

## 19. Synthese chiraler Kobalt-Komplexe mit planoid-tetradentatem Ligand-System<sup>1)</sup>

von **Ralph Härter**<sup>2)</sup>, **Christophe Weymuth**<sup>3)</sup> und **Rolf Scheffold**\*

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und **Peter Engel**<sup>4)</sup>

Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und **Anthony Linden**<sup>5)</sup>

Organisch-chemisches Institut, Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(24. XI. 92)

---

### Synthesis of Chiral Cobalt Complexes with Planoid-Tetradentate Ligand System

The synthesis of a series of Cbl-related, achiral Co<sup>III</sup> complexes **9a-c** as well as enantiomerically pure, C<sub>2</sub>-symmetric Co<sup>III</sup> complexes **15** and **18**, is reported (Schemes 3, 5, and 7). The crystal structures of **9c** and **15** were determined. Complex **18** acts as an enantioselective catalyst in the isomerization of 1,4-epiperoxides to hydroxycycloalkenones.

---

**Einleitung.** – Cobalamine und verwandte Derivate erweisen sich als vielseitig einsetzbare, enantioselektive Katalysatoren verschiedener, elektronentransfer-induzierter Reaktionen. So werden zum Beispiel achirale Epoxide durch Cob(I)alamin (B<sub>12s</sub>) zu optisch aktiven Allylalkoholen [1] und achirale 1,4-Epiperoxide durch Cob(II)alamin (B<sub>12r</sub>) zu optisch aktiven 4-Hydroxycycloalk-2-en-1-onen [2] umgelagert. Da der Chiralitätssinn von Cobalaminen naturgegeben ist, beschränkt sich seine Aktion als Katalysator in der Umsetzung achiraler Edukte grundsätzlich nur in Richtung auf eine enantiomorphe Form. Die Enantioselektivität lässt sich in beschränktem Masse durch Modifikation der peripheren Substituenten des Corrin-Systems beeinflussen [3].

Es besteht daher ein Bedarf an synthetischen, B<sub>12</sub>-ähnlichen Metallkomplex-Katalysatoren, welche in beiden enantiomorphen Formen zugänglich sind. Sie könnten zugleich zu Einsicht in die schwer abschätzbare Rolle der Substituenten in Vitamin B<sub>12</sub> verhelfen. Als Modell-Strukturen wurden Co-Komplexe mit tetradentat-planoidem Ligand-System gewählt, welches aus zwei bidentaten, ungleichen Hälften aufgebaut ist. Die rechte Ligand-Hälfte soll achiral sein und an ihrer Peripherie raumerfüllende Gruppen tragen.

<sup>1)</sup> Ein Teil der hier publizierten Ergebnisse wurden von R. H. am 'Sixth IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis' in Utrecht/Holland (29. 8. 1991) vorgetragen.

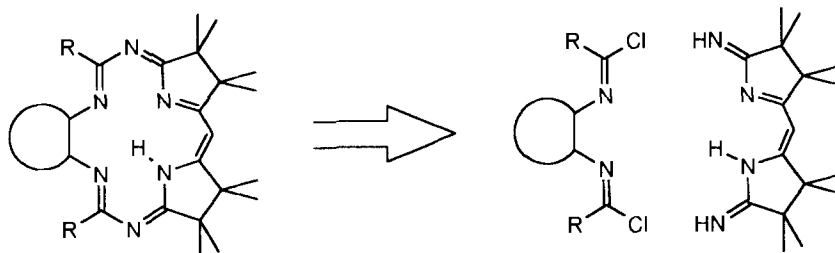
<sup>2)</sup> Promotionsarbeit, Universität Bern, 1992.

<sup>3)</sup> Promotionsarbeit, Universität Bern, 1989. Adresse: Organisch-chemisches Institut, Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich.

<sup>4)</sup> Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **9c**.

<sup>5)</sup> Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **15**.

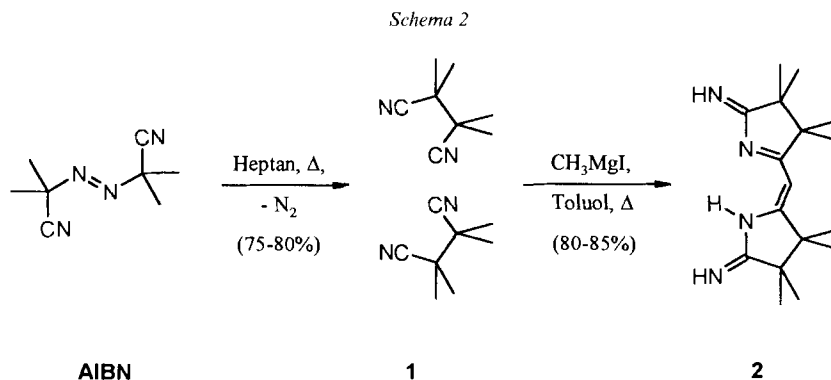
Schema 1



Die linke Ligand-Hälfte soll entgegengesetzt orientierte, aber unter sich gleiche Strukturelemente R in  $C_2$ -Symmetrie tragen (Schema 1).

Die Chiralität der Verbindungen kann im Makrocyclisierungsschritt durch Bildung einer fixierten, chiralen Konformation (Atropisomer [4]) erzeugt werden. Andererseits kann die Chiralität vorbestimmt sein durch cyclisierenden Einbau einer chiralen, enantiomerenreinen Ligand-Hälfte, deren Konfiguration auf 2 (bzw. 2n) paarweise konstitutionell gleichen Chiralitätselementen beruht. Beispiele beider Strategien sind in dieser Arbeit beschrieben.

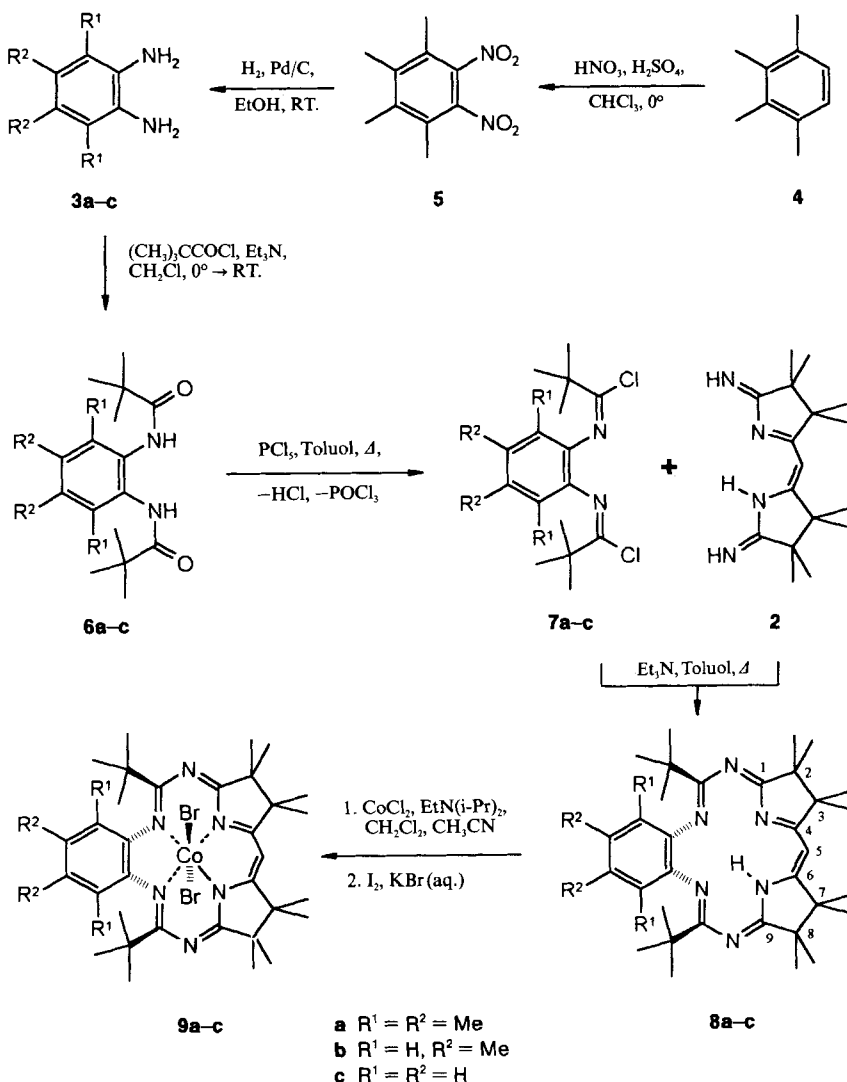
**Synthese konformativ fixierter Kobalt-Komplexe.** – Als rechte Ligand-Hälfte wurde das erstmals von *Löliger* [5] hergestellte, aus 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (= 2,2'-dimethyl-2,2'-azobis(propanenitril); AIBN) über Tetramethylbernsteinsäuredinitril (**1**) in zwei Stufen und hoher Ausbeute zugängliche, bicyclische, vinyloge Amidin **2** (im folgenden 'Bisamidin' genannt) verwendet (Schema 2).



Als elektrophile Kopplungskomponente wurden aus Benzol-1,2-diamin-Derivaten abgeleitete Diimidoyl-dichloride [6] gewählt. Der Aufbau über Diamide ohne  $\alpha_c$ - und  $\alpha_N$ -ständige Protonen mit Pivaloyl-chlorid bot zudem Gewähr, dass bei der Bildung der Imidoyl-chloride keine unerwünschten Eliminationsreaktionen [7] auftreten.

Im Hinblick auf eine möglichst effektive Fixierung einer chiralen Konformation des Ligand-Systems wurde vorerst das stark raumbeanspruchende 3,4,5,6-Tetramethylben-

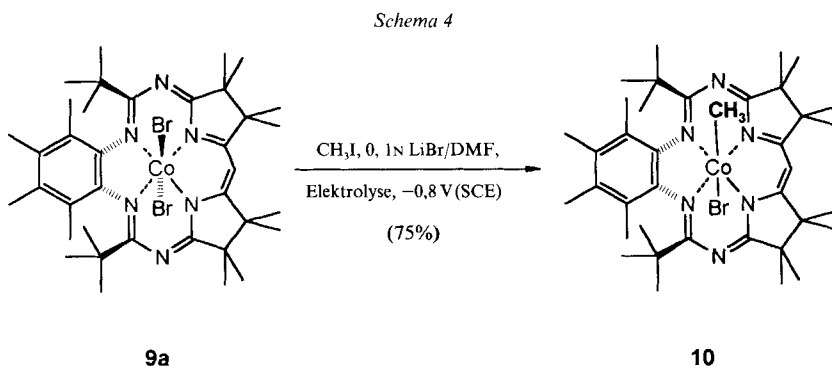
Schema 3



zol-1,2-diamin (**3a**) als aromatische Einheit gewählt (Schema 3). Die Nitrierung von 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (**4**) in Anlehnung an die Vorschrift von Smith [8] lieferte **5**, das durch katalytische Hydrierung über Pd/C in das Diamin **3a** überführt wurde. Die Umsetzung mit Pivaloyl-chlorid führte in guter Ausbeute zum Diamid **6a**. Anschliessende Reaktion mit  $\text{PCl}_5$  lieferte das hydrolyse-empfindliche Diimidoyl-dichlorid **7a**, welches in guter Ausbeute (83% ausgehend von **6a**) mit Bisimidin **2** zum Ligandensystem **8a** kondensiert wurde. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Liganden **8a** zeigen, mit Ausnahme des Signals der Methin-Gruppe, je paarweise isochrone Signale, was auf eine  $\text{C}_s$ - oder  $\text{C}_2$ -sym-

metrische Struktur schliessen liess. Orientierende Kraftfeldrechnungen (MM2 [9]) ergaben je ein Energieminimum für die achirale *cis*- und die chirale *trans*-Anordnung der *t*-Bu-Gruppen bezüglich der Ligand-Ebene. Die anschliessende Metallierung von **8a** mit einem Überschuss an H<sub>2</sub>O-freiem CoCl<sub>2</sub> in Gegenwart von *Hünigs* Base führte zu einem blaugrünen, paramagnetischen Co<sup>II</sup>-Komplex. Oxidation mit I<sub>2</sub> und Ligand-Austausch mit gesättigter, wässriger KBr-Lösung lieferte in 89% Ausbeute den olivgrünen, diamagnetischen Co<sup>III</sup>-Komplex **9a**.

Da NMR-Experimente keine Unterscheidung zwischen C<sub>3v</sub>- oder C<sub>2</sub>-Symmetrie erlaubten, wurde **9a** an Co mono-methyliert, wodurch die C<sub>3v</sub>-Symmetrie erhalten, die C<sub>2</sub>-Symmetrie jedoch gebrochen würde. Dazu wurde **9a** in Gegenwart von MeI bei –0.8 V (vs. SCE) elektrolysiert und in Gegenwart von KBr aufgearbeitet (*Schema 4*). Der in 75%



Ausbeute isolierte, purpurene Bromo(methyl)-Komplex **10** weist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wie sein Vorläufer für die Me-Gruppen 7 *s* sowie ein zusätzliches *s* bei 1,17 ppm (Me–Co) auf. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wird ebenfalls bis auf das *q* des Co-gebundenen C-Atoms bei –1,04 ppm (vgl. [10]) keine Signalzunahme bezüglich **9a** beobachtet. Diese Befunde lassen sich mit einer C<sub>2</sub>-symmetrischen Struktur von **10** nicht vereinbaren. Der Verbindung **9a** ist demzufolge die Struktur des konformativ stabilen *cis*-Isomers zuzuschreiben.

Analoge Synthesen mit Einbau weniger raumbeanspruchender aromatischer Diamine, wie 4,5-Dimethylbenzol-1,2-diamin (**3b**) oder 1,2-Phenylendiamin (**3c**; *Schema 3*) lieferten in hohen Ausbeuten die Liganden **8b** bzw. **8c** und die entsprechenden *cis*-Co-Komplexe **9b** bzw. **9c**. Die ausschliessliche Bildung von Liganden mit *cis*-Konformation dürfte auf strenger kinetischer Kontrolle der Makrocyclisierungsreaktion beruhen.

Die anhand von **9a** chemisch abgeleitete Konformationszuordnung wurde durch Röntgenstruktur-Analyse des Co-Komplexes **9a** bestätigt (*Fig. 1*). Das Co<sup>III</sup>-Atom liegt quadratisch-planar koordiniert vor und trägt zwei axiale Br-Liganden im Abstand von 2,44 bzw. 2,40 Å. Die beiden *t*-Bu-Gruppen zeigen in den gleichen und die aromatische Einheit in den entgegengesetzten Halbraum bezüglich der Ligand-Ebene. Die Abstände zu den vier Chelat-N-Atomen sind vergleichbar mit denjenigen von Cobalamin (Durchschnitt je 1,91 Å). Der Bisamidin-Teil weist eine im NMR-Spektrum nicht registrierbare, wellenförmige Deformation auf; **9c** zeigt im Kristallgitter eine C<sub>2</sub>-symmetrische rechte und eine C<sub>3v</sub>-symmetrische linke Ligand-Hälfte.

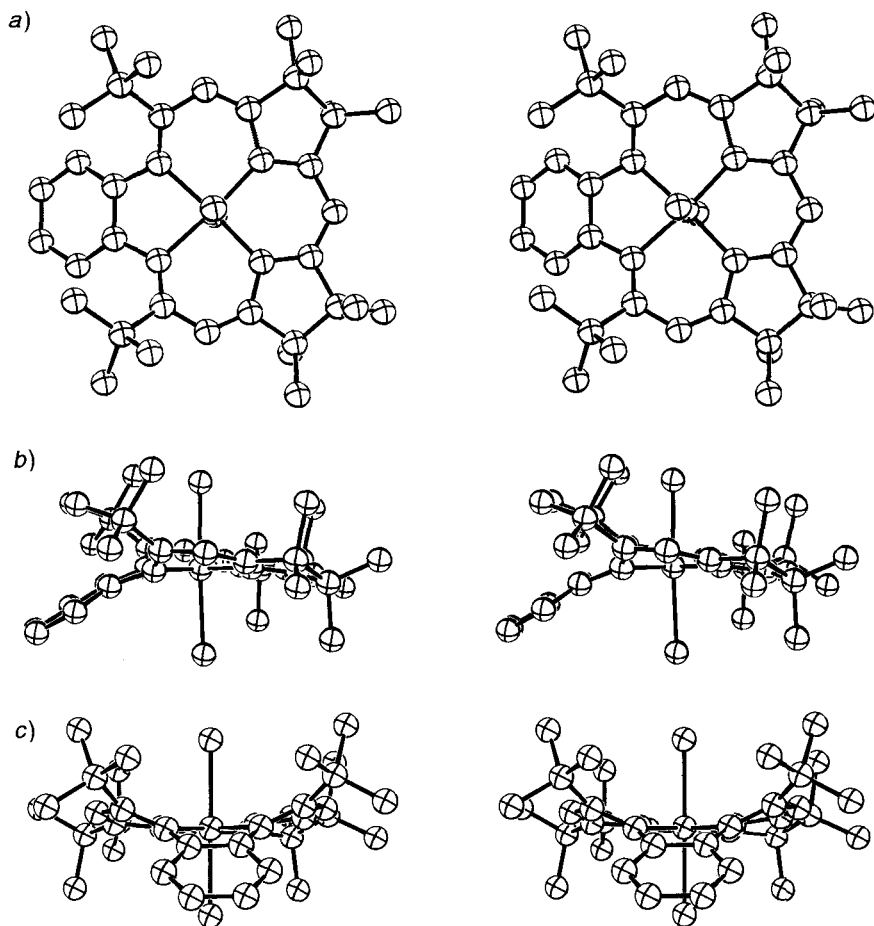
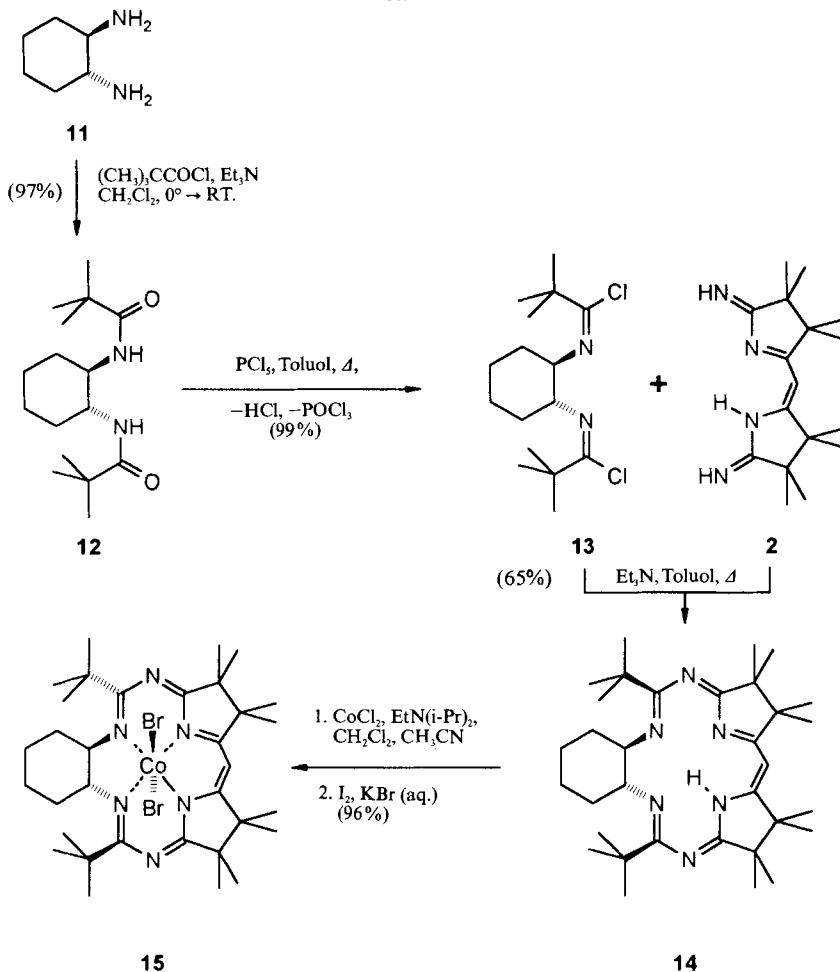


Fig. 1. Röntgenstruktur von **9c** (H nicht eingezeichnet), stereoskopische Ansichten. a) Aufsicht in Richtung Br–Co; b) Seitenansicht in Richtung *meso*-N→Co; c) Seitenansicht in Richtung Benzol-Ring→Co.

**Synthese chiraler Kobalt-Komplexe.** – Da die beschriebenen *cis*-konfigurierten Co-Komplexe **9a–c** in Lösung achiral sind, wurden zur Synthese chiraler Komplexe linke Ligand-Hälften aus enantiomerenreinen Diaminen mit vorgegebener Chiralität aufgebaut. Als Ausgangsmaterial dienten *trans*-(*R,R*)- und *trans*-(*S,S*)-Cyclohexan-1,2-diamin (**11**; Schema 5, dargestellt ist das (*R,R*)-Enantiomere).

Das aus optisch reinem *trans*-Cyclohexan-1,2-diamin (**11**) [11] durch Umsetzung mit Pivaloyl-chlorid herstellbare Diamid **12** wurde mit  $\text{PCl}_3$  quantitativ in das Diimidoyl-dichlorid **13**, eine im Hochvakuum ohne Zersetzung destillierbare, farblose Verbindung, übergeführt (Schema 5). Die bereits bei  $-10^\circ$  ablaufende Kondensation mit Bisamidin **2** lieferte in guter Ausbeute den Liganden **14**. Die  $^1\text{H}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **14** lieferten Signal-Multiplizitäten, die einzig einer Verbindung mit  $C_1$ -Symmetrie entsprechen

Schema 5



können. Dem Liganden **14** ist somit eine bei Raumtemperatur stabile Konformation mit *cis*-Anordnung der *t*-Bu-Gruppen zuzuordnen. Der Einbau von  $\text{Co}^{\text{II}}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{CoCl}_2$  verlief sehr rasch und lieferte praktisch quantitativ einen zunächst purpurfarbenen  $\text{Co}^{\text{II}}$ - und nach Oxidation mit  $\text{I}_2$  und Ligand-Austausch mit  $\text{KBr}$  dunkelgrünen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex **15**. Die diamagnetischen  $\text{Co}$ -Komplexe (*R,R*)-**15** und (*S,S*)-**15** zeigen deckungsgleiche und im Vergleich zu **14** überraschend linienarme  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Diese sind nur interpretierbar unter Annahme einer paarweisen Isochronie der NMR-Signale homotoper Strukturelemente. Demzufolge gehört die Verbindung **15** zur Symmetrie-Punktgruppe  $\text{C}_2$ . Im Verlauf der Metallierung findet demzufolge eine konformative Reorganisation des Ligandensystems zum thermodynamisch stabileren Isomer mit  $\text{C}_2$ -Symmetrie statt. Die Röntgenstruktur von racemischem **15** ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Erste, orientierende Untersuchungen über die katalytischen Eigenschaften der Verbindung **15** zeigten eine hohe Aktivität in der Isomerisierung des achiralen 1,4-Epiperoxi-

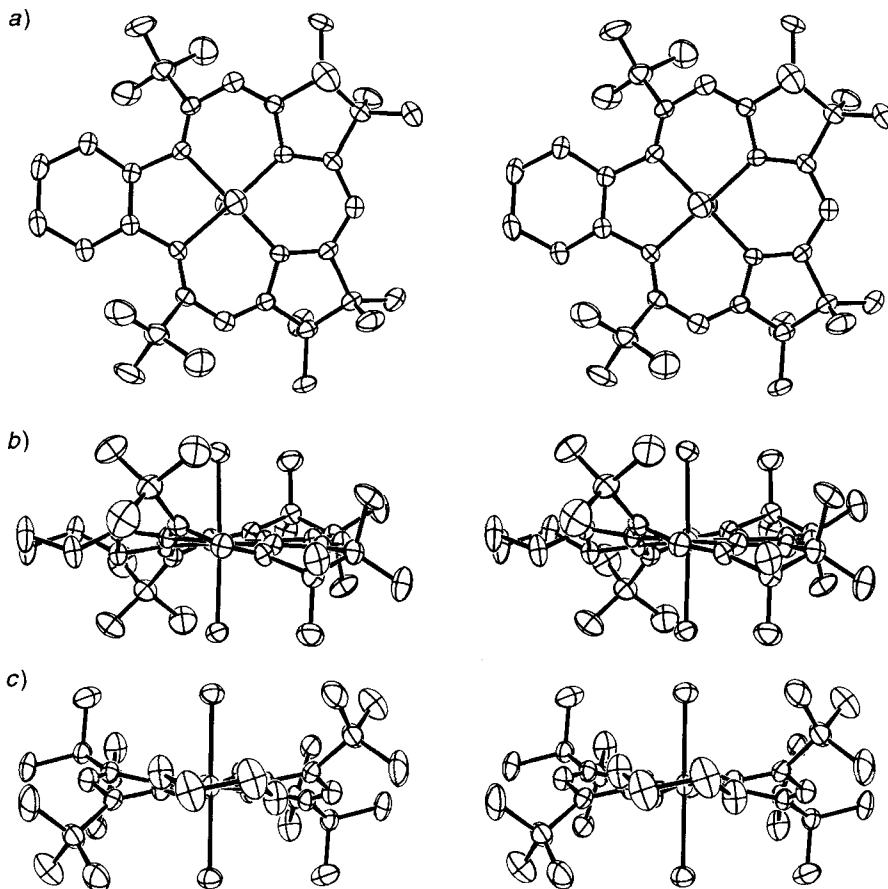
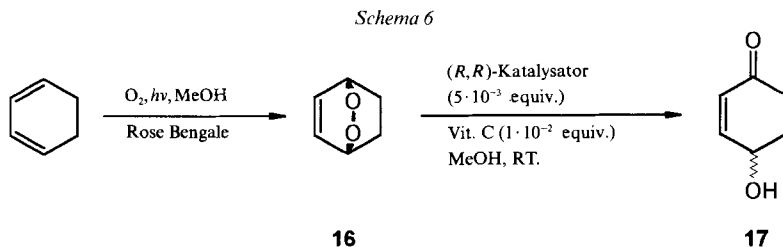


Fig. 2. Röntgenstruktur von **15** (aufgenommen an racemischem **15**, H nicht eingezeichnet, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit), stereoskopische Ansichten. a) Aufsicht in Richtung Br–Co; b) Seitenansicht in Richtung meso-N→Co; c) Seitenansicht in Richtung Cyclohexan-Ring→Co.

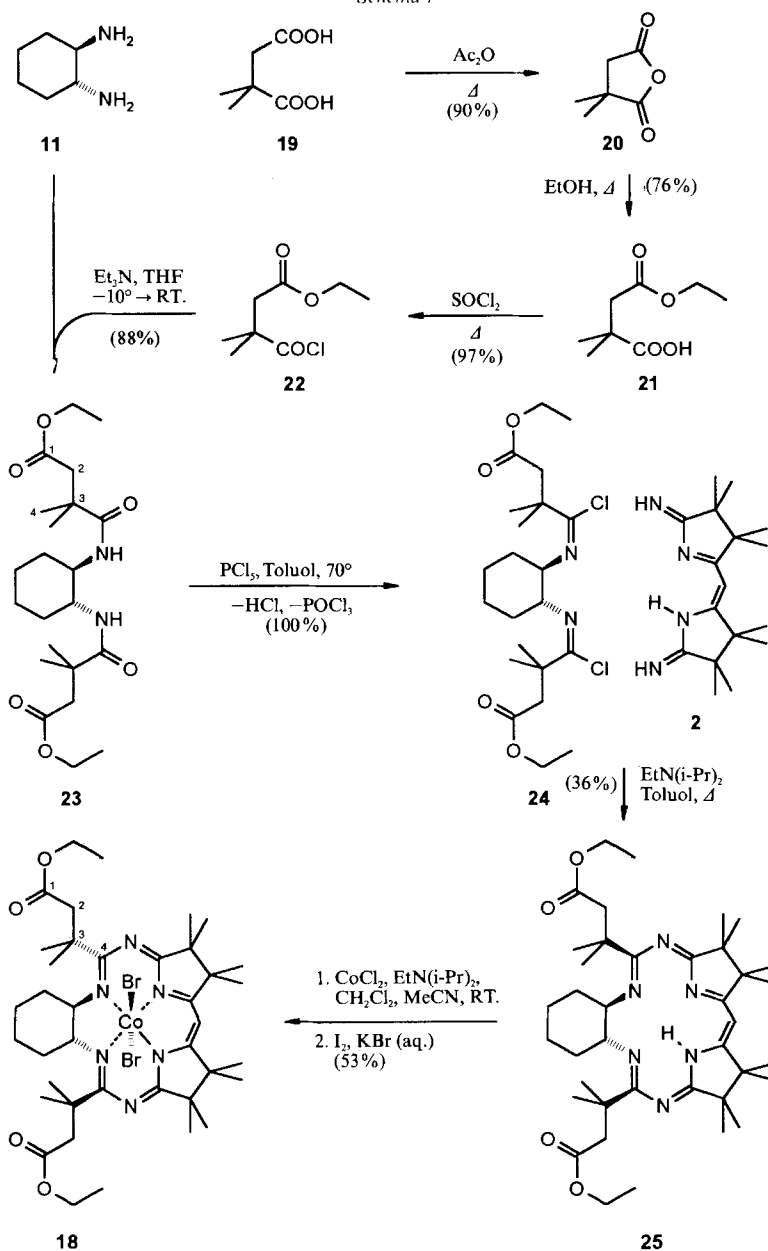
des **16** zu 4-Hydroxycyclohex-2-en-1-on [2] (**17**; *Schema 6*). Die Isomerisierung von **16** in MeOH und in Gegenwart von  $5 \cdot 10^{-3}$  equiv. (*R,R*)-**15** und  $1 \cdot 10^{-2}$  equiv. Vitamin C, welches als mildes Reduktionsmittel ( $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ ) wirkt, lieferte nach chromatographischer Abtrennung des Katalysators (nach Oxidation unverändertes (*R,R*)-**15**) und an-



schliessender Kugelrohr-Destillation das Hydroxyenon **17** in einer Ausbeute von 94%, jedoch ausschliesslich als racemisches Gemisch.

Das Fehlen jeglicher Enantioselektivität in der Isomerisierung von **16** zeigt, dass raumerfüllende, homotope Alkyl-Gruppen im Katalysator noch keine genügende energie-

Schema 7





tische Differenzierung diastereoisomerer Übergangszustände bewirken. Der strukturelle Vergleich mit Cobalamin lässt vermuten, dass chemisch interagierenden Strukturelementen (beispielsweise *via* H-Brücken) in der Ligand-Peripherie eine wichtige Rolle bei der Erkennung der enantiotopen Seiten eines Substrates zukommen. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde ein Co-Komplex **18** mit funktionalisierten Seitenketten synthetisiert (Schema 7). Das aus käuflicher 2,2-Dimethylbernsteinsäure (**19**) durch Umsetzung mit Ac<sub>2</sub>O erhaltliche farblose, ölige Anhydrid **20** liess sich mit guter Regioselektivität (> 76%) [12] zum kristallinen Monoester **21** [13] öffnen. Die Überführung ins Säurechlorid **22** mit SOCl<sub>2</sub> und anschliessende Kondensation mit optisch reinem *trans*-(*R,R*)-Cyclohexan-1,2-diamin (**11**) lieferte das Diamid **23** in einer Gesamtausbeute von 58%, ausgehend von **19**. Mit PCl<sub>5</sub> liess sich **23** unzersetzt in das Diimidoyl-dichlorid **24** überführen, welches sich mit Bisamidin **2** zum gelben, hochviskosen, C<sub>1</sub>-symmetrischen Liganden **25** kondensierte. Die Metallierung von **25**, mit einem Überschuss an H<sub>2</sub>O-freiem CoCl<sub>2</sub> in Gegenwart von *Hünig's* Base, lieferte erst den rotvioletten Co<sup>II</sup>- nach Oxidation mit I<sub>2</sub> und Ligand-Austausch mit KBr den dunkelgrünen, C<sub>2</sub>-symmetrischen Co<sup>III</sup>-Komplex **18**.

(*R,R*)-**18** zeigte eine dem Vitamin B<sub>12</sub> vergleichbare katalytische Aktivität in der Isomerisierung **16**→**17** (Schema 6). Wurde die Reaktion in MeOH mit 5 · 10<sup>-3</sup> equiv. (*R,R*)-**18** und 1 · 10<sup>-2</sup> equiv. Vitamin C durchgeführt, so bildete sich neben etwas achiralem *cis*-1,2:3,4-Diepoxy-cyclohexan ausschliesslich **17** mit einem Überschuss des (*S*)-Enantiomeren von ca. 20%. Obwohl dieser Enantiomerenüberschuss noch keineswegs befriedigen mag, ist doch der entscheidende Einfluss funktionalisierter Strukturelemente an der Peripherie makrocyclischer Liganden auf die Selektivität von Katalysatoren elektronentransfer-induzierter Reaktionen belegt und damit die Richtung weiterführender Arbeiten gewiesen.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern finanziell unterstützt.

### Experimenteller Teil

Allgemeines. Lsgm.: MeCN (*Fluka, purum*), zuerst über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und dann über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> destilliert; (*t*-Bu)OME und AcOEt von *Romil Chemicals*, HPLC-Qualität; CHCl<sub>3</sub> für die UV-Spektroskopie (*Fluka*), vor Gebrauch durch basisches Aluminiumoxid (*Brockmann*-Akt. I) filtriert; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> destilliert und vor Gebrauch durch basisches Aluminiumoxid (*Brockmann*-Akt. I) filtriert; Et<sub>2</sub>O (*Siegfried, PHHVT*), Hexan (*Fluka, purum*) und Pentan (*Fluka, purum*) über NaH destilliert; *N,N*-Dimethylformamid (DMF; *Fluka, puriss. p. a.*) über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> im Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert und unter Ar im Kühlschrank aufbewahrt; abs. EtOH (*Fluka, puriss. p. a. Ph. Helv.*); MeOH (*Fluka, puriss. p. a.*); THF (*Siegfried, purum*) und Toluol (*Fluka, purum*) über K destilliert. Reagenzien: 4,5-Dimethylbenzol-1,2-diamin, Phenylen-1,2-diamin und SOCl<sub>2</sub> (*Fluka, purum*); Ac<sub>2</sub>O (*Fluka, puriss. p. a.*); EtN(*i*-Pr)<sub>2</sub> (*Fluka, purum*) und Et<sub>3</sub>N (*Fluka, puriss. p. a.*) über K destilliert; I<sub>2</sub>, KBr und PCl<sub>5</sub> (*Fluka, purum p. a.*); CoCl<sub>2</sub> (*Fluka, puriss. p. a., wasserfrei*); LiBr (*Fluka, puriss. p. a.*); 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (*Aldrich, GC 95%*); 2,2-Dimethylpropansäure-chlorid (*Fluka, purum*), bei Normaldruck fraktioniert destilliert, Sdp. 102–105°; 5% Pd/C (*Fluka, puriss.*); (Bu<sub>4</sub>N)Br (*Fluka, puriss.*); electrochemical grade. DC: DC-Fertigplatten *Kieselgel 60 F<sub>254</sub>* (*Merck*); die Angabe Et<sub>3</sub>N oder LiBr bedeutet, dass die DC-Platte zur Vorbehandlung 1% Et<sub>3</sub>N/Hexan bzw. 1% LiBr in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 95:5 getaucht und dann an der Luft getrocknet wurde; Sichtbarmachen mittels I<sub>2</sub> oder UV-Licht (254 bzw. 366 nm). Säulenchromatographie (SC): *Kieselgel 60*, Korngrösse 30–60 μm (*Baker*); zur SC oder Filtration der Liganden bzw. Co-Komplexe wurde das *Kieselgel* mit Et<sub>3</sub>N bzw. LiBr vorbehandelt (homogene Aufschlammung im Laufmittelsystem mit der angegebenen Menge an gelöstem Et<sub>3</sub>N oder LiBr).

Schmp.: nicht korrigiert; im offenen Rohr gemessen. Optische Drehung:  $[\alpha]_D^{20}$ ,  $d = 1$  oder  $0,1$  dm (bei Co-Komplexen),  $c$  in g/100 ml. UV/VIS:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\log \epsilon$  [ $\text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$ ]). CD:  $\lambda$  [nm] ( $\log \Delta\theta$  [ $\text{Grad} \cdot \text{l}/\text{mol} \cdot \text{cm}$ ]), IR:  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $c = 1$  mg/150 mg KBr bei KBr-Presslingen. NMR:  $^1\text{H}$ : in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ -Werte in ppm rel. zu TMS ( $= 0$  ppm) als interner Standard,  $^2\text{-}^4J(\text{H,H})$  in Hz (Absolut-Betrag);  $^{13}\text{C}$ : in  $\text{CDCl}_3$ ; interner Standard  $\text{CDCl}_3$  77,0 ppm ( $t$ ,  $^1J(\text{C,D}) = 31,5$  Hz), Multiplizitäten aus DEPT- oder APT-Spektren; Chx = Cyclohexan-Teil. EI-MS: Ionisationsenergie 70 eV; Angabe von  $m/z$  (rel. %). CV: 'glassy-carbon'-Elektrode (aktive Elektrodenfläche  $0,07$   $\text{cm}^2$ ),  $c = 1 \cdot 10^{-3}$  M,  $v = 100$  mV/s; bei reversiblen Systemen ( $E_p^{\text{red}} - E_p^{\text{ox}} \approx 59$  mV,  $25^\circ$ ,  $n = 1$ ) ist das Halbstufenpotential  $E_{1/2} = 0,5 \cdot (E_p^{\text{red}} + E_p^{\text{ox}})$  in V vs. SCE angegeben. Die Kristalldaten von **9c** und **15** wurden im *Cambridge Data File* abgelegt.

*1,2,3,4-Tetramethyl-5,6-dinitrobenzol* (**5**) wurde in Anlehnung an [8] aus 13,42 g (100 mmol) 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (**4**) synthetisiert. Umkristallisation aus EtOH lieferte 17,12 g (76%) **5**. Hellgelbe, verwachsene Kristallstäbchen. Schmp. 174–175°. IR (KBr): 3000w, 2980w, 2940w, 2880w, 1600m, 1540vs, 1450m, 1390vs, 1360vs, 1295w, 1270m, 1230vw, 1055w, 1000w, 880w, 855vs, 780s, 720m, 690vw, 640vw, 490vw.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz): 2,33, 2,26 (2s, je 2 Me).

*3,4,5,6-Tetramethylbenzol-1,2-diamin* (**3a**). Eine Lsg. von 4,484 g (20 mmol) **5** in 100 ml abs. EtOH und 400 mg 5% Pd/C wurde bei RT. unter leichtem  $\text{H}_2$ -Überdruck über Nacht kräftig gerührt ( $\text{H}_2$ -Aufnahme 2,74 l, ber. 2,69 l). Der Katalysator wurde über *Celite* abfiltriert, das nahezu farblose Filtrat eingedampft und der kristalline Rückstand i. HV. getrocknet. Umkristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan lieferte 3,011 g (91%) **3a**. Lange, farblose Stäbchen. Schmp. 142–143°. Das luftempfindliche **3a** wurde bis zur weiteren Umsetzung unter Ar aufbewahrt. IR (KBr): 3480vs, 3380s, 3000m, 2910s, 2860s, 1610s, 1460vs, 1335s, 1300w, 1270m, 1140m, 1100m, 860s, 810vs, 730vs, 620m.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz): 3,28 (br. s, 2  $\text{NH}_2$ ); 2,16, 2,12 (2s, je 2 Me).

*2,2,2',2'-Tetramethyl-N,N'-(3,4,5,6-tetramethylphen-1,2-ylen)bis[propanamid]* (**6a**). Zu einer Lsg. von 1,643 g (10 mmol) **3a** und 2,23 g (22 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren langsam 2,412 g (20 mmol) 2,2-Dimethylpropan säure-chlorid getropft. Nach Rühren über Nacht bei RT. wurde die Suspension mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt und mit 10% HCl-, ges.  $\text{NaHCO}_3$ - und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. Das Rohprodukt wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan umkristallisiert. Trocknung i. HV. ergab 3,205 g (96%) **6a**. Farblose, feine Kristallnadelchen. Schmp. 254–255°. Zur Charakterisierung gelangte eine bei  $180^\circ/2 \cdot 10^{-3}$  mbar sublimierte Probe vom selben Schmp. IR (KBr): 3330vs, 3300vs, 3260 (sh), 2960vs, 2870s, 2730vw, 1655vs, 1590m, 1520vs, 1450 (sh), 1400s, 1370s, 1330m, 1285m, 1270m, 1230s, 1200vs, 1070w, 1025w, 1000vw, 940m, 930m, 860w, 805m, 765w, 670m, 635m, 570m, 420vw.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz): 7,60 (br. s, 2  $\text{NH}$ ); 2,19, 2,10 (2s, je 2 Me); 1,32 (s, 2 *t*-Bu). MS ( $125^\circ$ ): u. a. 333 (8), 332 (33,  $M^+$ ), 275 (29), 247 (37), 231 (18), 230 (29), 229 (9), 215 (20), 191 (53), 163 (11), 85 (11), 57 (100), 41 (22).

*2,3,7,8-Tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-N',N''-{2,2,2',2'-tetramethyl-1,1'-[(3,4,5,6-tetramethylphen-1,2-ylen)dinitrilo]bis[propyl]}-11H-dipyrrin-1,9-diimin* (**8a**). Eine Aufschlammung von 2,494 g (7,5 mmol) **6a** und 3,144 g (15,1 mmol)  $\text{PbCl}_2$  in 10 ml Toluol wurde  $1/2$  h auf  $80^\circ$  erwärmt ( $\rightarrow$  klare, farblose Lsg.). Nach Zugabe von 40 ml Toluol wurde bei  $70\text{--}80^\circ/300\text{--}20$  Torr Lsgm. und gebildetes  $\text{POCl}_3$  abdestilliert. Das erkalte Zwischenprodukt wurde in 25 ml Toluol gelöst und nach Zugabe einer Lsg. von 2,277 g (22,5 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  und 2,163 (7,5 mmol) Bisamidin **2** in 30 ml Toluol allmählich zum Sieden erhitzt ( $\rightarrow$  feiner, farbloser Niederschlag, Lsg.-cadmiumrot). Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluss wurde das erkalte Gemisch filtriert und eingedampft. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan ergab 3,334 g (76%) cadmiumrotes **8a** vom Schmp. 305–306° (Zers.). Chromatographie der Mutterlauge (20 g Kieselgel (0,4 g  $\text{Et}_3\text{N}$ ), ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH 20:1) und Kristallisation der DC-einheitlichen Fraktionen (DC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH 20:1,  $\text{Et}_3\text{N}$ ):  $R_f$  0,6) lieferte in nochmals 0,318 g **8a** (total: 3,651 g (83%)) vom Schmp. 306–308° (Zers.). Zur Analyse gelangte eine bei  $240^\circ/2 \cdot 10^{-3}$  mbar sublimierte Probe vom gleichen Schmp. UV/VIS (EtOH): 220 (4,53), 292 (4,12), 362 (3,96). IR (KBr): 3250vw, 2970vs, 2940s, 2920s, 2860m, 1700vs, 1680s, 1625vs, 1595s, 1485vs, 1455s, 1445m, 1390m, 1375s, 1370m, 1355s, 1300m, 1280s, 1250w, 1215w, 1180m, 1165s, 1150m, 1140m, 1120s, 1095s, 1060w, 1020vw, 1000vw, 960w, 930vw, 900vw, 880w, 840w, 800w, 775w, 740w, 620vw, 560vw, 500vw, 450vw.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz): 11,36 (br. s  $\text{NH}$ ); 4,99 (s, H–C(5)); 1,98 (s, 2 Me); 1,86 (s, 2 Me); 1,32 (s, 2 *t*-Bu); 1,17, 1,05, 0,94, 0,79 (4s, je 2 Me).  $^{13}\text{C-NMR}$  (25,2 MHz): 180,49 (s, C(4), C(6)); 164,76 (s,  $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}$ ); 162,64 (s, C(1), C(9)); 136,53 (s, arom. C–N=); 128,74, 122,30 (2 s, arom. C); 85,63 (d, C(5)); 48,97 (s, C(3), C(7)); 47,17 (s, C(2), C(8)); 40,16 (s,  $\text{Me}_3\text{C}$ ); 28,80 (q,  $\text{Me}_3\text{C}$ ); 25,80, 22,81, 19,98, 19,71, 17,41, 16,28 (6q,  $\text{Me}_3\text{C}$ , arom. Me). MS ( $180^\circ$ ): u. a. 587 (9), 586 (44), 585 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 530 (5), 529 (29), 528 (71), 472 (8), 293 (9), 241 (5), 235 (19), 188 (14), 185 (8), 175 (5), 57 (12). Anal. ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{N}_6$  (584,89): C 75,98, H 9,65, N 14,35; gef.: C 75,75, H 9,58, N 14,29.

*Dibromo{2,3,7,8-tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-N',N''-{2,2,2',2'-tetramethyl-1,1'-[(3,4,5,6-tetramethylphen-1,2-ylen)dinitrilo]bis[propyl]}-11H-dipyrrin-1,9-diiminato(1-)}cobalt(III)* (**9a**). Zu einer Lsg. von 585 mg (1 mmol) **8a** und 140 mg (1,1 mmol)  $\text{EtN}(\text{i-Pr})_2$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde eine Lsg. von 1,3 g (10 mmol)  $\text{CoCl}_2$

in 20 ml MeCN gegeben und 14 h unter Rückfluss erhitzt. Die dunkelblau-grüne Lsg. wurde eingedampft, der Rückstand in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 50 ml ges. KBr-Lsg. aufgenommen und unter heftigem Rühren bis zur vollständigen Oxidation mit 2% I<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt (DC-Kontrolle (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 20:1, LiBr): R<sub>f</sub> 0,15, (**8a**) 0,25 (Co<sup>II</sup>-Komplex), 0,9 (Co<sup>III</sup>-Komplex)). Die wässr. Phase wurde 2mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die vereinigte CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phasen 2mal mit ges. KBr-Lsg. und 1mal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, durch Watte filtriert und eingedampft. Das schwarz-grüne Rohprodukt wurde i. HV. getrocknet und chromatographiert (60 g Silicagel (1,2 g LiBr), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 40:1 → 20:1). Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und 24 h Trocknen bei 60°/HV. lieferten 712 mg (89%) **9a** Schmp. ab 260° (Zers.). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 236 (4,50, Endabs.), 286 (4,43), 310 (sh, 4,41), 392 (4,22), 476 (3,91), 670 (3,35). IR (KBr): 2970s, 2930m, 2870 (sh), 1600s, 1520vs, 1495vs, 1475vs, 1445m, 1395m, 1380m, 1370m, 1355w, 1300s, 1265m, 1250 (sh), 1220s, 1170vs, 1140m, 1125w, 1110m, 1070vs, 1020m, 1000w, 970w, 900m, 860vw, 845vw, 830vw, 800vw, 770vw, 725vw, 710vw, 615vw, 570w. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): 5,86 (s, H-C(5)); 2,05, 2,03 (2s, je 2 Me); 1,48 (s, 2 *t*-Bu); 1,26 (s, 2 Me); 1,21 (s, 4 Me); 1,19 (s, 2 Me). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 186,13, 182,95, 170,62 (3 s, C=N); 149,60, 132,09, 128,95 (3s, arom. C); 94,62 (*d*, C(5)); 51,19, 48,71 (2s, Me<sub>2</sub>C); 43,93 (s, Me<sub>3</sub>C); 28,88 (*q*, Me<sub>2</sub>C); 25,38, 23,85, 22,28, 22,22, 19,15, 16,87 (6*q*, Me<sub>2</sub>C, arom. Me). MS (230°): u. a. 800 (< 1, M<sup>+</sup>), 724 (14), 723 (30), 722 (15), 721 (29, [M - Br]<sup>+</sup>), 644 (13), 643 (46), 642 (100, [M - 2Br]<sup>+</sup>), 641 (7), 585 (10), 321 (43), 82 (10), 80 (10), 57 (5). Anal. ber. für C<sub>37</sub>H<sub>53</sub>Br<sub>2</sub>CoN<sub>6</sub>(802,64): C 55,37, H 6,91, N 10,47; gef.: C 55,30, H 7,20, N 10,48.

(*Bromomethyl*) {2,3,7,8-tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-N<sup>1</sup>,N<sup>9</sup>{2,2,2'-tetramethyl-1,1'-[(3,4,5,6-tetramethylphen-1,2-ylen)dinitrilo]bis[propyl]}-11H-dipyrin-1,9-diiminato(1-)}cobalt(III) (**10**). In einer eisgekühlten H-Typ-Elektrochemie-Zelle wurden unter Lichtausschluss im Kathodenteil, gefüllt mit 20 ml einer vorelektrolysierten 0,1N Lsg. von LiBr in DMF, 161 mg (0,2 mmol) **9a** bei -0,8 V (vs. SCE) elektrolysiert. Als Arbeitselektrode diente ein Quecksilbersumpf (4 cm<sup>3</sup>). Die grüne Lsg. verfärbte sich dabei allmählich über blaugrün nach purpurviolett. Nach 3¼ h war der Strom auf einen Wert von 0,7 mA gesunken, und die Coulometrie zeigte 42,9 As (100% = 38,6 C + 8,19 C (Grundstrom) = 46,8 C). Nun wurden 142 mg (1 mmol) MeI zugegeben, und fortgesetzte Elektrolyse über Nacht lieferte nochmals 11,4 C. Die karminrote Lsg. wurde abpipettiert und das DMF bei RT. HV. abdestilliert. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, 2mal mit ges. KBr-Lsg. und H<sub>2</sub>O gewaschen, durch Watte filtriert und eingedampft. Nach Trocknen i. HV. wurde das Rohprodukt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1 über 18 g Silicagel (180 mg LiBr) filtriert: 34 mg **9a** (Vorlauf) und 112 mg (75%) dunkel-purpurnes, feinkristallines **10** (nach 20 h Trocknen bei RT./HV.), welches ohne weitere Reinigung zur Analyse gelangte. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 236 (4,44, Endabs.), 272 (sh, 4,36), 364 (4,16), 512 (3,62). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): 6,67 (s, H-C(5)); 2,21, 2,16 (2s, je 2 arom. Me); 1,42 (s, 4 Me); 1,39 (s, 2 (Me)); 1,33 (s, 2 *t*-Bu); 1,17 (s, Me-Co); 1,02 (s, 2 Me). <sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz): 185,40, 182,07, 169,18 (3s, C=N); 144,77, 132,47, 125,87 (3s, arom. C); 96,38 (*d*, C(5)); 51,01, 48,06 (2s, Me<sub>2</sub>C); 45,00 (s, Me<sub>3</sub>C); 28,47 (*q*, Me<sub>2</sub>C); 26,95, 23,68, 19,67, 19,55, 16,45, 16,01 (6*q*, Me<sub>2</sub>C, arom. Me); -1,04 (*q*, Me-Co).

N,N'-(4,5-Dimethylphen-1,2-ylen)2,2,2',2'-tetramethylbis[propanamid] (**6b**). Wie für **6a** beschrieben, mit 2,724 g (20 mmol) **3b**, 4,883 g (40,5 mmol) 2,2-Dimethylpropansäure-chlorid und 4,55 g (45 mmol) Et<sub>3</sub>N. Umkristallisation des Rohprodukts aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan lieferte, 5,922 g (97%) **6b**. Farblose, verfilzte Nadelchen. Schmp. 212,5–214°. Zur Analyse gelangte eine bei 190°/2·10<sup>-3</sup> mbar sublimierte Probe vom Schmp. 217–218°. IR (KBr): 3280vs, 3180 (sh), 3110w, 3040w, 2960vs, 2920s, 2870m, 1660vs, 1650vs, 1620s, 1595s, 1520vs, 1480vs, 1450vs, 1400s, 1385m, 1360s, 1320m, 1290w, 1260w, 1230m, 1210m, 1190w, 1170m, 1025w, 1000w, 940m, 930m, 880s, 860vw, 820w, 800vw, 780vw, 770vw, 730w, 685m, 590vw, 560vw, 550vw, 520vw, 480vw, 410vw. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 8,31 (br. s, 2 NH); 7,10 (s, arom. H); 2,21 (s, 2 Me); 1,23 (s, 2 *t*-Bu). MS (90°): u. a. 305 (9), 304 (41, M<sup>+</sup>), 247 (24), 202 (15), 187 (21), 164 (10), 163 (100), 135 (14), 85 (16), 57 (72), 41 (8).

N,N'-(4,5-Dimethylphen-1,2-ylen)2,2,2',2'-tetramethylbis[propanimidoyl-chlorid] (**7b**). Eine Suspension von 4,567 g (15 mmol) **6b** und 6,35 g (30,5 mmol) PCl<sub>5</sub> in 15 ml Toluol wurde ¼ h auf 80–90° erhitzt (→HCl-Entwicklung, klare, farblose Lsg.). Bei 85°/350→20 Torr wurde das Lsgm. sowie gebildetes POCl<sub>3</sub> abgezogen. Kugelrohrdestillation des öligen Rückstandes bei 130–150°/2·10<sup>-3</sup> mbar lieferte 5,112 g (99,8%) **7b** als farbloses, hochviskoses Öl, das beim Abkühlen auf -20° und nachträglichem Erwärmen auf RT. kristallin erstarrt. Schmp. 65,5–66°. IR (Film, unterkühlte Flüssigkeit): 3030w, 2980vs, 2940s, 2910 (sh), 2870m, 1695vs, 1610vw, 1590vw, 1520w, 1500s, 1480s, 1460s, 1395w, 1365s, 1295w, 1250m, 1205w, 1180w, 1160vw, 1080vw, 1035m, 1020w, 1000w, 945vs, 870m, 850s, 800m, 790m, 720w, 660vw, 620w, 600m, 565vw, 495vw, 410w. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): 6,64 (s, 2 arom. H); 2,23 (s, 2 arom. Me); 1,34 (s, 2 *t*-Bu). <sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz): 155,51 (s, N=CCl); 135,18, 133,13 (2s, arom. C); 121,41 (*d*, arom. CH); 43,80 (s, Me<sub>3</sub>C); 28,40 (*q*, Me<sub>2</sub>C); 19,35 (*q*, arom. Me). MS (60°): u. a. 343 (20), 341 (30, M<sup>+</sup>), 309 (7), 308 (33), 307 (21), 306 (100), 251 (10), 249 (31), 213 (18), 195 (18), 193 (54), 158 (7), 157 (68), 103 (11), 57 (29), 41 (11).

2,3,7,8-Tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-N<sup>1</sup>,N<sup>9</sup>-(1,1'-[(4,5-dimethylphen-1,2-ylen)dinitrilo]-2,2,2',2'-tetramethylbis[propyl]}-11H-dipyrin-1,9-diimin (**8b**). Eine Lsg. von 3,930 g (11,5 mmol) **7b** und 2,53 g (25 mmol)

Et<sub>3</sub>N in 40 ml Toluol wurde mit 3,317 g (11,5 mmol) **2** in 40 ml Toluol versetzt. Die Lsg. wurde 2½ h auf Rückflusstemp. erhitzt (gelb→orange, Niederschlag). Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat eingedampft und bei 40° HV. getrocknet. Filtration des Rohproduktes DC (Hexan/(*t*-Bu)OMe 1:1, Et<sub>3</sub>N): R<sub>f</sub> 0,2 (**6b**), 0,75 (**8b**) lieferte nach Trocknen i. HV. 5,913 g (91 %) DC-einheitliches, feinkristallines, dunkelgelbes **8b**. Schmp. 280–283°. Zur Analyse gelangte eine bei 230°/1.5 · 10<sup>-3</sup> mbar sublimierte Probe. Schmp. 282–284°. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 242 (4,42, Endabs.), 300 (4,16), 362 (3,95). IR (KBr): 3220<sub>vw</sub>, 3070<sub>vw</sub>, 3020<sub>w</sub>, 2970<sub>vs</sub>, 2920<sub>s</sub>, 2870<sub>m</sub>, 1695<sub>vs</sub>, 1630<sub>vs</sub>, 1610<sub>vs</sub>, 1590<sub>s</sub>, 1490<sub>vs</sub>, 1480<sub>vs</sub>, 1460<sub>s</sub>, 1390<sub>m</sub>, 1380<sub>s</sub>, 1370<sub>m</sub>, 1360<sub>m</sub>, 1335<sub>w</sub>, 1300<sub>s</sub>, 1280<sub>s</sub>, 1220<sub>w</sub>, 1190<sub>m</sub>, 1160<sub>s</sub>, 1150<sub>s</sub>, 1140<sub>s</sub>, 1120<sub>vs</sub>, 1105<sub>s</sub>, 1095<sub>vs</sub>, 1025<sub>w</sub>, 1000<sub>w</sub>, 960<sub>w</sub>, 940<sub>w</sub>, 930<sub>w</sub>, 890<sub>m</sub>, 875<sub>w</sub>, 850<sub>w</sub>, 840<sub>w</sub>, 820<sub>w</sub>, 810<sub>w</sub>, 800<sub>w</sub>, 765<sub>w</sub>, 750<sub>vw</sub>, 740<sub>w</sub>, 725<sub>w</sub>, 700<sub>w</sub>, 680<sub>w</sub>, 660<sub>vw</sub>, 640<sub>vw</sub>, 504<sub>vw</sub>, 590<sub>vw</sub>, 575<sub>vw</sub>, 555<sub>vw</sub>, 540<sub>vw</sub>, 500<sub>vw</sub>, 420<sub>vw</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): 10,66 (br. s, NH); 6,58 (s, 2 arom. H); 5,02 (s, H–C(5)); 1,94 (s, 2 arom. Me); 1,28 (s, 2 *t*-Bu); 1,18, 1,06, 0,99, 0,88 (4s, je 2 Me). <sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz): 180,50, 166,99, 164,16 (3s, C=N); 138,01, 129,65 (2s, arom. C); 121,96 (*d*, arom. C–H); 86,26 (*d*, C(5)); 49,19, 47,11 (2s, Me<sub>2</sub>C); 39,67 (s, Me<sub>3</sub>C); 28,32 (*q*, Me<sub>3</sub>C); 26,43, 24,13, 19,17, 19,08, 19,01 (5*q*, Me<sub>2</sub>C, arom. Me). MS (120°): u. a. 557 (41), 556 (100, M<sup>+</sup>), 541 (15), 500 (35), 499 (79), 446 (11), 443 (22), 374 (11), 363 (15), 219 (13), 188 (17), 178 (13), 156 (12), 147 (13), 57 (7). Anal. ber. für C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub> (556,84): C 75,49, H 9,41, N 15,09; gef.: C 75,24, H 9,27, N 15,07.

*Dibromo*{2,3,7,8-tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-N<sup>1</sup>,N<sup>9</sup>-{2,2,2',2'-tetramethyl-1,1'-[(4,5-dimethylphen-1,2-ylen)dinitrilo]bis[propyl]}-11H-dipyrin-1,9-diminato(1-)}cobalt(III) (**9b**). Eine Lsg. von 557 mg (1 mmol) **8b** und 140 mg (1,1 mmol) EtN(*i*-Pr)<sub>2</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde nach Zugabe einer Lsg. von 1,30 g (10 mmol) CoCl<sub>2</sub> in 15 ml MeCN 17 h unter Rückfluss gekocht. Das dunkelblau-grüne Gemisch wurde eingedampft, in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 50 ml ges. KBr-Lsg. aufgenommen und wie für **9a** beschrieben aufgearbeitet. 'Flash'-Chromatographie (30 g Kieselgel (0,6 g LiBr), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 40:1) und Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan lieferten 712 mg (92 %) **9b**. Bündelförmig verwachsene Tafeln. Schmp. 300–301°. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 242 (4,48, Endabs.), 284 (4,40), 316 (4,46), 376 (4,34), 470 (3,86), 706 (3,39). IR (KBr): 2970<sub>s</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2870<sub>w</sub>, 1620<sub>vs</sub>, 1530<sub>vs</sub>, 1505<sub>vs</sub>, 1480<sub>s</sub>, 1470<sub>s</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1395<sub>m</sub>, 1380<sub>m</sub>, 1370<sub>m</sub>, 1360<sub>w</sub>, 1305<sub>s</sub>, 1290<sub>m</sub>, 1270<sub>w</sub>, 1220<sub>s</sub>, 1190<sub>w</sub>, 1170<sub>vs</sub>, 1145<sub>m</sub>, 1130<sub>w</sub>, 1110<sub>m</sub>, 1075<sub>vs</sub>, 1020<sub>m</sub>, 1000<sub>w</sub>, 970<sub>w</sub>, 940<sub>vw</sub>, 890<sub>m</sub>, 850<sub>w</sub>, 800<sub>vw</sub>, 770<sub>vw</sub>, 760<sub>w</sub>, 730<sub>w</sub>, 700<sub>vw</sub>, 640<sub>vw</sub>, 625<sub>vw</sub>, 580<sub>w</sub>, 560<sub>w</sub>, 440<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): 6,79 (s, arom. CH); 5,79 (s, H–C(5)); 2,14 (s, 2 arom. Me); 1,51 (s, 2 *t*-Bu); 1,23 (br. s, 4 Me); 1,20 (s, 4 Me). <sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz): 184,79, 184,42, 170,82 (3s, C=N); 147,69 (s, arom. C–N=); 133,26 (s, arom. MeC); 125,46 (*d*, arom. CH); 93,94 (*d*, C(5)); 51,43, 48,84 (2s, Me<sub>2</sub>C); 43,33 (s, Me<sub>3</sub>C); 29,65 (*q*, Me<sub>3</sub>C); 26,50, 24,50 (2 br. *q*, Me<sub>2</sub>C); 21,50 (br. *q*, Signal doppelter Int., Me<sub>2</sub>C); 19,57 (*q*, arom. Me). MS (240°): u. a. 774 (6), 772 (3, M<sup>+</sup>), 696 (13), 695 (33), 694 (13), 693 (31, [M – Br]<sup>+</sup>), 616 (8), 615 (41), 614 (100, [M – 2Br]<sup>+</sup>), 612 (5), 584 (10), 307 (10). Anal. ber. für C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>Br<sub>2</sub>CoN<sub>6</sub> (774,59): C 54,27, H 6,64, N 10,85; gef.: C 54,16, H 6,78, N 11,12.

2,2,2',2'-Tetramethyl-N,N'-(phen-1,2-ylen)bis[propanamid] (**6c**). Wie für **6a** beschrieben, mit 5,41 g (50 mmol) Phenylen-1,2-diamin, 12,06 g (100 mmol) 2,2-Dimethylpropan säure-chlorid und 11,13 g (110 mmol) Et<sub>3</sub>N. Umkristallisation des Rohproduktes aus AcOEt lieferte 12,58 g (91 %) **6c**. Farblose, filzartig verwachsene Kristallnadelchen. Schmp. 178–179°. IR (KBr): 3500 (sh), 3340<sub>s</sub>, 3310<sub>s</sub>, 3070<sub>w</sub>, 3000<sub>m</sub>, 2960<sub>s</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2905<sub>m</sub>, 2870<sub>m</sub>, 1660<sub>vs</sub>, 1600<sub>m</sub>, 1590<sub>s</sub>, 1540<sub>vs</sub>, 1480<sub>s</sub>, 1460<sub>vs</sub>, 1450<sub>vs</sub>, 1400<sub>m</sub>, 1370<sub>m</sub>, 1365<sub>m</sub>, 1300<sub>s</sub>, 1290<sub>s</sub>, 1270<sub>m</sub>, 1260<sub>m</sub>, 1220<sub>m</sub>, 1175<sub>s</sub>, 1100<sub>w</sub>, 1040<sub>w</sub>, 1025<sub>w</sub>, 940<sub>m</sub>, 920<sub>w</sub>, 915<sub>w</sub>, 880<sub>vw</sub>, 855<sub>vw</sub>, 840<sub>vw</sub>, 780<sub>w</sub>, 765<sub>w</sub>, 750<sub>vs</sub>, 605<sub>m</sub>, 575<sub>m</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 8,33 (br. s, NH); 7,15 (*m*, AA'BB', 4 H); 1,25 (s, 2 *t*-Bu). MS (70°): u. a. 276 (22, M<sup>+</sup>), 219 (26), 175 (6), 174 (9), 159 (14), 136 (9), 135 (77), 134 (19), 108 (9), 107 (7), 85 (20), 57 (100), 41 (7).

2,3,7,8-Tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-N<sup>1</sup>,N<sup>9</sup>-{2,2,2',2'-tetramethyl-1,1'-[(phen-1,2-ylen)dinitrilo]bis[propyl]}-11H-dipyrin-1,9-dimin (**8c**). Eine Suspension von 4,146 g (15 mmol) **6c** und 6,455 g (31 mmol) PCl<sub>5</sub> in 15 ml Toluol wurde 1 h auf 80° erhitzt (→kräftige HCl-Entwicklung). Dann wurde die klare Lsg. mit 40 ml Toluol verdünnt und über eine kleine Destillationsbrücke bei 70–80°/300→20 Torr eingedampft. Der viskose, farblose Rückstand wurde in 40 ml Toluol aufgenommen und, nach Zugabe von 4,05 g (40 mmol) Et<sub>3</sub>N, mit 4,327 g (15 mmol) **2** in 50 ml Toluol versetzt. Die schwach gelbe Lsg. wurde langsam auf Rückflusstemp. erhitzt (→weisser Niederschlag, Lsg. orange). Nach 3 h wurde das erkalte Gemisch filtriert, eingedampft und i. HV. getrocknet. Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Trocknen der zermörserten Kristalle i. HV. lieferten 5,88 g (74 %) **8c** als cadmiumgelbes Pulver vom Schmp. 303–305°. Die Mutterlauge wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 20:1 über 40 g Silicagel (0,8 g Et<sub>3</sub>N) filtriert und der Rückstand umkristallisiert: 1,45 g **8c** vom selben Schmp. (total 7,33 g (92 %)). Zur Analyse gelangte eine bei 240°/2 · 10<sup>-3</sup> mbar sublimierte Probe vom Schmp. 305–306°. UV/VIS (EtOH): 224 (4,44), 244 (4,42), 292 (4,13), 364 (3,99). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 244 (4,42, Endabs.), 296 (4,17), 364 (3,98). IR (KBr): 3450<sub>w</sub>, 3060<sub>w</sub>, 2970<sub>s</sub>, 2920<sub>m</sub>, 2860<sub>m</sub>, 1695<sub>vs</sub>, 1630<sub>vs</sub>, 1595<sub>s</sub>, 1580<sub>m</sub>, 1565<sub>w</sub>, 1480<sub>vs</sub>, 1470<sub>s</sub>, 1455<sub>m</sub>, 1390<sub>m</sub>, 1380<sub>m</sub>, 1370<sub>m</sub>, 1360<sub>m</sub>, 1300<sub>s</sub>, 1285<sub>s</sub>, 1245<sub>m</sub>, 1215<sub>w</sub>, 1210<sub>w</sub>, 1190<sub>w</sub>, 1160<sub>s</sub>, 1140<sub>s</sub>, 1120<sub>s</sub>, 1090<sub>s</sub>, 1020<sub>w</sub>, 1000<sub>w</sub>, 960<sub>w</sub>, 930<sub>w</sub>, 900<sub>w</sub>, 880<sub>m</sub>, 820<sub>m</sub>, 800<sub>m</sub>, 750<sub>s</sub>, 725<sub>w</sub>, 680<sub>w</sub>, 660<sub>w</sub>, 640<sub>w</sub>, 595<sub>w</sub>, 560<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): 10,76 (br. s, NH); 6,79, 6,62 (2*m*, AA'BB', 4 H); 5,03 (s, H–C(5)); 1,29 (s, 2 *t*-Bu); 1,17, 1,06, 0,99, 0,89 (4*s*, je 2 Me). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz):

180,61 (*s*, C(4), C(6)); 167,58 (*s*, Me<sub>3</sub>C–C); 164,14 (*s*, C(1), C(9)); 140,48 (*s*, arom. C–N=); 122,17, 120,84 (2*d*, arom. CH); 86,39 (*d*, C(5)); 49,26 (*s*, C(3), C(7)); 47,25 (*s*, C(2), C(8)); 39,86 (*s*, Me<sub>3</sub>C); 28,19 (*q*, Me<sub>3</sub>C); 26,50 (*q*, Me–C(3), Me–C(7)); 24,35 (*q*, Me–C(2), Me–C(8)); 19,41, 19,32 (2*q*, Me–C(2), Me–C(8) und Me–C(3), Me–C(7)); vgl. [14]. MS (115°): u. a. 529 (32), 528 (85, M<sup>+</sup>), 527 (13), 513 (15), 473 (10), 472 (44), 471 (100), 456 (16), 417 (16), 415 (11), 414 (36), 362 (15), 335 (16), 299 (18), 273 (13), 230 (10), 205 (16), 188 (26), 186 (18), 178 (20), 175 (16), 144 (11), 129 (13), 119 (17), 57 (17). Anal. ber. für C<sub>33</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub> (528,79): C 74,96, H 9,15, N 15,89; gef.: C 74,96, H 9,30, N 15,93 und C 75,00, H 9,26, N 15,56.

*Dibromo*{2,3,7,8-tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-N<sup>1</sup>,N<sup>9</sup>-[2,2,2'-tetramethyl-1,1'-[(phen-1,2-ylen)dinitrilo]bis[propyl] }-11H-dipyrin-1,9-diminato(1-)}cobalt(III) (9c). Eine Lsg. von 1,06 g (2 mmol) 8c und 390 mg (3 mmol) EtN(i-Pr)<sub>2</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit einer Lsg. von 2,60 g (20 mmol) CoCl<sub>2</sub> in 30 ml MeCN versetzt. Nach Rühren über Nacht bei 50° wurde das dunkelgrüne Gemisch vollständig eingedampft, der Rückstand in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie 50 ml ges. KBr-Lsg. aufgenommen und unter kräftigem Rühren mit einer Lsg. von 200 mg I<sub>2</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt (DC-Kontrolle (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1, LiBr): R<sub>f</sub> 0,4 (8c), 0,25 (Co<sup>II</sup>-Komplex), 0,85 (Co<sup>III</sup>-Komplex)). Die wässr. Phase wurde 2mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die vereinigte CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase 2mal mit ges. KBr-Lsg. und 1mal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, durch Watte filtriert und eingedampft und der dunkelgrüne Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 40:1 über 50 g Silicagel (1 g LiBr) filtriert. Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und 2 Tage Trocknen bei 60° i. HV. ergab 1,42 g (95%) DC-einheitliches, analysenreines 9c. Schmp. ab 308° (Zers.). Kristalldaten: Tab. 1. CV (0,1M (Bu<sub>4</sub>N)Br/DMF): -0,05 (Co<sup>III/II</sup>); -0,59 (Co<sup>II/I</sup>); ν = 25 mV/s. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 238 (4,47,

Tab. 1. Kristalldaten von 9c und experimentelle Parameter

|                     |  |                                       |                   |
|---------------------|--|---------------------------------------|-------------------|
| Formel              | C <sub>33</sub> H <sub>47</sub> Br <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> | Z                                     | 2                 |
| Molekulargewicht    | 746,53   | D <sub>c</sub> [g · m <sup>-3</sup> ] | 1,471             |
| Kristallgrösse [mm] | 0,12 × 0,28 × 0,12   | θ <sub>max</sub> [°]                  | 25                |
| System              | triclin  | T [K]                                 | 295 ± 2           |
| Raumgruppe          | P1   | Strahlung                             | MoK <sub>α</sub>  |
| a [Å]               | 10,171(4)  | Wellenlänge [Å]                       | 0,71069           |
| b [Å]               | 11,648(9)  | Diffraktometer                        | Enraf-Nonius-CAD4 |
| c [Å]               | 14,520(5)  | Anzahl Reflexe                        |                   |
| α [°]               | 90,50(6)   | gemessen                              | 5893              |
| β [°]               | 93,40(5)   | Verwendete Reflexe                    |                   |
| γ [°]               | 101,07(5)  | I > 3σ(I)                             | 3739              |
| V [Å <sup>3</sup> ] | 1685,02  | R                                     | 0,08              |

Endabs.), 282 (4,40), 314 (4,49), 372 (4,34), 472 (3,85), 640 (3,44). IR (KBr): 3070vw, 2970s, 2930m, 2910 (sh), 2870m, 1610vs, 1530vs, 1500vs, 1480vs, 1470s, 1450m, 1395m, 1380m, 1370m, 1355w, 1310s, 1290m, 1260m, 1220s, 1170vs, 1140m, 1130w, 1110m, 1065vs, 1030w, 1020m, 1000w, 970w, 945vw, 930w, 920w, 865vw, 855vw, 840vw, 800w, 755m, 730w, 630vw, 580w, 430vw. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): 6,99, 6,90 (2 *m*, AA'BB', 4 H); 5,82 (*s*, H–C(5)); 1,52 (*s*, 2 *t*-Bu); 1,24 (br. *s*, 4 Me); 1,21 (*s*, 4 Me). <sup>13</sup>C-NMR (100, 6 MHz): 185,81, 184,64 (2 *s*, C(1), C(9) und C(4), C(6)); 171,07 (*s*, Me<sub>3</sub>C–C); 149,97, (*s*, arom. C–N=); 124,92, 124,49 (2 *d*, arom. CH); 94,35 (*d*, C(5)); 51,51, 48,99 (2 *s*, Me<sub>2</sub>C); 43,46 (*s*, Me<sub>3</sub>C); 29,63 (*q*, Me<sub>3</sub>C); 26,30, 24,50, 21,00 (3 br. *q*, Me<sub>2</sub>C). MS (250°): u. a. 744 (< 1, M<sup>+</sup>), 667 (13), 666 (8), 665 (18, [M – Br]<sup>+</sup>), 588 (11), 587 (41), 586 (100, [M – 2Br]<sup>+</sup>), 293 (19), 57 (6). Anal. ber. für C<sub>33</sub>H<sub>47</sub>Br<sub>2</sub>CoN<sub>6</sub> (746,53): C 53,09, H 6,35, N 11,26; gef.: C 52,92, H 6,48, N 11,25.

(+) N,N'-[1(R,2R)-Cyclohexan-1,2-diy]l-2,2,2',2'-tetramethylbis[propanamid] ((R,R)-12). Zu einer Lsg. von 2,024 g (17,7 mmol) (–)-(1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diamin (11) und 4,05 g (40 mmol) Et<sub>3</sub>N in 60 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden bei 0–5° 4,340 g (36 mmol) 2,2-Dimethylpropanensäure-chlorid getropft. Nach Rühren über Nacht bei RT. wurde wie für 6a beschrieben aufgearbeitet. Umkristallisation des Rohprodukts aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/(*t*-BuO)Me lieferte 4,865 g (97%) (R,R)-12. Lange farblose Nadeln. Schmp. 238,5–239,5°. Sublimation bei 155°/2 · 10<sup>-3</sup> mbar lieferte Material vom selben Schmp. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +43,3 (c = 1,00, CHCl<sub>3</sub>). IR (KBr): 3360vs, 3330vs, 3250w, 3160vw, 3030vw, 2980s, 2950vs, 2910s, 2870s, 2850m, 1635vs, 1595w, 1525vs, 1480vs, 1465m, 1460s, 1450m, 1400m, 1365s, 1340w, 1320m, 1300m, 1280w, 1245m, 1230m, 1210s, 1200s, 1150w, 1135w, 1100w, 1075vw, 1050vw, 1030vw, 970vw, 940w, 930w, 910vw, 885vw, 860w, 850w, 805vw, 770vw, 650m, 615m, 605m, 580w, 570w, 495vw, 475vw, 450vw, 425w. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): 6,18 (br. *s*, 2 NH); 3,63 (*m*, 2 CH<sub>2</sub>NH); 2,06, 1,75, 1,32, 1,22 (4 *m*, je 2 CH von CH<sub>2</sub>); 1,15 (*s*, 2 *t*-Bu). <sup>13</sup>C-NMR (100, 6 MHz): 178,99 (*s*, C=O); 53,58 (*d*, CHNH); 38,40 (*s*, Me<sub>3</sub>C); 32,28 (*t*, CH<sub>2</sub> von Chx); 27,45 (*q*, Me<sub>3</sub>C); 24,63 (*t*, CH<sub>2</sub> von Chx). MS (50°): u. a. 282 (1, M<sup>+</sup>), 225 (14), 182 (8), 181 (58), 154 (14), 142 (5), 141 (71), 102 (30), 98 (9), 97 (24), 96 (32), 85 (32), 81 (5), 57 (100), 41 (17).

(-)-N,N'-[(1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diyl]-2,2,2',2'-tetramethylbis[propanamid] ((*S,S*)-**12**). Die Umsetzung von 2,07 g (18,2 mmol) (+)-(1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diamin mit 4,46 g (37 mmol) 2,2-Dimethylpropan Säure-chlorid lieferte, nach Kristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/(*t*-BuO)Me, 4,99 g (97%) (*S,S*)-**12**. Schmp. 238–240°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -43,5 (*c* = 1,00, CHCl<sub>3</sub>). Spektroskopische Daten: mit denjenigen von (*R,R*)-**12** übereinstimmend.

(+)-N,N'-[(1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diyl]-2,2,2',2'-tetramethylbis[propanimidoyl-chlorid] ((*R,R*)-**13**). Eine Suspension von 2,82 g (100 mmol) (*R,R*)-**12** und 4,27 g (20,5 mmol) PCl<sub>5</sub> in 15 ml Toluol wurde ¼ h auf 70° erwärmt. Danach wurde die mittlerweile farblose, klare Lsg. bei 60°/200 Torr vom Lsgm. und POCl<sub>3</sub> befreit. Kugelrohr-Destillation des viskosen Rückstandes (Sdp. 85–95°/2·10<sup>-3</sup> mbar) lieferte 3,20 g (100%) farbloses, kristallin erstarrtes (*R,R*)-**13**. Schmp. ca. 45°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +90,5 (*c* = 1,00, CHCl<sub>3</sub>). IR (Film, unterkühlte Schmelze): 2980s, 2940s, 2910m, 2870m, 1695vs, 1480w, 1455w, 1395w, 1365m, 1350vw, 1310vw, 1250w, 1205vw, 1135vw, 1080w, 1045vw, 1030w, 955w, 935m, 920vs, 900vw, 860m, 795s, 650vw, 630m, 525w, 450vw. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): 3,77 (*m*, 2 CHN=); 1,72 (*m*, CH von Chx); 1,50–1,30 (*m*, 4 CH von Chx); 1,17 (*s*, 2 *t*-Bu). <sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz): 151,20 (*s*, C=N); 65,88 (*d*, CH–N=); 43,43 (*s*, Me<sub>3</sub>C); 30,11 (*t*, CH<sub>2</sub> von Chx); 28,47 (*q*, Me<sub>3</sub>C); 23,97 (*t*, CH<sub>2</sub> von Chx). MS (20°): u.a. 318 (1, M<sup>+</sup>), 285 (9), 283 (25), 202 (20), 201 (12), 200 (57), 199 (16), 164 (36), 120 (13), 108 (15), 84 (100), 82 (10), 81 (82), 79 (11), 67 (10), 57 (36), 41 (14).

(-)-N,N'-[(1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diyl]-2,2,2',2'-tetramethylbis[propanimidoyl-chlorid] ((*S,S*)-**13**). Analog wie für (*R,R*)-**13** beschrieben, mit 2,82 g (10 mmol) (*S,S*)-**12** und 4,27 g (20,5 mmol) PCl<sub>5</sub> Kugelrohr-Destillation (Sdp. 95–100°/6·10<sup>-3</sup> mbar), ergab 3,13 g (98%) farbloses, kristallines (*S,S*)-**13**. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -91,4 (*c* = 1,00, CHCl<sub>3</sub>). Spektroskopische Daten: mit denjenigen von (*R,R*)-**13** übereinstimmend.

(+)-2,3,7,8-Tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-N<sup>1</sup>,N<sup>9</sup>-{2,2,2',2'-tetramethyl-1,1'-[(1*R*,2*R*)-cyclohexan-1,2-diyl]dinitrilo}bis[propyl]-11*H*-dipyrin-1,9-diimin ((*R,R*)-**14**). Zu einer auf -10° gekühlten Lsg. von 3,01 g (9,43 mmol) (*R,R*)-**13** in 90 ml Toluol wurden nacheinander 4,91 g (38 mmol) EtN(*i*-Pr)<sub>2</sub> und 2,72 g (9,43 mmol) **2** in 90 ml Toluol gegeben (→ augenblickliche Gelbfärbung, Niederschlag). Nach Rühren über Nacht bei RT, wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Toluol gewaschen und das gelbe Filtrat eingedampft. Das verbliebene viskose Harz wurde mit Hexan/(*t*-BuO)Me 1:1 über 60 g Kieselgel (3 g Et<sub>3</sub>N) filtriert (DC (Hexan/(*t*-BuO)Me, Et<sub>3</sub>N): R<sub>f</sub> 0,65). Die gelbe Produkt-Zone lieferte nach Eindampfen und Trocknen einen festen Schaum, der im Kugelrohr bei 150–160°/1,5·10<sup>-3</sup> mbar destilliert wurde: 3,18 g (63%) DC-einheitliches, gelbes, kristallines (*R,R*)-**14**. Schmp. 115–117°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +637; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +694; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +916 (*c* = 1,00, CHCl<sub>3</sub>). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +567; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +618; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +817 (*c* = 1,00, Hexan). UV/VIS (Hexan): 218 (4,22), 252 (4,25), 374 (4,07). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 254 (4,24), 374 (4,10). CD (*c* = 7,39·10<sup>-5</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 236 (0), 265 (-51,37, neg. max.), 294 (-23,12, sh), 327 (0), 375 (+31,55, pos. max.), 470 (0); Fig. 3. IR (KBr): 3150w, 2970vs, 2870m, 1670vs, 1635vs, 1600vs, 1570m, 1490vs, 1465s, 1450s, 1390m, 1380s, 1370s, 1360m, 1340w, 1300s, 1285vs, 1250w, 1210m, 1180s, 1160vs, 1140vs, 1125vs, 1100s, 1090vs, 1035w, 1005vw, 960w, 940w, 865w, 850w, 840vw, 825w, 800vw, 785m, 760vw, 735vw, 720w, 700vw, 620vw, 600vw, 570vw, 500w, 470vw. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): 12,88 (br. s, NH); 4,98 (*s*, H–C(5)); 4,17 (*ddd*, <sup>3</sup>J ≈ 10,5, 8,3, 4,5, CHN=); 2,89 (*ddd*, <sup>3</sup>J ≈ 10,5, 8,3, 4,5, CH–N=); 1,77 (*m*, 1 CH von Chx); 1,62–1,45 (*m*, 3 CH von Chx); 1,30 (*s*, *t*-Bu); 1,28–1,10 (*m*, 4 CH von Chx); 1,08 (*s*, 3 Me); 1,06, 1,04, 1,03, 1,01, 0,97 (5 *s*, 5 Me); 0,94 (*s*, *t*-Bu). <sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz): 191,24, 174,27, 170,90, 168,15, 163,79 (5 *s*, C=N); 85,38, (*d*, C(5)); 62,61, 60,28 (2*d*, CH=N); 52,37, 47,16, 47,12, 46,11 (4*s*, Me<sub>2</sub>C); 40,04, 39,01 (2*s*, Me<sub>3</sub>C); 33,84 (*t*, CH<sub>2</sub> von Chx); 30,35 (*q*, Me<sub>3</sub>C); 28,99 (*t*, CH<sub>2</sub> von Chx); 28,57 (*q*, Me<sub>3</sub>C); 26,48, 26,30, (2*q*, Me<sub>2</sub>C); 25,04, 24,77 (2*t*, CH<sub>2</sub> von Chx); 24,45, 23,46, 23,41, 21,22, 18,79, 18,71 (6*q*, Me<sub>2</sub>C). MS (70°): u.a. 535 (23), 534 (57, M<sup>+</sup>), 519 (8), 479 (7), 478 (34), 477 (100), 451 (11), 341 (19), 299 (7), 188 (12), 164 (16), 163 (10), 108 (25), 96 (9), 84 (13), 81 (13), 57 (9). Anal. ber. für C<sub>33</sub>H<sub>54</sub>N<sub>6</sub> (534,84): C 74,11, H 10,18, N 15,71; gef.: C 73,89, H 10,20, N 15,74.

(-)-2,3,7,8-Tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-N<sup>1</sup>,N<sup>9</sup>-{2,2,2',2'-tetramethyl-1,1'-[(1*S*,2*S*)-cyclohexan-1,2-diyl]dinitrilo}bis[propyl]-11*H*-dipyrin-1,9-diimin ((*S,S*)-**14**). Eine auf -10° gekühlte Lsg. von 3,08 g (9,63 mmol) (*S,S*)-**13** und 4,98 g (39 mmol) EtN(*i*-Pr)<sub>2</sub> in 100 ml Toluol wurde mit einer Lsg. von 2,779 g (9,63 mmol) **2** in 100 ml Toluol versetzt und 2½ Tage bei RT, gerührt. Zum Gemisch wurden 4 g Et<sub>3</sub>N gegeben. Es wurde ½ h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das Rohprodukt wurde mit Hexan/(*t*-BuO)Me 1:1 über 60 g Kieselgel (1,2 g Et<sub>3</sub>N) filtriert und dann im Kugelrohr bei 150–170°/2·10<sup>-3</sup> mbar destilliert: 3,48 g (68%) (*S,S*)-**14**. Gelbes Glas, das durch nochmaliges Schmelzen und langsames Erkalten im kristallinen Material überführt wurden. Schmp. 119–120°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -637; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -694; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -917 (*c* = 1,00, CHCl<sub>3</sub>). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -560; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -612; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -809 (*c* = 1,02, Hexan). UV/VIS (Hexan): 220 (4,22), 252 (4,25), 374 (4,08). CD (*c* = 6,67·10<sup>-5</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 236 (0), 265 (+49,09, pos. max.), 294 (+21,93, sh), 327 (0), 374 (-30,23, neg. max.), 466 (0); Fig. 3. Übrige spektroskopische Daten: mit denjenigen von (*R,R*)-**14** übereinstimmend.

(-)-Dibromo{2,3,7,8-tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-N<sup>1</sup>,N<sup>9</sup>-{2,2,2',2'-tetramethyl-1,1'-[(1*R*,2*R*)-cyclohexan-1,2-diyl]dinitrilo}bis[propyl]-11*H*-dipyrin-1,9-diiminato(1-)}cobalt(III) ((*R,R*)-**15**). Eine Lsg. von 1,07 g (2 mmol) (*R,R*)-**14** und 323 mg (2,5 mmol) EtN(*i*-Pr)<sub>2</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit einer Lsg. von 1,04 g (8

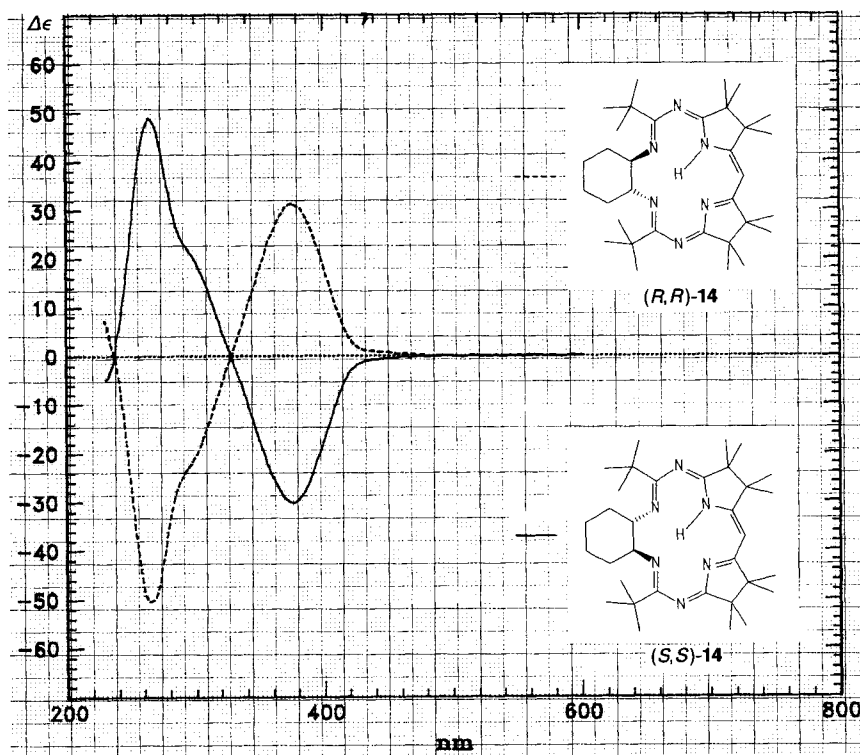


Fig. 3. CD-Spektrum von (S,S)- und (R,R)-14

mmol)  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{CoCl}_2$  in 20 ml MeCN versetzt und über Nacht bei RT. gerührt. Danach wurde das Gemisch wie für **9a** beschrieben aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  50:1 über 50 g Kieselgel (1 g LiBr) filtriert und lieferte, nach 2 Tagen Trocknen bei  $60^\circ$  i.HV. 1,45 g (96%) DC-einheitliches, schwarz-grünes, kristallines Material (DC ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  100:1, LiBr):  $R_f$  0,7). Schmp. 225–227°. Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentanon}$  ergab radialstrahlig-halbkugelige, kompakte Büschel. CV (0,1M  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}/\text{DMF}$ ):  $-0,01$  ( $\text{Co}^{\text{III}/\text{II}}$ );  $-0,65$  ( $\text{Co}^{\text{II}/\text{I}}$ ).  $[\alpha]_{346}^{20} = -9190$  ( $c = 0,10$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 248 (4,41), 290 (4,34), 450 (sh, 3,93), 472 (4,01), 606 (3,46). CD ( $c = 4,98 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 235 ( $-19,77$ , neg. max.), 244 (0), 257 ( $+38,15$ , pos. max.), 275 (0), 287 ( $-9,53$ , neg. max.), 320 ( $-2,23$ , neg. min.), 338 ( $-15,64$ , neg. max.), 370 (0), 397 ( $+8,54$ , pos. max.), 426 (0), 454 ( $-40,69$ , sh), 473 ( $-62,50$ , neg. max.), 514 (0), 596 ( $+12,09$ , pos. max.), 648 ( $+8,85$ , pos. min.), 742 ( $+26,05$ , pos. max.); Fig. 4. IR (KBr): 3020 (sh), 2960s, 2930m, 2870w, 1655s, 1545vs, 1520vs, 1485m, 1475m, 1460w, 1450w, 1390m, 1375s, 1370m, 1340vw, 1290s, 1270m, 1250w, 1215m, 1185w, 1170s, 1140m, 1100vs, 1025vw, 1000vw, 970vw, 950vw, 940w, 885w, 855vw, 845vw, 830vw, 790w, 755vw, 730w, 665vw, 610vw, 580vw, 545vw, 435vw.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz): 5,87 (s, H-C(5)); 4,43 (br. d,  $^3J \approx 8$ , H-C(1), H-C(2) von Chx); 2,67 (br. d,  $^3J \approx 12$ , 2 H, H-C(3), H-C(6) von Chx); 1,89 (m, 2 H, H-C(3), H-C(6) von Chx); 1,84, 1,55 (2m,  $\text{CH}_2(4)$ ,  $\text{CH}_2(5)$  von Chx); 1,39 (s, 2 *t*-Bu); 1,26, 1,25 (2s, 2 Me-C(3), 2 Me-C(7)); 1,20, 0,97 (2s, 2 Me-C(2), 2 Me-C(8)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100,6 MHz): 185,14 (s, C(4), C(6)); 182,40 (s, C(1), C(9)); 167,73 (s,  $\text{Me}_3\text{C-C}$ ); 88,00 (d, C(5)); 71,18 (d, C(1), C(2) von Chx); 50,61 (s, C(3), C(7)); 47,84 (s, C(2), C(8)); 43,79 (s,  $\text{Me}_3\text{C}$ ); 36,80 (t, C(3), C(6) von Chx); 28,05 (q,  $\text{Me}_3\text{C}$ ); 27,19 (q, *Me-C*(2), *Me-C*(8)); 23,81 (t, C(4), C(5) von Chx); 23,54 (q, *Me-C*(2), *Me-C*(8)); 18,39, 18,30 (2q, *Me-C*(3), *Me-C*(7)). MS (235°): u. a. ( $M^+$  nicht sichtbar) 673 (12), 672 (14), 671 (13, [ $M - \text{Br}$ ] $^+$ ), 670 (11), 593 (21), 592 (72, [ $M - 2\text{Br}$ ] $^+$ ), 591 (100), 590 (74), 509 (7), 508 (19), 493 (8), 318 (7), 296 (8), 295,5 (17). Die Elementaranalyse erfolgte an ( $\pm$ )-**15**, das aus ( $\pm$ )-**11** hergestellt und 28 h bei  $60^\circ/\text{HV}$ . getrocknet wurde. Anal. ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{Br}_2\text{CoN}_6$  (752,58): C 52,67, H 7,10, N 11,17; gef.: C 52,54, H 7,25, N 11,25.

(+)-Dibromo{2,3,7,8-tetrahydro-2,2,3,7,7,8,8-octamethyl-N<sup>1</sup>,N<sup>9</sup>-{2,2,2',2'-tetramethyl-1,1'-[(1*R*,2*R*)-cyclohexan-1,2-diyl]dinitrilo}bis[propyl]}-11*H*-dipyrin-1,9-diiminato(1-)-cobalt(III) ((S,S)-**15**). Eine Lsg. von

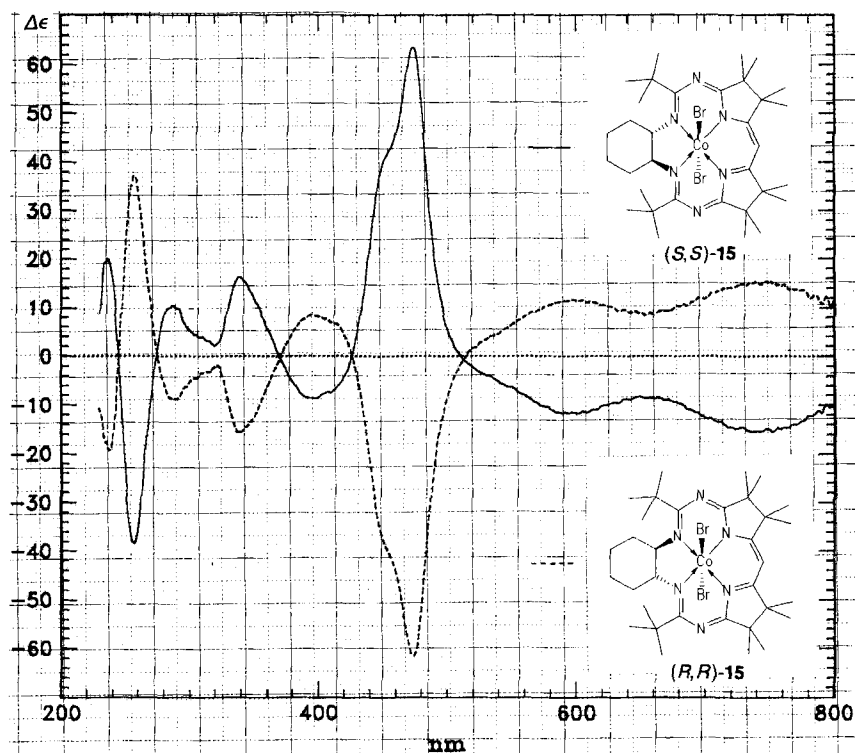


Fig. 4 CD-Spektrum von (R,R)- und (S,S)-15

1,61 g (3 mmol) (S,S)-14 und 517 mg (4 mmol) EtN(*i*-Pr)<sub>2</sub> in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde wie oben beschrieben mit einer Lsg. von 1,56 g (12 mmol) CoCl<sub>2</sub> in 30 ml MeCN umgesetzt. Das mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100:3 über 60 g Kieselgel (1,2 g LiBr) filtrierte Rohprodukt lieferte, nach Trocknen bei RT./HV. 2,22 g (98%) kristallines (S,S)-15. Schmp. 228–229°. Kristalldaten: Tab. 2.  $[\alpha]_{346}^{20} = +9152$  ( $c = 0,105$ , CHCl<sub>3</sub>). CD ( $c = 4,90 \cdot 10^{-5}$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 236 (+20,43, pos. max.), 244 (0), 257 (–39,64, neg. max.), 274 (0), 288 (+10,30, pos. max.), 321 (+2,29, pos. min.), 336 (+16,11, pos. max.), 369 (0), 391 (–8,85, neg. max.), 425 (0), 454 (+42,35, sh), 472 (+64,37, pos. max.), 509 (0), 589 (–11,97, neg. max.), 647 (–8,24, neg. min.), 743 (–15,69, neg. max.); Fig. 4. Übrige spektroskopische Daten: mit denjenigen von (R,R)-15 übereinstimmend.

Tab. 2. Kristalldaten von rac-15 und experimentelle Parameter

|  |  |                           |   |
|--|--|---------------------------|---|
| Formel                                       | C <sub>33</sub> H <sub>53</sub> Br <sub>2</sub> CoN <sub>6</sub> | <i>T</i> [K]              | 293   |
| Molekulargewicht                             | 752,58   | Strahlung                 | MoK <sub>α</sub>  |
| Kristallgrösse [mm]                          | 0,25 × 0,32 × 0,36   | Wellenlänge [Å]           | 0,70926   |
| System                                       | orthorombisch  | Diffraktometer            | Nicolet-R3  |
| Raumgruppe                                   | <i>Pbcn</i> (# 60)   | Anzahl Reflexe gemessen   | 7178  |
| <i>a</i> [Å]                                 | 12,262(10)   | Verwendete Reflexe        |   |
| <i>b</i> [Å]                                 | 23,674(22)   | <i>I</i> > 3σ( <i>I</i> ) | 2409  |
| <i>c</i> [Å]                                 | 12,417(12)   | <i>R</i>                  | 0,0444  |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                   | 3605(5)  | <i>R</i> <sub>w</sub>     | 0,0514  |
| <i>Z</i>                                     | 4  | Gewichtung <i>w</i>       | 1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> ) + 0,003086 · <i>F</i> <sup>2</sup> ] |
| <i>D</i> <sub>c</sub> [g · m <sup>–3</sup> ] | 1,387  | GOF                       | 0,751   |
| θ <sub>max</sub> [°]                         | 30   |                           |   |



**3,4-Dihydro-3,3-dimethylfuran-2,5-dion (20).** Ein Gemisch von 50,15 g (343 mmol) 2,2-Dimethylbernsteinsäure (**19**) und 53,75 g (526 mmol) Ac<sub>2</sub>O wurde 2 h auf 160° erhitzt (Kolben mit Destillationsaufsatz). Während der ersten 60 min destillierte bei 108–118° AcOH ab. Fraktionierte Destillation der erkalteten, farblosen Lsg. bei 114–115°/Wasserstrahlpumpenvakuum lieferte 39,84 g (90%) farb- und geruchloses **20**. IR (Film): 2990m, 2940m, 2880w, 1865s, 1790vs, 1470m, 1450w, 1420m, 1390m, 1375m, 1310w, 1290w, 1235s, 1195s, 1120m, 1020s, 970s, 915s, 750s, 635vw, 605w, 575m, 540w, 420m. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 2,90 (s, 2 H); 1,45 (s, 6 H). MS (16°): u. a. (M<sup>+</sup> nicht sichtbar) 57 (8), 56 (100), 55 (11), 44 (4), 43 (4), 42 (8), 41 (60), 40 (7), 39 (24), 32 (9), 29 (6), 28 (47), 27 (11), 18 (53), 17 (19).

**2,2-Dimethylbutandisäure-4-ethylester (21).** Eine Lsg. von 33,20 g (259 mmol) **20** in 23,87 g (518 mmol) EtOH wurde 4 h zum Rückfluss erhitzt. Überschüssiges EtOH wurde dann bei 70°/Wasserstrahlpumpenvakuum abgedampft. Umkristallisation aus heissem Hexan lieferte nach Trocknung i. HV. 34,40 g (76%) **21** als grosse, farblose Kristallbrocken vom Schmp. 68–69,5°. Die schwach gelbliche Mutterlauge (zu ca. 60% das Regioisomere 2,2-Dimethylbutandisäure-1-ethylester und zu ca. 40% **21** enthaltend) liess sich nicht mehr kristallisieren. IR (CCl<sub>4</sub>): 3100 (sh), 2990m, 2940w, 2920w, 2880w, 2620w, 1750vs, 1715vs, 1480m, 1450w, 1425w, 1395vw, 1375m, 1350m, 1315m, 1265w, 1235w, 1200s, 1140m, 1040m, 950w, 880w, 870w, 550w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 11,90 (br. s, COOH); 4,13 (q, <sup>3</sup>J = 7,1, 2 H); 2,61 (s, 2 H); 1,30 (s, 6 H); 1,24 (t, <sup>3</sup>J = 7,1, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz): 183,56 (s, C(1)); 171,14 (s, C(4)); 60,50 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 44,11 (t, C(3)); 40,52 (s, C(2)); 25,2 (q, Me<sub>2</sub>C); 14,08 (q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). MS (23°): u. a. 174 (3, M<sup>+</sup>), 155 (36), 129 (100), 128 (74), 115 (14), 101 (92), 100 (26), 88 (53), 87 (27), 83 (14), 70 (20), 69 (8), 61 (14), 60 (16), 59 (73), 57 (7), 56 (24), 55 (13), 43 (23).

**3-(Chloroformyl)-3,3-dimethylbutansäure-1-ethylester (22).** Eine Mischung aus 5,23 g (30 mmol) **21**, 1 Tropfen DMF und 4,28 g (36 mmol) SOCl<sub>2</sub> wurde 3 h 30 min auf 60° erwärmt (kräftige Gas-Entwicklung). Kugelrohr-Destillation bei 50–55°/2·10<sup>-3</sup> mbar lieferte 5,60 g (97%) **22**. Farbloses Öl. IR (Film): 2990m, 2950w, 2920w, 2880w, 1820s, 1790s, 1745vs, 1735vs, 1480m, 1450m, 1420w, 1400w, 1375s, 1350s, 1300vw, 1215s, 1150m, 1140m, 1100w, 1035m, 990w, 955m, 900s, 870vw, 820m, 740w, 630m, 455w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 4,16 (q, <sup>3</sup>J = 7,1, 2 H); 2,73 (s, 2 H); 1,39 (s, 6 H); 1,26 (t, <sup>3</sup>J = 7,1, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz): 178,41 (s, C(4)); 170,16 (s, C(1)); 60,98 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 50,59 (s, C(3)); 44,65 (t, C(2)); 25,22 (q, Me<sub>2</sub>C); 14,08 (q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). MS (15°): u. a. (M<sup>+</sup> nicht sichtbar) 157 (49), 149 (22), 147 (47), 130 (11), 129 (100), 128 (56), 121 (24), 119 (56), 93 (11), 91 (40), 88 (16), 87 (83), 83 (55), 77 (14), 69 (10), 59 (63), 57 (15), 56 (35), 55 (54), 43 (25), 41 (28), 39 (10).

(+)-3,3'-{[(1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diyl]bis(iminocarbonyl)}-3,3'-dimethylbis[butansäure]-diethylester ((R,R)-**23**). Bei –10 bis –4° wurden zu einer Lsg. von 1,00 g (8,8 mmol) (–)-(1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diamin (**11**) und 2,12 g (21 mmol) Et<sub>3</sub>N in 40 ml THF 3,47 g (18 mmol) **22** in 40 min getropft. Die weisse Suspension wurde noch 40 min im Eisbad und hernach über Nacht bei RT. gerührt. Nach Abtrennung von ausgefallenem (Et<sub>3</sub>NH)Cl wurde eingedampft. Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Hexan lieferte nach Trocknung i. HV. 3,30 g (88%) (R,R)-**23**. Schwach gelbliche Kristalladeln. Schmp. 96–97,5°. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +24,9 (c = 0,99, CHCl<sub>3</sub>). IR (KBr): 3460s, 3090w, 2980s, 2940s, 2860m, 1740vs, 1640vs, 1540vs, 1480m, 1460m, 1450m, 1400m, 1370s, 1350m, 1320m, 1300m, 1250m, 1200s, 1140s, 1100m, 1040s, 960w, 910w, 890vw, 865w, 850w, 770vw, 650m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 6,53 (br. s, 2 NH); 4,09 (q, <sup>3</sup>J = 7,1, 4 H); 3,63 (m, 2 CHNH); 2,67, 2,46 (AB, J<sub>AB</sub> = 15,8, 4 H); 2,13, 1,74 (2m, je 2 CH von Chx); 1,35–1,19 (m, 4 CH von Chx) überlagert von 1,25, 1,21 (2s, 2 Me<sub>2</sub>C); 1,23 (t, <sup>3</sup>J = 7,1, 6 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz): 177,44 (s, NHCO); 171,67 (s, COOEt); 60,27 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 53,98 (d, CHNH); 44,27 (t, C(2)); 40,56 (s, C(3)); 32,18 (t, CH<sub>2</sub> von Chx); 26,14, 25,05 (2q, Me<sub>2</sub>C); 24,68 (t, CH<sub>2</sub> von Chx); 14,23 (q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). MS (120°): u. a. 426 (3, M<sup>+</sup>), 381 (34), 297 (17), 254 (54), 253 (100), 251 (46), 207 (17), 158 (21), 157 (90), 129 (59), 128 (26), 97 (42), 96 (48), 87 (42), 83 (25), 81 (34), 69 (38), 57 (18).

(+)-3,3'-{[(1R,2R)-Cyclohexan-1,2-diyl]dinitrilobis(chlorometheno)}-3,3'-dimethylbis[butansäure]-diethylester ((R,R)-**24**). Eine Suspension von 2,98 g (7 mmol) (R,R)-**23** und 2,99 g (14,4 mmol) PCl<sub>5</sub> in 10 ml Toluol wurde in 20 min auf 70° erwärmt (schwache Gas-Entwicklung). Die schwach gelbliche Lsg. wurde dann 2 h 30 min bei 70° gerührt (langsame Entfärbung). Nach Zugabe von 30 ml Toluol wurde bei 70° (Badtemp.)/150–80 mbar POCl<sub>3</sub> und das Lsgm. abdestilliert. Nach 3 h Trocknen i. HV. verblieben 3,26 g (100%) (R,R)-**24**. Schwach bräunliches Öl. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +21,7 (c = 1,04, CHCl<sub>3</sub>). IR (Film): 2980s, 2940s, 2870m, 1745vs, 1705vs, 1530w, 1475m, 1450m, 1390m, 1370s, 1350s, 1305w, 1205s, 1160m, 1130s, 1100w, 1080w, 1040s, 990m, 960m, 925s, 860m, 820m, 805w, 640m, 620vw, 525w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 4,09 (q, <sup>3</sup>J = 7,1, 4 H); 3,75 (m, 2 CHN=); 2,63, 2,54 (AB, J<sub>AB</sub> = 15,2, 4 H); 1,74 (m, 4 CH von Chx); 1,40 (m, 2 CH von Chx); 1,32, 1,30 (2s, 2 Me<sub>2</sub>C); 1,30–1,21 (m, 2 CH von Chx) überlagert von 1,25 (t, <sup>3</sup>J = 7,1, 6 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz): 171,03 (s, COOEt); 148,92 (s, CCl=N); 65,64 (d, CHN=); 60,08 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 45,30 (s, C(3)); 44,89 (t, C(2)); 29,76 (t, CH<sub>2</sub> von Chx); 26,55, 26,37 (2q, Me<sub>2</sub>C); 23,81 (t, von CH<sub>2</sub> Chx); 14,27 (q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). MS (75°): u. a. 462 (2, M<sup>+</sup>), 430 (24), 429 (72), 428 (73), 427 (100), 426 (59), 391 (32), 390 (37), 381 (26), 362 (39), 353 (21), 303 (26), 275 (29), 274 (56), 273 (56), 272 (76), 271 (74), 264 (49), 263 (33), 262 (57), 253 (49), 237 (41), 236 (77), 235 (42), 208 (38), 207 (27), 198 (31), 192 (21), 184 (27), 182 (23), 162 (35), 157 (41),

156 (59), 148 (27), 146 (32), 129 (33), 128 (54), 110 (35), 108 (26), 87 (23), 83 (27), 82 (31), 81 (48), 80 (26), 79 (22).

(+)-4,4'-{[(1*R*,2*R*)-Cyclohexan-1,2-diyl]dinitrilo}-3,3,3',3'-tetramethyl-4,4'-[(2,3,7,8-tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-11*H*-dipyrrin-1,9-diyliden)dinitrilo]bis[butansäure]-diethylester ((*R,R*)-**25**). Zu einer zum Rückfluss erhitzten Lsg. von 3,06 g (23,7 mmol) *Hünigs* Base in 80 ml Toluol wurden unter Konstanthaltung des Volumens simultan 2,75 g (5,9 mmol) (*R,R*)-**24** und 1,71 g (5,9 mmol) **2**, je gelöst in 50 ml Toluol, mit einem *Dosimat* zugetropft (9 ml/h; zunehmende, intensive Gelbfärbung und Niederschlag). Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 1/2 h unter Rückfluss erhitzt und danach über Nacht bei RT. gerührt. Die Suspension wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das Rohprodukt wurde darauf mit Hexan/(*t*-Bu)OMe durch 40 g Silicagel (2 g Et<sub>3</sub>N) filtriert. Die gelbe Frontbande lieferte nach Eindampfen und Trocknen i. HV. 1,45 g (36%) (*R,R*)-**25**. Gelbes, viskoses Öl.  $[\alpha]_{D}^{20} = +505$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} = +550$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} = +726$  ( $c = 1,23$ , CHCl<sub>3</sub>). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 254 (4,24); 378 (4,08). CD ( $c = 6,04 \cdot 10^{-5}$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 236 (0), 265 (−55,70, neg. max.), 295 (21,08, sh), 326 (0), 377 (+32,12, pos. max.), 470 (0). IR (Film): 3150w, 2975vs, 2930vs, 2875m, 1740vs, 1675vs, 1640vs, 1605vs, 1495vs, 1470s, 1450s, 1395m, 1380s, 1370s, 1345m, 1300s, 1290s, 1250w, 1215m, 1180s, 1160vs, 1140vs, 1125vs, 1095vs, 1040s, 1005vw, 960w, 935w, 910vw, 865w, 850w, 830w, 790m, 720w, 675vw, 600vw, 570w, 505w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 13,09 (br. s, NH); 5,06 (s, H–C(5) von Dipyrrin); 4,20–4,02 (m, 1 CHN=, 2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,05–2,95 (m, CHN=); 2,75, 2,65 (AB,  $J_{AB} = 15,6$ , 2 H); 2,59, 2,35 (AB,  $J_{AB} = 14,0$ , 2 H); 1,79 (m, 1 CH von Chx); 1,68–1,57 (m, 3 CH von Chx); 1,55, 1,49 (2s, 2 Me); 1,30–1,16 (m, 4 CH von Chx) überlagert von 1,23 (t, <sup>3</sup>J = 7,1, 3 H); 1,22 (t, <sup>3</sup>J = 7,1, 3 H); 1,17–1,02 (m mit s bei 1,15, 1,13, 1,12, 1,11, 1,08, 1,04, 30 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz): 191,75, 174,86, 172,89, 172,42, 170,83, 168,24, 166,05, 164,81 (8s); 85,69 (d, C(5) von Dipyrrin); 62,86, 60,51 (2d, CHN=); 59,52 (t, doppelte Intensität, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 52,40 (s, Me<sub>2</sub>C); 47,90 (t, CH<sub>2</sub>C=O); 47,38, 47,32, 46,07 (3s, Me<sub>2</sub>C); 44,95 (t, CH<sub>2</sub>C=O); 42,01, 41,22 (2s, Me<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>=O); 33,68, 28,87 (2t, CH<sub>2</sub> von Chx); 27,95, 27,71, 26,54, 26,25, 25,61, 25,58, 25,20 (7q, Me<sub>2</sub>C); 25,01, 24,79 (2t, CH<sub>2</sub> von Chx); 23,89, 22,71, 20,67, 18,75, 18,66 (5q, Me<sub>2</sub>C); 14,30, 14,21 (2q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). MS (105°): u. a. 679 (34), 678 (79, M<sup>+</sup>), 634 (11), 633 (15), 591 (15), 550 (37), 549 (82), 316 (42), 315 (100), 289 (11), 274 (24), 244 (12), 207 (31), 206 (37), 205 (13), 179 (23), 178 (12), 165 (19), 163 (11), 128 (15).

(−)-Dibromo{diethyl-4,4'-{[(1*R*,2*R*)-cyclohexan-1,2-diyl]dinitrilo}-3,3,3',3'-tetramethyl-4,4'-[(2,3,7,8-tetrahydro-2,2,3,3,7,7,8,8-octamethyl-11*H*-dipyrrin-1,9-diyliden)dinitrilo]bis[butanoato]}(1-)}cobalt(III) ((*R,R*)-**18**). Eine gelbe Lsg. von 2,19 g (3,2 mmol) (*R,R*)-**25** und 516 mg (4 mmol) *Hünigs* Base in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit einer Lsg. von 2,09 g (16 mmol) CoCl<sub>2</sub> in 30 ml MeCN versetzt. Nach 30 min Rühren bei RT. wurde von festen Bestandteilen abfiltriert und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in einer Lsg. von 409 mg (1,6 mmol) I<sub>2</sub> in 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 3mal mit 50 ml ges. KBr-Lsg. ausgeschüttelt, durch Watte abfiltriert und eingedampft. Chromatographie (150 g Silicagel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100:2 → 100:3, 3 g LiBr) lieferte 879 mg DC-reines (Silicagel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 95:5, LiBr) (*R,R*)-**18** als grünschwarzes Öl und eine verunreinigte Fraktion des Co<sup>II</sup>-Komplexes. Diese braunrote Fraktion wurde 48 h in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an der Luft gerührt und hernach mit (*t*-Bu)OMe durch 50 g Silicagel (1 g LiBr) abfiltriert: 660 mg (total: 53%) DC-reines (*R,R*)-**18**. Zur Analyse gelangte eine durch isotherme Destillation bei 5° von Pentan in eine Et<sub>2</sub>O-Lsg. von (*R,R*)-**18** gewonnene Probe von Schmp. 158–159°. CV (0,1M (Bu<sub>4</sub>N)Br/DMF): +0,075 (Co<sup>III/II</sup>); −0,625 (Co<sup>III</sup>).  $[\alpha]_{D}^{20} = -5380$ ;  $[\alpha]_{D}^{20} = -7540$  ( $c = 0,1$ , CHCl<sub>3</sub>). UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 234 (4,39, Endabs.), 248 (4,41), 290 (4,34), 452 (sh, 3,91), 474 (4,01), 602 (3,43). CD ( $c = 5,89 \cdot 10^{-5}$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 257 (+37,05, pos. max.), 274 (0), 288 (−11,84, neg. max.), 323 (−3,09, neg. min.), 340 (−14,41, neg. max.), 369 (0), 393 (+8,23, pos. max.), 424 (0), 454 (−44,77, sh), 471 (−67,93, neg. max.), 504 (0), 589 (+11,84, pos. max.), 645 (+8,23, pos. min.), 725 (+15,44, pos. max.). IR (KBr): 3450 (sh), 2980s, 2950w, 2880vw, 1735vs, 1655s, 1550vs, 1525vs, 1480m, 1450w, 1395m, 1380m, 1375m, 1330w, 1290s, 1270vw, 1255vw, 1215s, 1180m, 1170w, 1140m, 1115vw, 1090vs, 1040m, 1005w, 970w, 960w, 940w, 890w, 855w, 810vw, 800w, 760w, 730w, 670vw, 610vw, 575w, 545w, 480vw, 435vw. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 5,99 (s, H–C(5) von Dipyrrin); 4,54 (m, CHN=); 4,14 (q,  $J = 7,1$ , CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,03, 2,19 (AB,  $J_{AB} = 13,2$ , 4 H); 2,74 (m, 2 CH von Chx); 2,10–1,90 (m, 4 CH von Chx); 1,73–1,15 (m, 2 CH von Chx) überlagert von 1,63, 1,44, 1,33, 1,32, 1,28 (5s, Me<sub>2</sub>C); 1,26 (t, <sup>3</sup>J = 7,1, 6 H); 1,04 (s, Me<sub>2</sub>C). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz): 183,84, 182,82, 171,22, 169,56 (4s); 89,77 (d, C(5) von Dipyrrin); 72,02 (d, CHN=); 60,38 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 51,71, 49,02, 46,61 (3s, Me<sub>2</sub>C); 45,23 (t, CH<sub>2</sub>C=O); 37,79 (t, CH<sub>2</sub> von Chx); 28,04, 27,21 (2q, Me<sub>2</sub>C); 24,79 (t, CH<sub>2</sub> von Chx); 24,56, 24,38, 19,60 (doppelte Intensität) (4q, Me<sub>2</sub>C); 14,27 (q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O). MS (150°): u. a. 323 (11), 815 (10), 737 (16), 736 (43), 735 (61), 734 (100), 690 (11), 649 (12), 648 (30), 632 (9), 382 (6), 344 (7), 323 (11), 110 (29), 108 (30). Anal. ber. für C<sub>39</sub>H<sub>61</sub>Br<sub>2</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (896,69): C 52,24, H 6,86, N 9,37, O 7,14; gef.: C 51,58, H 6,80, N 9,27, O 6,93 und C 51,62, H 6,85, N 9,27, O 6,72.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Bonhôte, R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1425.  
[2] S. Essig, R. Scheffold, *Chimia* **1991**, *45*, 30.  
[3] S. Essig, Dissertation, Universität Bern, 1991.  
[4] M. Ôki, 'Recent Advances in Atropisomerism', in 'Topics in Stereochemistry', Eds. N.L. Allinger, E.L. Eliel und S.H. Wilen, John Wiley, New York, 1986, Vol. 14, S. 1.  
[5] J. Löliger, Dissertation, Universität Fribourg, 1971; R. Scheffold, J. Löliger, H. Blaser, P. Geisser, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 49.  
[6] H. Ulrich, 'The Chemistry of Imidoyl Halides', Plenum Press, New York, 1968; R. Bonnett, 'Imidoyl Halides', in 'The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond', Ed. S. Patai, Interscience Publishers, London–New York, 1970, S. 597.  
[7] I. Ugi, F. Beck, U. Fetzer, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 126.  
[8] L.I. Smith, F.J. Dobrovolny, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 1420.  
[9] Verwendetes Rechenprogramm: MM2 1977 (Allinger-QCPE), MMP1 Pi (Allinger-QCPE 318), MODEL PRMTRS (Still), and MORE ATOMS AND TRIAL CONSTANTS by K.E. Gilbert, J.J. Gajewski, Indiana University.  
[10] G. Rytz, R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 733; L. Walder, G. Rytz, U. Vögeli, R. Scheffold, *ibid.* **1984**, *67*, 1801.  
[11] T.A. Whitney, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4214.  
[12] M.M. Kayser, O. Eisenstein, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2457.  
[13] R. Scheffold, Dissertation Nr. 3356, ETH Zürich, 1962; enzym-katalysierte Variante, s. J. Hiratake, K. Yamamoto, Y. Yamamoto, J. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1555.  
[14] P. Bigler, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 446.