäre Amine quantitativ aus Lösungen entfernt werden. Aniline und Phenole werden ebenfalls in hohen Ausbeuten entfernt, solange sie nicht zu elektronenarm und damit zu wenig nucleophil sind. Fast alle Phenole können dennoch durch Deprotonieren quantitativ abgefangen werden, allerdings erfordert diese Prozedur starke Basen wie KOH oder NaH, die eine anschließende wässrige Aufarbeitung notwendig machen. Lediglich Phenole, die nur mit sehr elektrophilen Diazoniumionen reagieren (z.B. 2,6-Di-*tert*-butylphenol), können nicht abgefangen werden.

Immobilisierte Diazoniumionen können diesen Befunden zufolge sehr stabil sein, was ihren Einsatz als Linker und

Scavenger in der Festphasensynthese ermöglicht. So könnten sie als Backbone-Amide-Linker in der Peptidchemie eingesetzt werden oder zur Immobilisierung von Kohlenstoff-nucleophilen wie Malonsäureestern oder Silylenolethern dienen. Darüber hinaus bieten sie Vorteile in der Handhabbarkeit hinsichtlich Stabilität und Toxizität der Verbindungen. Beispielsweise können die durch Anbindung von Aminen gebildeten Triazene, die als karzinogen gelten, problemlos gehandhabt werden.

Experimentelles

Alle Harze wurden IR-spektroskopisch charakterisiert und die Beladungen und Umsätze durch C,H,N-Elementaranalyse bestimmt. Typische Beladungen liegen zwischen 0.6 und 1.4 mmol g⁻¹ für die verwendeten Chlormethylpolystyrol-Ausgangsharze. Chlormethylpolystyrol (Merrifield-Harz) wurde von Calbiochem-Novabiochem oder Polymer Laboratories bezogen. Das T2*-Harz ist bei Calbiochem-Novabiochem erhältlich. Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert oder mit bekannten Verbindungen verglichen.

Die DDK-Messungen wurden auf einem Perkin-Elmer-DSC-7-Instrument an festphasengebundenen Diazoniumionen bei einer Beladung von 1.0 mmol g⁻¹ durchgeführt. Die DDK-Messung des Chlormethylpolystyrol-Ausgangsharzes liefert bei einem Schmelzpunkt von 118°C eine endotherme Schmelzenthalpie von 2.6 J pro Gramm Harz. Der Schmelzpunkt liegt zwar genau im Bereich des exothermen Zerfalls der Diazoniumionen, die Schmelzenthalpie ist aber um den Faktor 50 kleiner. Da der Fehlerbereich der Methode bei etwa 10 % liegt, wurde die Schmelzenthalpie bei der Ermittlung der Reaktionsenthalpie nicht berücksichtigt.

Typisches Verfahren zur Anbindung von Aminen an das T2*-Harz: Das Harz **3** (5.0 g, 5.5 mmol, Beladung 1.1 mmol g⁻¹) wurde in 50 mL THF suspendiert und die Suspension auf 0°C abgekühlt. Benzylamin (3.0 mL, 5 Äquiv., 27.5 mmol) wurde langsam zugegeben, wobei das Gemisch langsam gerührt wurde. Nach 1 h wurde das Harz abfiltriert, abwechselnd mit THF und MeOH gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Typisches Verfahren zum Abfangen von Nucleophilen mit T2*-Harz und Diethylaminomethylpolystyrol: Das Harz **3** (100 mg, 0.11 mmol, Beladung 1.1 mmol g⁻¹) und Diethylaminomethylpolystyrol (50 mg, 0.116 mmol, Beladung 2.33 mmol g⁻¹) wurden in ein Reaktionsgefäß eingewogen. 2 mL einer äquimolaren Lösung des Nucleophils (0.05 mmol) und von Benzylalkohol (0.05 mmol) als interne Referenz in THF wurden zugegeben und das geschlossene Reaktionsgefäß 1 h auf einem Schüttler durchmischt. Das Harz wurde abfiltriert und das Eluat gaschromatographisch analysiert.

Eingegangen am 3. Mai 2000 [Z 15072]

Amine	Aniline	Phenole
<chem>Nc1ccccc1</chem>	100 % ^[a]	<chem>Oc1ccccc1</chem> 87 % ^[c]
<chem>CN(C)c1ccccc1</chem>	100 % ^[a]	<chem>C(C)(C)c1ccc(O)c(C)c1</chem> 0 %
<chem>Nc1ccc(F)cc1</chem>	87 % ^[b]	<chem>Oc1ccc(Cl)cc1</chem> 50 % ^[c]

Schema 4. Das T2*-Harz als Scavenger für Amine, Aniline und Phenole. Angegeben ist der Anteil des durch den Scavenger entfernten Nucleophils. Benzylalkohol wurde als interner Standard eingesetzt. a) 2 Äquiv. Harz **3**, Base in THF, 1 h, dann Entfernen des Harzes durch Filtrieren und anschließende gaschromatographische Untersuchung des Eluates. [a] Base: Diethylaminomethylpolystyrol (2 Äquiv.; Beladung 2.33 mmol g⁻¹). [b] Base: basischer Ionenaustauscher Lewatit MP 5080 (Merck; 2 Äquiv.). [c] Base: fein gemörsertes KOH (4–5 Äquiv.).

- [8] S. Bräse, J. Köbberling, D. Enders, M. Wang, R. Lazny, S. Brandtner, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2105–2108.
- [9] C. Colas, M. Goeldner, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1357–1366.
- [10] R. Glaser, C. J. Horan, M. Lewis, H. Zollinger, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 902–913.
- [11] C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 783–790.
- [12] R. A. Bartsch in *Crown Ethers and Analogs* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 505–517. Bei den [18]Krone-6-Komplexen konnten trotz hohes Überschusses des Kronenethers keine vollständigen Umsätze erreicht werden, da die Komplexbildungskonstante bedeutend kleiner als bei den entsprechenden Komplexen von [21]Krone-7 sind und der Kronenether wahrscheinlich bei der Aufarbeitung teilweise wieder vom Harz gewaschen wird.
- [13] M. L. Crossley, R. H. Kienle, C. H. Benbrook, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1400–1403. Es wird im Allgemeinen ein S_N1 -artiger Mechanismus angenommen, obwohl auch Hinweise darauf vorliegen, dass in Gegenwart von Nucleophilen ein S_NAr -Mechanismus möglich ist.
- [14] Die experimentell bestimmte Beladung der Harze korreliert sehr gut mit der durch C,H,N-Elementaranalyse bestimmten.
- [15] K. J. Jensen, J. Alsina, M. F. Songster, J. Vagner, F. Albericio, G. Barany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5441–5452.
- [16] D. L. Flynn, R. V. Devraj, J. J. Parlow in *Solid-Phase Organic Synthesis* (Hrsg.: K. Burgess), Wiley, New York, **2000**, S. 149–194.
- [17] V. Austel in *Combinatorial Chemistry* (Hrsg.: G. Jung), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 77–123.

Effiziente enantioselektive Extraktion von Tris(diimin)ruthenium(II)-Komplexen durch chirale, lipophile TRISPHAT-Anionen**

Jérôme Lacour,* Catherine Goujon-Ginglinger,
Sonya Torche-Haldimann und Jonathan J. Jodry

Chirale Tris(diimin)ruthenium(II)-Komplexe wurden wegen ihrer photochemischen, photophysikalischen und biologischen Eigenschaften intensiv untersucht.^[1] Gewöhnlich werden die Komplexe racemisch hergestellt und anschließend in die Δ - und Λ -Enantiomere getrennt. Herkömmlich werden chirale kationische Komplexe nach Überführen in die diastereomeren, trennbaren Ionenpaare durch Umsetzen mit chiralen anionischen Reagentien getrennt. Durch selektive Kristallisationen^[2] oder Ionenpaar-Chromatographie^[3] können dann die diastereomeren Salze getrennt werden. Wir berichten hier über eine neuartige enantioselektive Trennmethode, die auf der asymmetrischen Extraktion racemischer,

[*] Dr. J. Lacour, C. Goujon-Ginglinger, S. Torche-Haldimann, J. J. Jodry
Département de Chimie Organique
Université de Genève
quai Ernest Ansermet 30, 1211 Genf 4 (Schweiz)
Fax: (+41) 22-328-73-96
E-mail: lacour@sc2a.unige.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken A. Pinto, J.-P. Saulnier, W. Kloeti und E. Sandmeyer für die Aufnahme der NMR- und MS-Spektren. TRISPHAT = Tris(tetrachlorbenzoldiolato)phosphat(v).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

wasserlöslicher [Ru(diimin)₃]Cl₂-Komplexe mit lipophilen Tris(tetrachlorbenzoldiolato)phosphat(v)(TRISPHAT)-Salzen beruht. Nach der Phasentrennung können die Δ - und Λ -Enantiomere der Rutheniumkomplexe mit Selektivitäten von bis zu 49:1 erhalten werden.

Die Trennung racemischer Substrate durch bevorzugte Extraktion eines Enantiomers aus Wasser in ein mit Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel wurde intensiv untersucht.^[4] Die Extraktion und die daraus resultierende Selektivität werden dadurch bedingt, dass in der organischen Phase ein Enantiomer des Substrates bevorzugt an ein selektierendes, chirales, lipophiles Reagens bindet. Die racemischen Substrate sind gewöhnlich Ammoniumsalze oder zwitterionische Aminosäuren.^[5] Kronenether mit chiralen Fragmenten im Rückgrat oder in dessen Nähe werden üblicherweise verwendet, um die asymmetrische Diskriminierung zu unterstützen. Dabei wurden Selektivitäten von bis zu 99:1 erhalten.^[5g] In neueren Untersuchungen wurden neuartige Moleküle zur Abtrennung genutzt, darunter Lanthanoid-tris(β -diketonate) sowie polymere säulenförmige Aggregate aus Desoxyguanosin.^[6] Für unsere Arbeit am bedeutendsten ist der Nachweis von Lindoy, Everett und Mitarbeitern, dass chirale Cobalt(III)-Aminkomplexe aus wässrigen Lösungen mit Diasteromerenverhältnissen (d.r.) von bis zu 2.6:1 mit CHCl₃ extrahiert werden können, wenn Lasalocid A als chiraler Wirt verwendet wird.^[7]

Wir beschrieben kürzlich die Synthese und Enantiomertrennung des TRISPHAT-Anions **1**,^[8] das D_3 -symmetrisch ist. Dieses Anion ist ein effizientes chirales NMR-Shift-Reagens sowie ein Chiralitätsinduzierendes Reagens für Eisen(II)-tris(diimin)-Komplexe.^[8] Das Λ -Enantiomer von **1** wird als Tri(*n*-butyl)ammoniumsalz [**2**][Λ -**1**] isoliert, das in reinem CHCl₃ löslich ist. Das Δ -Enantiomer von **1** erhält man als Cinchonidinsalz [**3**][Δ -**1**], das in polareren Lösungsmittelgemischen löslich ist (>7.5 % DMSO in CHCl₃). Bedeutender ist allerdings, dass das lipophile^[9] TRISPHAT-Anion eine Affinität für organische Solventien auf diese Salze überträgt und – einmal gelöst – verteilen sich [**2**][Λ -**1**] und [**3**][Δ -**1**] nicht in wässrigen Phasen. Wir zogen daher die Verwendung der Anionen **1** als selektierende chirale Reagentien bei asymmetrischen Extraktionen chiraler Kationen in Betracht.

Wir wählten die Komplexe [Ru(4,4'-Me₂bpy)]²⁺ **4** und [Ru(4,7-Me₂phen)]²⁺ **5** (4,4'-Me₂bpy = 4,4'-Dimethylbipyridin; 4,7-Me₂phen = 4,7-Dimethylphenanthrolin) als chirale Substrate, da diese in Form der Dichloride in Wasser löslich sind. Die racemischen Salze **4**[PF₆]₂ und **5**[PF₆]₂ wurden in

