

Kolja Michael Knapp

Stereoselektive Synthese mit Organoborane und
Mechanistische Studien zur Selektivität von Umlagerungen

München 2003

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Stereoselektive Synthese mit Organoborane und
Mechanistische Studien zur Selektivität von Umlagerungen**

von

Kolja Michael Knapp

aus

Bielefeld

München

2003

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Univ.-Prof. Dr. Paul Knochel betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am

Kolja Knapp

Dissertation eingereicht am: 13.3.2003

1. Gutachter: Prof. Dr. Paul Knochel

2. Gutachter Prof. Dr. Hendrik Zipse

Mündliche Prüfung am : 24.4.2003

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1998 bis Dezember 2002 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Paul Knochel an der Fakultät für Chemie der Philipps-Universität Marburg und der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München.



Herrn Prof. Dr. Paul Knochel danke ich für die interessante und herausfordernde Themenstellung und eine hervorragende fachliche Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Hendrik Zipse danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens, die gute Kooperation und die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Ich danke Prof. Dr. Bernd Goldfuss für die gute Kooperation.

Wolfgang Dohle, Felix Kopp und Ioannis Sapuntzis danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Laurent Bérillon, Wolfgang Dohle, Eike Hupe, Anne Eeg Jensen, Ralf Klötzing, Stephanie Legoupie, Martin Ossberger, Gianna Ragagnin, Ioannis Sapuntzis, Jesus Varela-Carete und Florence Volant danke ich für die fortwährend gute Stimmung im Labor.

Besonders bedanke möchte ich mich bei meinen Kollegen Andreas Boudier, Wolfgang Dohle, Frank Dübner, Gerhard Hilt, Eike Hupe, Felix Kopp, Christopher Koradin, David Lindsay, Matthias Lotz und Ioannis Sapountzis, mit denen mich mehr verbindet als die gemeinsame Leidenschaft für die Chemie.

Ich möchte mich bei Nina Gommermann und Claudio Sustmann bedanken, die mir im Rahmen ihrer Forschungspraktika sehr bei meiner Arbeit geholfen haben.

Bei Gabi Fried und Beatrix Cammelade möchte ich mich für die Unterstützung bei allen administrativen Aufgaben bedanken.

Ich danke Krystyna Becker und Vladimir Malakov für tatkräftige Unterstützung im Labor.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Eltern für den Rückhalt und die Unterstützung während meiner gesamten Studienzzeit.

Anne danke ich für ihre Liebe, Geduld und die vielen motivierenden Worte in den letzten Monaten.

Im Rahmen dieser Dissertation sind folgende Publikationen entstanden:

- 1) B. Goldfuss, P. Knochel, L. O. Bromm, K. Knapp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4136.
"C-H activation by direct borane-hydrocarbon dehydrogenation: kinetic and thermodynamic aspects"
- 2) P. Knochel, A. Boudier, L. O. Bromm, E. Hupe, K. Knapp, J. A. Varela, H. Laaziri, F. Lhermitte, *ACS Symposium Series 783* (Hrsg.: P. V. Ramachandran und H. C. Brown): Recent Advantages in Organic Synthesis Via Organoboranes, **2001**, 33.
"New stereoselective transformations involving organoboranes and organozinc compounds. Applications of the boron-zinc chain reaction and the diastereoselective migration of organoboranes"
- 3) F. F. Kneisel, Y. Monguchi, K. M. Knapp, H. Zipse, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4875.
"Stereoselective cyclizations mediated by functionalized organomagnesium reagents and catalyzed by cobalt or copper salts"
- 4) K. M. Knapp, B. Goldfuss, P. Knochel, *Chemistry, Eur. J.* zur Veröffentlichung eingereicht.
"Stereoselective Synthesis of *anti*-1,4-Diols by a BH₃·THF Mediated Rearrangement of 1,2-Disubstituted Cyclobutenes"

Meiner Grossmutter, Elisabeth Bunde

Sag vier Worte.

...

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Aufgabenstellung

Einleitung	1
Aufgabenstellung	14

Theoretischer Teil

Grundlagen	16
Darstellung von <i>anti</i>-1,4-Diolen	21
Darstellung der 1,2-substituierten Cyclobutene	21
Ringöffnungen der Cyclobutene zu den 1,4-Diolen	30
Kontrolle der Diastereoselektivitäten	35
Mechanismus der Umlagerung	37
Versuch der Erweiterung auf Cyclopropensysteme	42
Borolane als Hydroborierungsreagentien	44
Reaktionen der Borolane	49
Hydroborierungen von Alkenen	49
Hydroborierung von Alkinen	53
Phosphinit-Phosphinoxid Umlagerung in offenkettigen Systemen	55
Grundlagen	55
Technische/Methodische Überlegungen	57
Resultate	58
Diskussion	67
Zusammenfassung und Ausblick	71

Experimenteller Teil

Experimenteller Teil	77
Vorbemerkungen	77
Lösungsmittel	77
Vakuum	78

Gehaltsbestimmung metallorganischer Reagenzien.....	78
Reagenzien	78
Chromatographie.....	79
Analytik.....	79
Verzeichnis der Allgemeinen Arbeitsvorschriften (AAV).....	81
Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Halogen-Magnesiumaustausch (AAV 1)	81
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1-Aryl- oder 1-Alkyl-2-phenylsulfonylcyclobuten (AAV 2).....	81
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,2-disubstituierten 1-Cyclobutenen (AAV 3)	82
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,2-disubstituierten 1-Cyclobutenen durch die McMurry-Reaktion (AAV 4).....	82
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroborierung von Cyclobutenen (AAV 5)	83
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die <i>Swern</i> -Oxidation der Diole (AAV6).....	83
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reduktion von Diketonen mit Lithiumaluminiumhydrid (AAV 7).....	83
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroborierung von Alkenen und Alkinen mit Borolanen (AAV 8).....	84
Darstellung der benötigten Reagenzien.....	84
Experimente	86
Experimente zu Darstellung von <i>anti</i> -1,4-Diolen	86
Darstellung der Edukte.....	86
Darstellung der <i>anti</i> -1,4-Diole	102
Darstellung der 1,4-Diketone	112
Reduktion der 1,4-Diketone	120
Hydroborierungsexperimente.....	129
Strukturdaten der Rechnungen	134

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	m	Multipllett
aq	wässrig	Me	Methyl
Äquiv.	Äquivalente	min	Minute
Ar	Aryl	MO	Molekülorbital
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	MPV	Membranpumpenvakuum
ber.	berechnet	MS	Massenspektrometrie
Bu	Butyl	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
c	Konzentration	NMR	Kernresonanzspektrometrie
Chx	Cyclohexyl	NPA	natural population analyses
d	Tag	ÖPV	Ölpumpenvakuum
d	Dublett	P	Produkt
dba	Dibenzylidenaceton	Pent	Pentyl
DMS	Dimethylsulfid	Ph	Phenyl
d. r.	Diastereomerenverhältnis	Py	Pyridin
E	Edukt	quant	quantitativ
Et	Ethyl	R	organischer Rest
GC	Gaschromatographie	RT	Raumtemperatur
ges.	gesättigt	<i>s</i> -Bu	<i>sec</i> -Butyl
h	Stunde	Siam	Siamyl
Hal	Halogen	Smp.	Schmelzpunkt
HPLC	Hochleistungsflüssigkeits- chromatographie	<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
I	Zwischenprodukt	tfp	Trifurylphosphin
Ipc	Isopinocampheyl	THF	Tetrahydrofuran
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl	Thx	Thexyl
LAH	Lithiumaluminiumhydrid	TS	Übergangszustand
LDA	Lithiumdiisopropylamid		
Lsg.	Lösung		

Einleitung

Einleitung

Die moderne organische Synthese wird mit dem Problem der Darstellung immer komplexerer Zielverbindungen konfrontiert. Dies geht mit steigenden Anforderungen an den Synthesechemiker einher.¹ Zur Bewältigung dieser Problematik müssen neue Konzepte und Methoden entwickelt werden. So ist die Verknüpfung von hochfunktionalisierten Synthesebausteinen ein sehr aktives Forschungsfeld.² In der modernen Synthese soll ein Zielmolekül idealerweise in möglichst wenigen Schritten unter Vermeidung aufwendiger Schutzgruppenstrategien, unter atomökonomischen Aspekten mit effizienten Methoden, die eine gute Chemo-, Regio- und Stereoselektivität besitzen, synthetisiert werden.³ Seit bekannt ist, wie wichtig die eindeutig definierte Stereochemie besonders in den Bereichen der Life Sciences ist, wird nach Methoden geforscht ein chirales Kohlenstoffgerüst aufzubauen.⁴ Zur Darstellung von enantiomerenreinen Verbindungen stehen verschiedene Vorgehensweisen zur Verfügung.

- Die **Racematspaltung** trennt die beiden Enantiomere nach einer unselektiven Reaktion, was zu einer Ausbeute von maximal 50 % führt.
- Bei der **Ex-chiral-pool-Synthese** greift man auf die in der Natur vorkommenden chiralen Verbindungen (z. B. Aminosäuren, Kohlenhydrate, Terpene) zurück. Das limitiert aber auch schon den Nutzen, da nur bestimmte Enantiomere zu Verfügung stehen.
- Mit **Biokatalysatoren** (z. B. Enzyme, Zellkulturen) können einige ausgesuchte enantioselektive Reaktionen, die oft sehr stark substratabhängig sind, mit großer Effizienz durchgeführt werden.
- Die **Asymmetrische Synthese** generiert durch den Einsatz von stöchiometrischen Mengen an chiralen Auxiliaren oder substöchiometrischer Zugabe chiraler Katalysatoren gezielt das gewünschte Enantiomer. Bei der Verwendung eines chiralen Auxiliars und eines chiralen Reagenzes spricht man von der doppelten

1 K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 46; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 44.

2 A. Boudier, L. O. Bromm, M. Lotz, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4414.

3 B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 285.

4 U. Kleemann, E. Engel, *Pharmazeutische Wirkstoffe*, Thieme, Stuttgart, **1982**.

Stereodifferenzierung.⁵ Dies führt zu ihrem verstärkten Einsatz in der Synthese von komplexen Naturstoffen.⁶

In der Asymmetrischen Synthese werden verstärkt Organometallverbindungen eingesetzt, da diese eine hohe Diversität in ihren Chemo-, Regio- und Stereoselektivitäten besitzen. Die Reaktivität dieser Reagenzien leitet sich ab von dem Elektronegativitätsunterschied (ΔEN) zwischen Kohlenstoff und Metall (Abbildung 1), wie von *Allred* und *Rochow* beschrieben.⁷ Dies führt aber auch zu dem größten Problem der Organometallreagenzien, da sehr polare Kohlenstoff-Metall Bindungen sehr reaktiv sind, aber nur eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen und nur eine geringe konfigurative Stabilität besitzen. Dagegen besitzen überwiegend kovalente Kohlenstoff-Metall Bindungen hohe konfigurative Stabilität und tolerieren viele funktionelle Gruppen. Jedoch sind sie häufig so unreaktiv, dass ein weiteres Metall als Katalysator eingesetzt werden muss, um eine Reaktion zu erhalten.

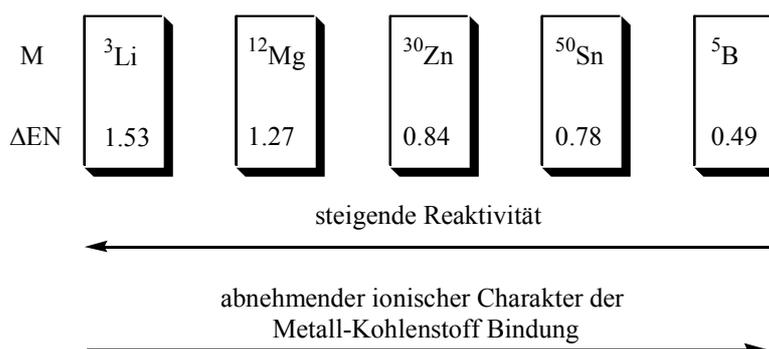


Abbildung 1.

Konfigurativ stabile **Organolithiumverbindungen** sind in der asymmetrischen Synthese von hohem präparativen Wert. Aus diesem Grunde wird kontinuierlich nach neuen Verfahren zur stereoselektiven Darstellung dieser Reagenzien geforscht.⁸ Über die ersten Versuche, chirale Organolithiumverbindungen darzustellen, berichtete *Letsinger* 1950. Diese Verbindungen waren aber nur von geringer Stabilität, so dass das Produkt nur 20 % *ee* aufwies.⁹ Von *Hoffmann* et al. wurde ein Test zur konfigurativen Stabilität entwickelt, der auf der

5 S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1; *Angew. Chem. Int. Ed* **1985**, 25, 1.

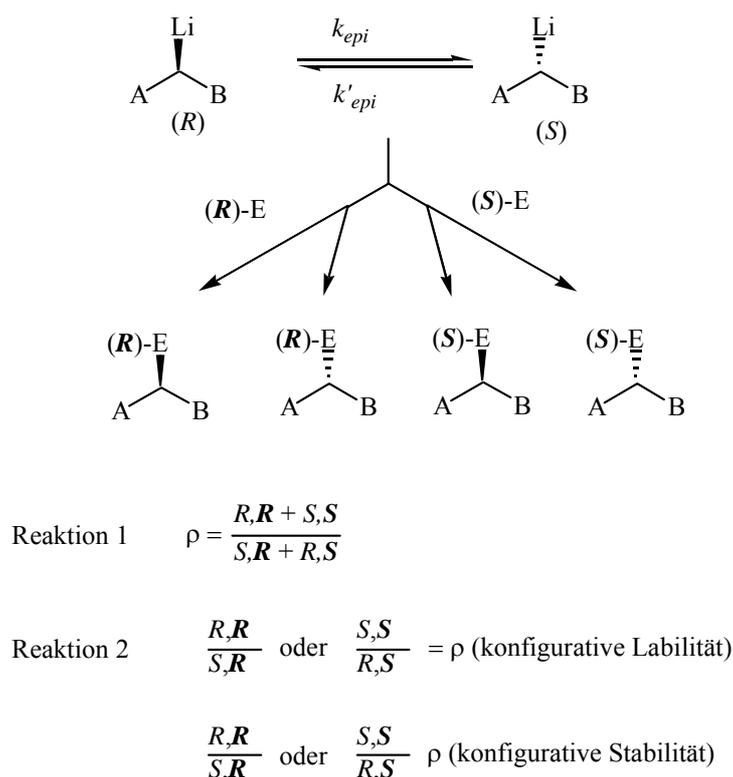
6 K. C. Nicolaou, E. J. Sørensen, *Classics in Total Synthesis*, Verlag Chemie, Weinheim, **1996**.

7 E. Negishi, *Organometallics in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1980**.

8 A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 716.

9 R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4842.

kinetischen Racematspaltung bei einer elektrophilen Substitution basiert.¹⁰ Dieser Test umfasst zwei Reaktionen (Schema 1), bestehend aus einer Kontrollreaktion, in der die racemische Organolithiumverbindung mit dem Racemat des chiralen Elektrophils umgesetzt wird, wobei das Diastereomenverhältnis der Produkte zwischen 1.5 und 3.0 liegen sollte. In einer zweiten Reaktion wird die racemische Lithiumorganylverbindung mit dem enantiomerenreinen Elektrophil zur Reaktion gebracht. Wenn das Diastereomenverhältnis der Produkte das gleiche ist wie beim Kontrollexperiment, dann ist die Organolithiumverbindung konfigurativ labil in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit diesem Elektrophil. Wenn das Diastereomenverhältnis jedoch abweicht, dann ist das Lithiumreagenz zumindest teilweise konfigurativ stabil, bei einem Verhältnis von eins ist die Verbindung völlig stabil bezogen auf die Zeitskala dieser Reaktion. Es kann jedes beliebige chirale Elektrophil für den Hoffmann-Test eingesetzt werden, mehrheitlich wird aber das Reetz-Aldehyd, *N,N*-Dibenzylalaninal, benutzt.¹¹

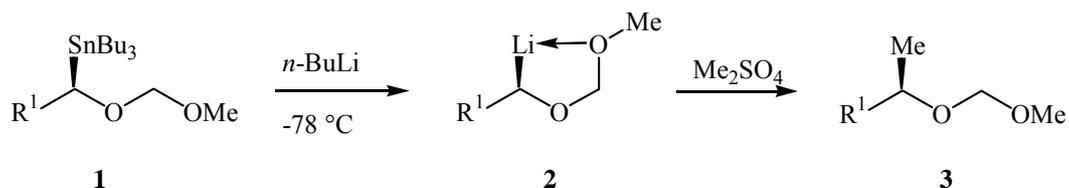


Schema 1

10 a) R. W. Hoffmann, *Organic Synthesis via Organometallics*, Vieweg, Wiesbaden; **1994**. b) R. W. Hoffmann, M. Julius, F. Chemla, T. Ruhland, D. Frenzen, *Tetrahedron* **1994**, 50, 6049; c) R. Hirsch, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 975.

11 M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1531.

Viele Arbeiten zur Synthese von chiralen Organolithiumverbindungen deuten darauf hin, dass konfigurative Stabilität nur gegeben ist, wenn sich chelatisierende Gruppen im Molekül befinden, oder aber chirale Auxiliare eingesetzt werden.¹² Still et al. konnten aus dem chiralen Stannan **1** durch einen Zinn-Lithium-Austausch die Verbindung **2** herstellen. Das konfigurativ stabile Organolithiumreagenz wurde mit Dimethylsulfat unter Retention der Stereochemie zum methylierten Produkt **3** umgesetzt (Schema 2).¹³



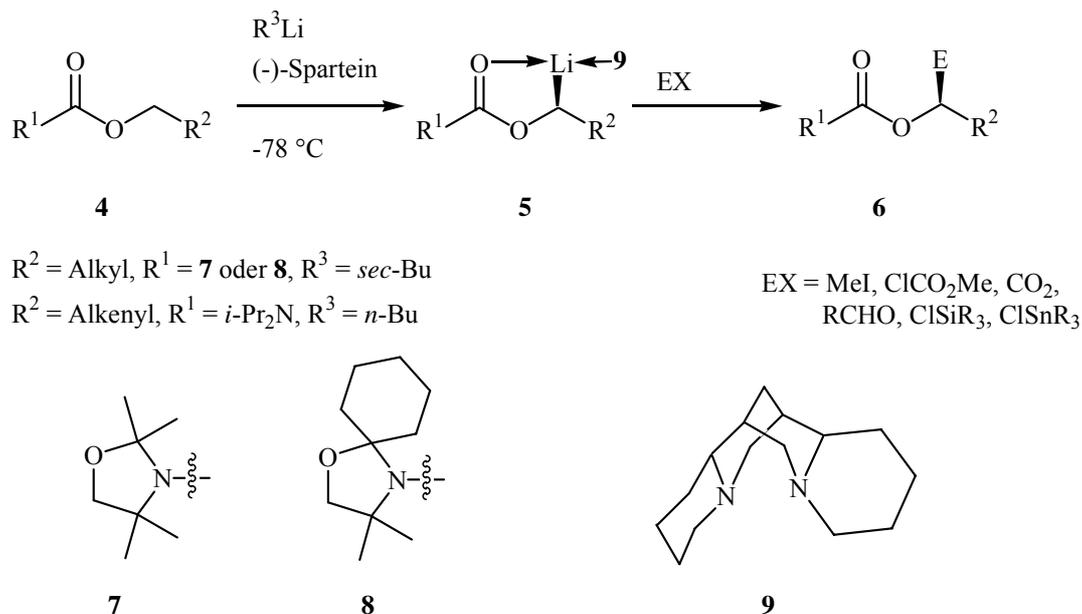
Schema 2

Die enantioselective Deprotonierung mit chiralen Basen wurde durch Hoppe et al. etabliert und erforscht.¹⁴ Als Basen werden Butyllithiumreagenzien in Verbindung mit (-)-Sparteïn **9** eingesetzt. Die erhaltenen Lithiumreagenzien können mit verschiedenen Elektrophilen unter Retention der Stereochemie abgefangen werden (Schema 3).

12 Eine Ausnahme bilden die Cyclopropyllithiumderivate, die auch ohne stabilisierenden Einfluss konfigurativ stabil sind: a) D. E. Applequist, A. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 862; b) D. E. Applequist, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 743; c) H. M. Walborsky, F. J. Impasato, A. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3283; d) E. J. Corey, T. M. Eckrich, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2415; e) K. Tanaka, K. Minami, I. Funaki, H. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2727.

13 W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1201.

14 a) D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 69; b) M. Paetow, H. Ahrens, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5323; c) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2282; d) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, M. Paetow, H. Ahrens, J. Schwerdtfeger, P. Sommerfeld, J. Haller, W. Guarnieri, S. Kolczewski, T. Hense, I. Hoppe, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1479; e) D. Hoppe, H. Ahrens, W. Guarnieri, H. Helmke, S. Kolczewski, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 613.



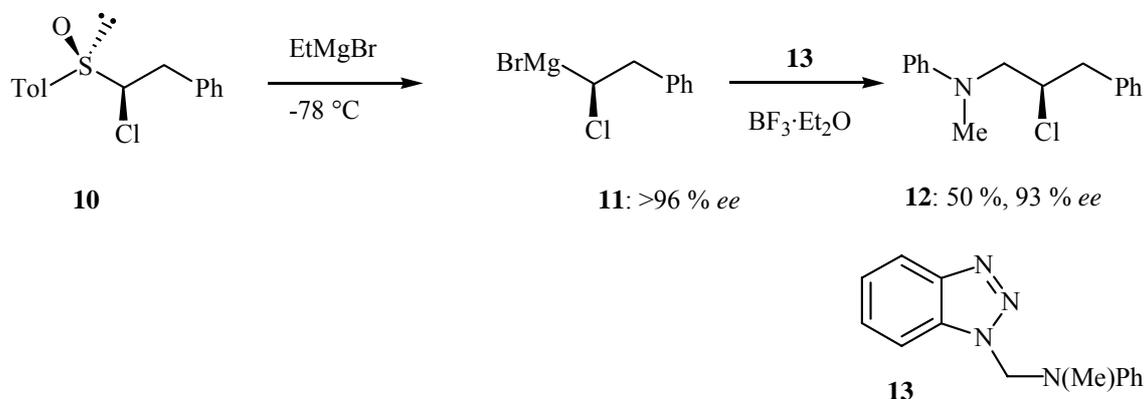
Schema 3.

Chirale Lithiumreagenzien sind auch konfiguratativ stabil in Gegenwart von einem Stickstoff in α -Position, wie *Beak* et al. umfassend gezeigt haben.¹⁵

Chirale **Organomagnesiumverbindungen** können nicht aus den enantiomerenreinen Halogenalkanen mit Magnesiummetall dargestellt werden,¹⁶ da durch auftretende Elektronentransferprozesse und frei Radikale¹⁷ die stereochemische Information verloren geht. *Hoffmann* et al. gelang es durch den Sulfoxid-Magnesium-Austausch eine konfiguratativ stabile Organomagnesiumspezies zu generieren.¹⁸ In Abwesenheit von chelatisierenden Heteroatomen sind diese Verbindungen aber nur bei tiefen Temperaturen konfiguratativ stabil.¹⁹ Ausgehend von dem optisch aktiven α -Chloralkylsulfoxid **10** wurde durch Zugabe von

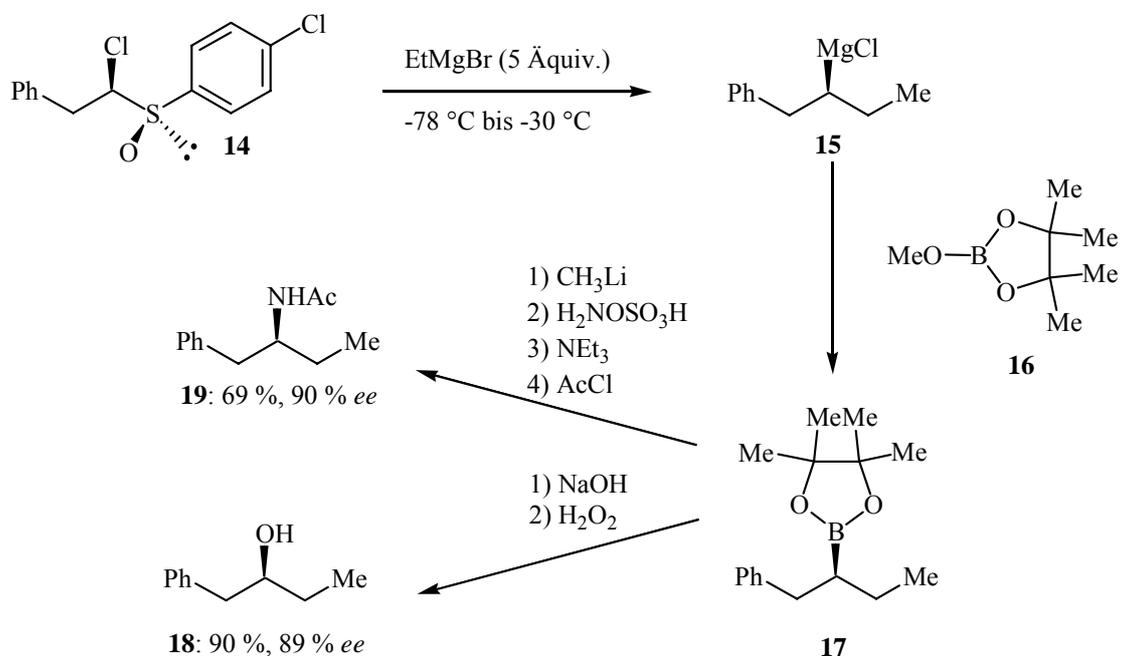
-
- 15 a) S. Thayumanavon, S. Lee, C. Liu, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9755; b) P. Beak, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2516; c) P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231; d) A. Basu, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1575; e) A. Basu, D. J. Gallagher, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5718; f) K. M. B. Gross, Y. M. Jun, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7679; g) D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2522; h) S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708.
- 16 H. M. Walborsky, A. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3296.
- 17 a) H. W. H. J. Bodewitz, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 719; b) H. W. H. J. Bodewitz, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1053.
- 18 a) R. W. Hoffmann, P. Nell, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 337; b) R. W. Hoffmann, B. Hölzer, O. Knopff, K. Harms, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3072; c) R. W. Hoffmann, B. Hölzer, *Chem. Commun.* **2001**, 491; d) R. W. Hoffmann, B. Hölzer, O. Knopff, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1945.
- 19 Hier gilt das Gleiche wie für die Cyclopropyllithium-Verbindungen, dass die Cyclopropylmagnesium-Verbindungen konfiguratativ stabil sind und durch einen Iod-Magnesium-Austausch erhalten wurden können: V. A. Vu, I. Marek, K. Polborn, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 351.

EtMgBr die entsprechende Alkylmagnesiumverbindung **11**, die in einer Abfangreaktion zum Amin **12** umgesetzt wurde (Schema 4).



Schema 4.

Wurde ein Überschuss des Grignardreagenzes eingesetzt, so konnte die sekundäre Grignardverbindung **15** beobachtet werden, die durch Inversion am chiralen Kohlenstoff entsteht. Diese konnte durch Folgereaktionen zum chiralen Alkohol **18** oder dem chiralen Amin **19** umgesetzt werden (Schema 5).^{18d}



Schema 5.

Ein weiterer Weg zu chiralen Organomagnesiumverbindungen geht über die Diskriminierung enantiotoper Iodatome. Ausgehen von einem geminalen Diiodid kann mit einem chiralen

Grignardreagenz nur ein bestimmtes Iodatome gegen Magnesium ausgetauscht werden ($\leq 92\%$ ee).²⁰

Organozinkreagenzien sind sehr vielseitige Reagenzien, die eine sehr hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen (wie $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$) besitzen. Das geht einher mit einer geringen Reaktivität, die aber durch Transmetallierung auf ein Übergangsmetall kompensiert werden kann, so dass Reaktionen mit einer Vielzahl von Elektrophilen möglich sind.²¹ Organozinkreagenzien besitzen eine relativ hohe konfigurative Stabilität, was durch NMR-spektroskopische Messungen bestätigt werden konnte. So besitzen primäre Diorganozinkreagenzien eine Inversionsbarriere am Kohlenstoffatom von ca. $109\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Li: $63\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Mg: $84\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).²² Rieke et al. fanden für die Inversionsbarriere eines sekundären Alkylzinkbromids eine Aktivierungsenergie von ca. $113\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.²³ Die Darstellung von optisch aktiven Organozinkverbindungen über die direkte Insertion von aktiviertem Zinkmetall („Rieke-Zink“)²⁴ in diastereomerenreine Alkyljodide führten nicht zu den stereochemisch reinen Produkten.²⁵ Daraus wurde geschlossen, dass die Insertion über einen „free-radical-Mechanismus“ verläuft.²⁶ Die Darstellung von optisch aktiven Diorganozinkverbindungen wurde von Knochel et al. durch einen Bor-Zink-Austausch aus optisch aktiven **Organoborverbindungen** erhalten. Erste Arbeiten zeigen die Darstellung von primären Organozinkverbindungen durch den Bor-Zink-Austausch.^{27, 28, 29}

20 V. Schulze, R. W. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 337.

21 a) P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117; b) P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393; c) P. Knochel, J. J. Almena, P. Jones, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8275; d) P. Knochel, P. Jones, *Organozinc Reagents, A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.

22 M. Witanowski, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 737.

23 A. Guijarro, R. D. Rieke, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1535; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1475.

24 a) R. D. Rieke, *Science* **1989**, *246*, 1260; b) M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2395.

25 R. Duddu, M. Eckhardt, M. Furlong, H. P. Knoess, S. Berger, P. Knochel, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2415.

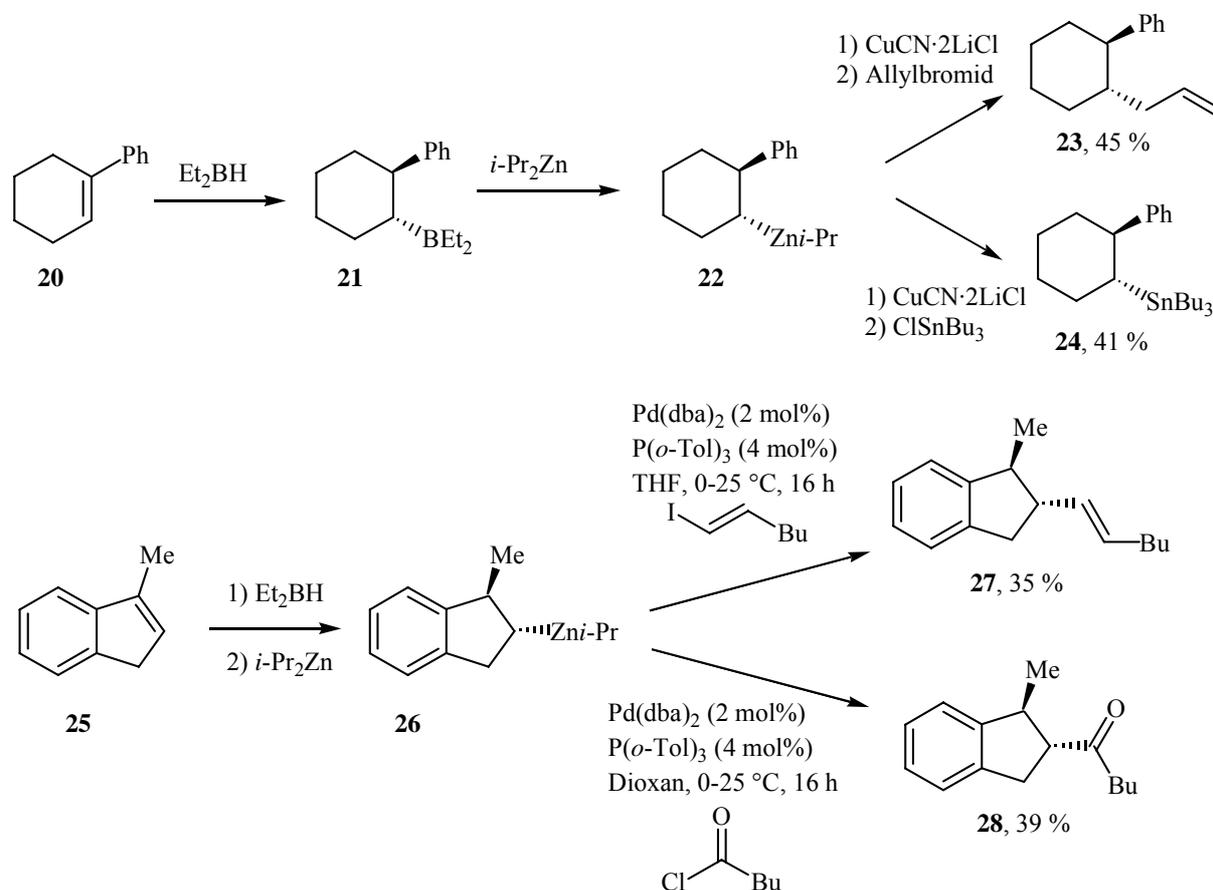
26 a) H. M. Walborsky, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 286; b) H. M. Walborsky, M. Topolski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3455; c) H. M. Walborsky, C. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4996; d) H. M. Walborsky, J. Ollmann, C. Hamdouchi, M. Topolski, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 761; e) H. M. Walborsky, C. Hamdouchi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1187.

27 Thiele et al. stellten Allylzinkverbindungen aus Allylboranen dar: a) K. H. Thiele, P. Zdunneck, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 10; b) K. H. Thiele, J. Köhler, *J. Prakt. Chem.* **1966**, *32*, 54; c) K. H. Thiele, G. Engelhardt, J. Köhler, M. Arnstedt, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 385; d) G. A. Molander, P. W. Zinke, *Organometallics* **1986**, *5*, 2161.

28 Oppolzer und Srebnik haben den Bor-Zink-Austausch an Vinylboranen beobachtet: a) M. Srebnik, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2449; b) W. Oppolzer, R. N. Radinov, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 170; c) W. Oppolzer, R. N. Radinov, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1593.

29 a) F. Langer, J. Waas, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5261; b) F. Langer, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *Synlett* **1994**, 410; c) L. Schwink, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9007; d) F. Langer, L. Schwink, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8229.

Der Bor-Zink Austausch konnte auf sekundäre Organoborane **20** und **25** ausgedehnt werden.³⁰ Die erhaltenen Zinkspezies **22** und **26** konnte dann nach Transmetallierung auf Kupfer oder Palladium mit verschiedenen Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden (Schema 6).³¹



Schema 6

Die treibende Kraft für die Transmetallierung von Bor auf Zink scheint der Überschuss an eingesetztem Diisopropylzink zu sein, da bei geringeren Mengen Diisopropylzink nur wenig Austausch beobachtet wurde.^{32, 33}

30 a) L. Micouin, M. Oestreich, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 245; b) C. Darcel, F. Flachsmann, P. Knochel, *Chem. Commun.* **1994**, 205.

31 a) A. Boudier, F. Flachsmann, P. Knochel, *Synlett* **1998**, 1438; b) A. Boudier, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 687; c) A. Boudier, E. Hupe, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2294; d) A. Boudier, C. Darcel, F. Flachsmann, L. Micouin, M. Oestreich, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2748; e) E. Hupe, P. Knochel, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 127; f) E. Hupe, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3022; g) E. Hupe, I. M. Calaza, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8829.

32 Zu mechanistischen Betrachtungen von Metall-Metall-Austauschreaktionen siehe: D. S. Matteson, *Organometallic Reaction Mechanisms of the Nontransition Elements*, Academic Press, New York, **1974**.

33 E. Hupe, P. Knochel, K. J. Szabó, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2203.

Die Hydroborierung von Mehrfachbindungen, wie *Brown* et al. erstmals 1956 mit der Umsetzung von Diboran mit Alkenen demonstrierten, eröffnet einen einfachen Zugang zu Organoboranen.³⁴ Eine der wichtigsten Eigenschaften der Hydroborierungsreaktion ist die Fähigkeit, stereoselektiv Organoborane darzustellen, die in weiteren Umsetzungen verwendet werden können.³⁵ Da weder Diboran (B_2H_6), Boran-THF-Komplex ($BH_3 \cdot THF$) noch der Boran-DMS-Komplex ($BH_3 \cdot SMe_2$) saubere anti-Markovnikov Hydroborierungsprodukte liefern,³⁶ haben *Brown* et al. eine Reihe von hochselektiven, teilweise alkylierten Boranen, die nur zu einem einzigen Regioisomer führen (z. B. Thexylboran ($ThxBH_2$),^{35b,37} Disiamylboran ($Siam_2BH$),^{35a,38} Dicyclohexylboran (Chx_2BH),^{38b,39} 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN-H)⁴⁰ und Isopinocampheylborane ($IpcBH_2$,⁴¹ Ipc_2BH ^{39a,42}) entwickelt.

Die Besonderheit der Hydroborierungsreaktion, die Regioselektivität und die stereospezifische *cis*-Addition wurde über einen viergliedrigen Übergangszustand zu erklären versucht.^{36b} Nach kinetischen Untersuchungen⁴³ und MO Berechnungen⁴⁴ wurde angenommen, dass sich zuerst ein Boran-Mehrfachbindungs- π -Komplex bildet, der energetisch günstiger ist, als die einzelnen Edukte, und dass die Hydroborierung über einen Vierzentren-Übergangszustand verläuft.

-
- 34 a) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694; b) H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, New York, **1962**.
- 35 a) H. C. Brown, *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley-Interscience, New York, **1975**; b) A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London, **1988**; c) J. A. Soderquist in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, J. Wiley & Sons, Ltd., London, UK, **1994**, *2*, 401.
- 36 a) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6428; b) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4708; c) H. C. Brown, *Organic Syntheses via Boranes*, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, **1997**, Vol. 1.
- 37 a) E. Negishi, H. C. Brown, *Synthesis* **1974**, *77*; b) H. C. Brown, E. Negishi, M. Zaidlewicz in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds, Pergamon, Oxford, **1982**, *7*, 111; c) K. Smith A. Pelter, *Comprehensive Organic Synthesis*, **1991**, *8*, 709.
- 38 a) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1512; b) H. C. Brown, A. K. Mandal, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4970.
- 39 a) H. C. Brown, M. C. Desai, P. K. Jadhav, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5065; b) A. Pelter, M. G. Hutchings, K. Rowe, K. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1975**, 138; c) G. Zweifel, N. R. Ayyangar, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2072.
- 40 a) E. F. Knights, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5281; b) J. A. Soderquist, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4599.
- 41 H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 486.
- 42 H. C. Brown, J. R. Schwier, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4395.
- 43 a) H. C. Brown, A. W. Noerikofer, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3417; b) J. Chandrasekharan, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 518.
- 44 a) X. Wang, Y. Li, Y.-D. Wu, M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2601; b) K. N. Houk, N. G. Rondan, Y.-D. Wu, J. T. Metz, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2257; c) S. Nagase, N. K. Ray, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4536; d) M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1075.



Schema 7.

Die so erhalten Borane können in Folgereaktionen in eine Vielfalt von funktionellen Gruppen überführt werden (Abbildung 2).

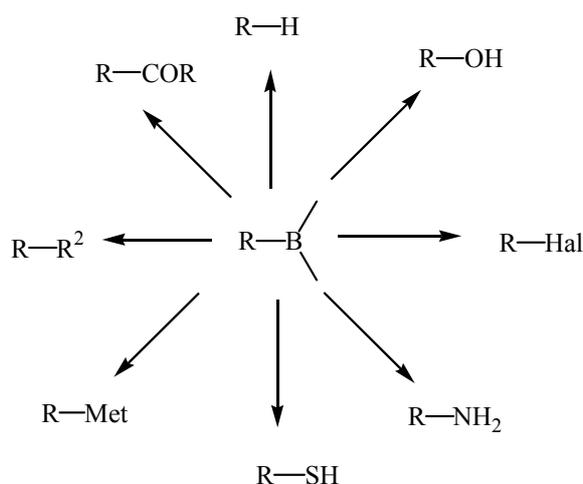
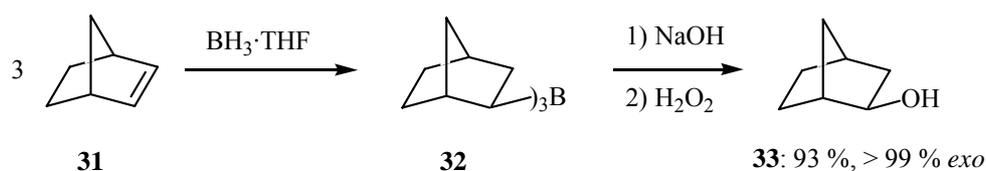


Abbildung 2.

Die wichtigste Reaktion von Organoboranen ist die Oxidation zum Alkohol, ursprünglich mit Natronlauge und Wasserstoffperoxid bei 50 °C durchgeführt. Später wurden auch mildere Oxidationsbedingungen⁴⁵ bzw. mildere Oxidationsreagenzien^{46, 47} (z. B. N-Oxide,⁴⁸ Sauerstoff,⁴⁹ Natriumperborat⁵⁰) gefunden. Die Oxidation findet unter vollständiger Retention der Stereochemie statt (Schema 8).⁵¹

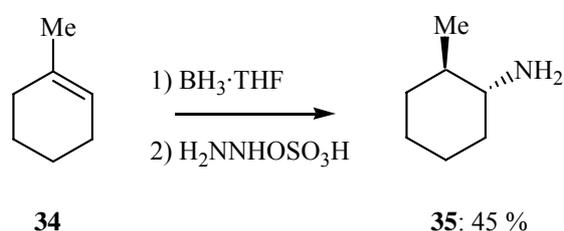
-
- 45 a) G. Zweifel, H. C. Brown, *Org. React.* **1963**, *13*, 1; b) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1512; c) H. C. Brown, G. W. Kabalka, M. W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4528; d) H. C. Brown, E. Knights, R. A. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2144.
- 46 a) M. M. Midland, S. B. Preston, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4514; b) D. A. Evans, E. Vogel, J. V. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6120; c) E. Vedejes, D. A. Engler, J. E. Telshow, *J. Org. Chem.* **1975**, *43*, 188.
- 47 R. Koster, Y. Morita, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 589; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 580.
- 48 a) G. W. Kabalka, H. C. Hedgecock, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1776; b) J. A. Soderquist, M. R. Najafi, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1330.
- 49 a) H. C. Brown, M. M. Midland, G. W. Kabalka, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5523; b) A. Pelter, M. G. Hutchings, K. Smith, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1529.
- 50 G. W. Kabalka, T. M. Shoup, N. M. Goudgaon, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5930.
- 51 H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2544.



Schema 8.

Die Protolyse von Trialkylborverbindungen mit Carbonsäuren liefert unter Retention die protonierte Verbindung, so kann aus Alkinen selektiv das (*Z*)-Alken erhalten werden.⁵²

Es können sowohl primäre als auch sekundäre Amine aus Organoborverbindungen erhalten werden (Schema 9).⁵³



Schema 9.

Weitere Aminierungsreagenzien umfassen Trimethylsilylazid oder organische Azide, die dann zu sekundären Aminen führen.⁵⁴

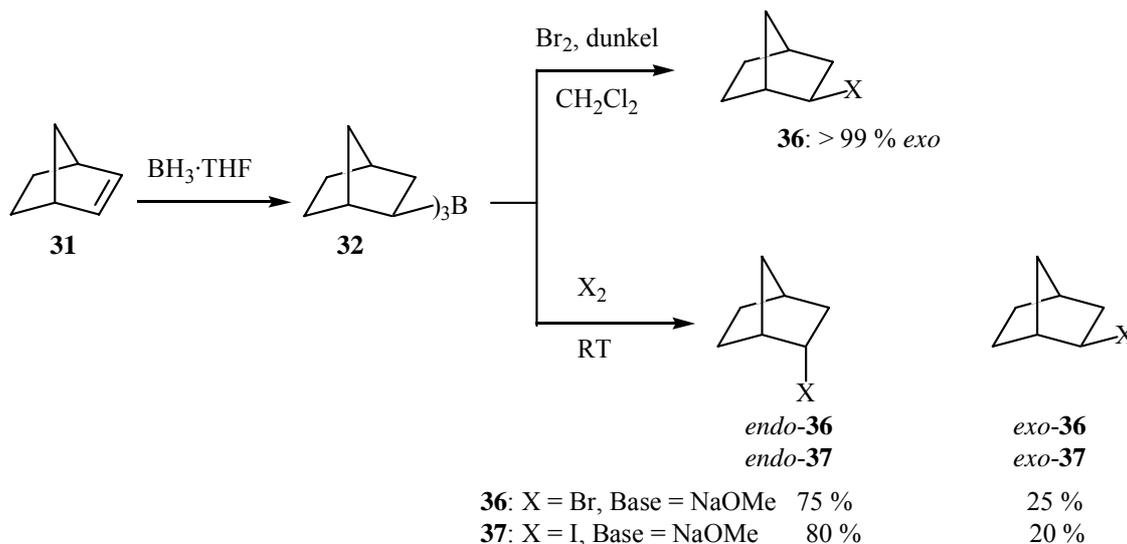
Die Chlorierung von Organoboranen mit Trichloramin verläuft radikalisch und die stereochemische Information geht so verloren.^{55a} Mit anderen Chlorierungsreagenzien (z. B. Dichloramin T) bleibt die stereochemische Information jedoch erhalten.^{55b} Die Bromierung und Iodierung von Alkylborverbindungen verlaufen unter milden Bedingungen in Anwesenheit einer Base, wobei die Reaktion unter teilweiser Inversion der Stereochemie verläuft (Schema 10). Die Bromierung unter Lichtausschluss liefert aber das Produkt **36** mit Retention der Stereochemie (Schema 10).⁵⁶

52 H. C. Brown, K. J. Murray, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5497.

53 a) M. W. Rathke, N. Inoue, K. R. Varma, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2870; b) H. C. Brown, K.-W. Kim, M. Srebnik, B. Singaram, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4071.

54 a) G. W. Kabalka, N. M. Goudgaon, Y. Liang, *Synthetic Communications* **1988**, *18*, 1363; b) H. C. Brown, M. M. Midland, A. B. Levy, A. Suzuki, S. Sono, M. Itoh, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4079; c) H. C. Brown, A. Suzuki, S. Sono, M. Itoh, M. M. Midland, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4329; d) P.-Y. Chavant, F. Lhermitte, M. Vaultier, *Synlett* **1993**, 519.

55 a) H. C. Brown, N. R. De Lue, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2785; b) D. J. Nelson, R. Soundararajan, *J. Org. Chem.* **1987**, *53*, 5664.



Schema 10.

Durch die Reaktion von Alkylboranen mit Dialkyl- und Diaryl-disulfiden können Thioether dargestellt werden.⁵⁷

Aber auch C-C-Bindungen können ausgehend von Organoboranen geknüpft werden. Zu Boronsäuren hydrolysierte Organoborverbindungen können direkt in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung umgesetzt werden.⁵⁸ Weitere Kreuzkupplungen sind nach einer Transmetallierung (z. B. Bor-Zink-Austausch) möglich.

56 a) H. C. Brown, C. F. Lane, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2763; b) H. C. Brown, M. W. Rathke, M. M. Rogic, N. R. De Lue, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2751; c) H. C. Brown, C. F. Lane, N. R. De Lue, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2773.

57 H. C. Brown, M. M. Midland, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3291.

58 S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544.

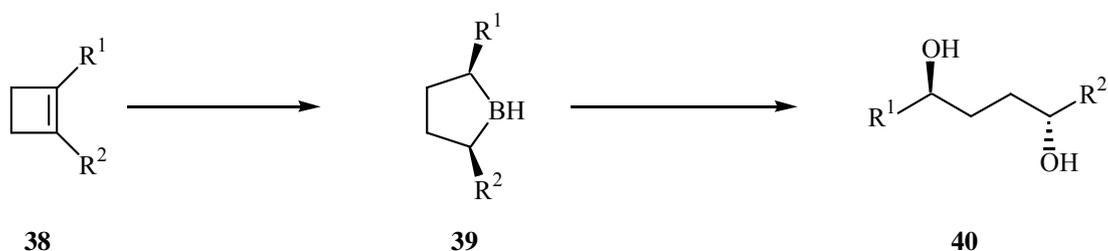
Außer für Hydroborierungen lassen sich die Organoborane auch für chemo- und stereoselektive Reduktionen einsetzen,⁵⁹ und als Lewissäuren in asymmetrischen Aldolreaktionen.⁶⁰

59 Bekanntestes Beispiel ist die CBS-Reduktion: a) E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 2092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1986; aber auch: b) H. C. Brown, D. B. Bigley, S. K. Arora, N. M. Moon, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7161; c) H. C. Brown, V. Varma, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1631.

60 a) M. T. Reetz, F. Kunisch, P. Heitmann, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4721; b) M. T. Reetz, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1607; c) M. T. Reetz, E. Rivadeneira, C. Niemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3863; d) M. Braun, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 24; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *25*,

Aufgabenstellung

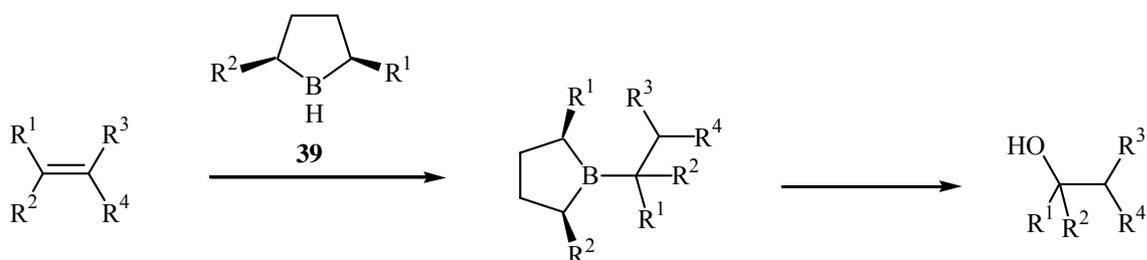
Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung und Optimierung der Ringöffnungsreaktion von Cyclobutenen **38** mit Boran zu den Borolanen **39** und die Entwicklung einer möglichst generellen und selektiven Darstellung von *anti*-1,4-Diolen vom Typ **40**.



Schema 11.

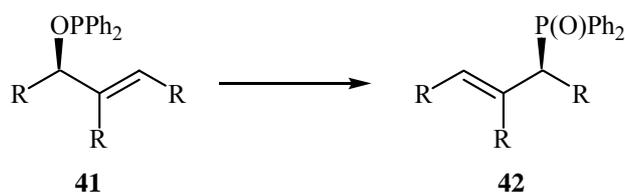
Um die Selektivität erklären zu können, sollte versucht werden, den Mechanismus dieser Reaktion auf der Grundlage von quantenchemischen Rechnungen zu klären.

Die Borolane **39** sollten dahingehend untersucht werden, ob sie als selektive Hydroborierungsreagenzien für Hydroborierungen von Alkinen und Alkenen eingesetzt werden können.



Schema 12.

In einem zweiten Teil sollte die Phosphinit-Phosphinoxid Umlagerung mit quantenchemischen Methoden untersucht werden, um Vorhersagen über den Einfluss von Substituenten auf die Selektivität der Reaktion treffen zu können.

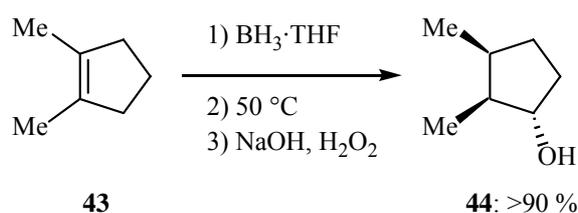


Schema 13.

Theoretischer Teil

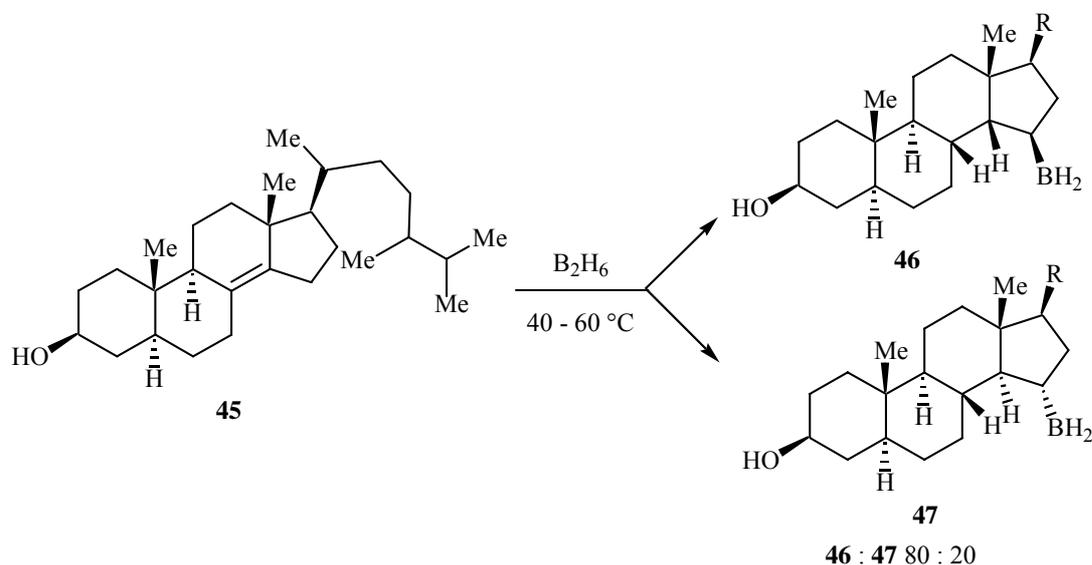
Grundlagen

Die Wanderung einer BH_2 -Gruppe entlang einer Kohlenstoffkette wurde erstmals von *Brown* et al. beschrieben.⁶¹ Die Reaktionen verliefen alle unselektiv, so dass nach oxidativer Aufarbeitung Produktgemische von verschiedenen substituierten Alkoholen erhalten wurden. Auch in cyclischen Systemen wurde diese Wanderung von *Rickborn* et al. und *Field* et al. mit z. T. weitaus besserer Selektivität beobachtet (Schema 14).⁶²



Schema 14.

Angewendet wurde die Wanderung der Boran-Gruppe in der Steroid-Chemie, auch hier konnten kaum gute Selektivitäten beobachtet wurden (Schema 15).⁶³

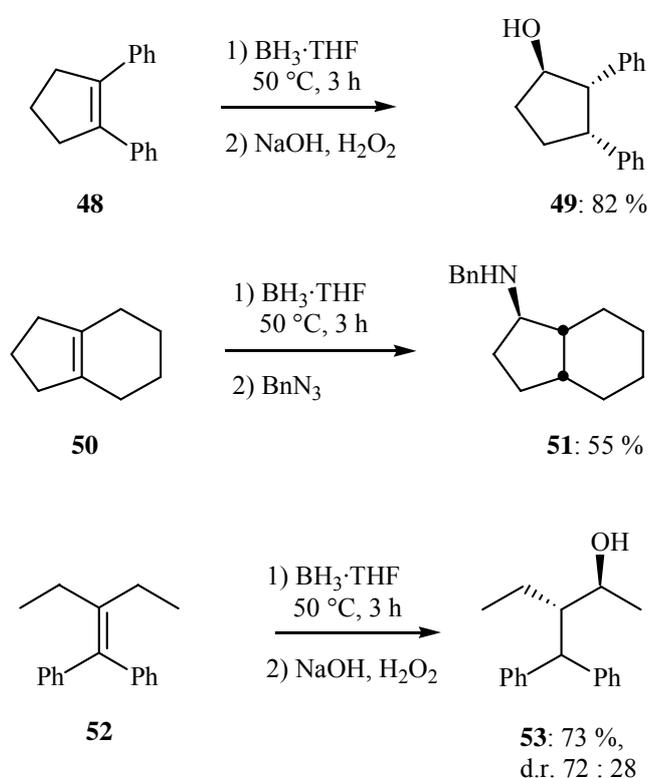


Schema 15.

61 a) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6436; b) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1433; c) H. C. Brown, M. V. Bhatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1440; d) H. C. Brown, K. J. Murray, H. Müller, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1443.

62 a) L. D. Field, S. P. Gallagher *Tetrahedron Lett* **1985**, *26*, 6125; b) S. E. Wood, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 555.

Weitergehende Untersuchungen an cyclischen und bicyclischen Alkenen wurden von Lhermitte⁶⁴ in unserem Arbeitskreis durchgeführt und von Laaziri⁶⁵ auf offenkettige Systeme erweitert. Sie haben gefunden, dass die Hydroborierungsprodukte von tetrasubstituierten Alkenen (z. B. **48**, **50** und **52**) unter weit mildereren Bedingungen die Isomerisierung durchlaufen. Die Isomerisierung läuft in vielen Fällen unter Erhalt der stereochemischen Information ab, so dass bis zu drei Stereozentren in einer Reaktion aufgebaut werden können. Die Produkte dieser Umlagerungen (**49**, **51** und **53**) entsprechen formal betrachtet C-H-Aktivierungsprodukten in ehemals allylischer Position, da durch diese Reaktionen unreaktive C-H-Bindungen für nachfolgende Umsetzungen aktiviert werden können (Schema 16).



Schema 16.

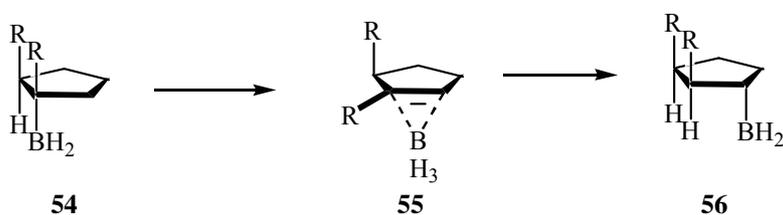
Die treibende Kraft hinter dieser Reaktion ist der Verlust sterischer Spannung. Die Umlagerung von einem Organoboran an einem tertiären Kohlenstoffatom kann unter viel mildereren Bedingungen stattfinden als von einem Organoboran an einem sekundären oder primären Kohlenstoffzentrum. Der Mechanismus dieser Reaktion ist nicht aufgeklärt, aber es

63 a) A. M. Krubiner, N. Gottfried, E. P. Oliveto, *J. Org. Chem.* **1968**, *35*, 1715; b) J. U. E. Herz, L. A. Márquez, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2243; c) E. Minicone, F. Felizani, *Chem. Comm.* **1973**, 942.

64 F. Lhermitte, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2459.

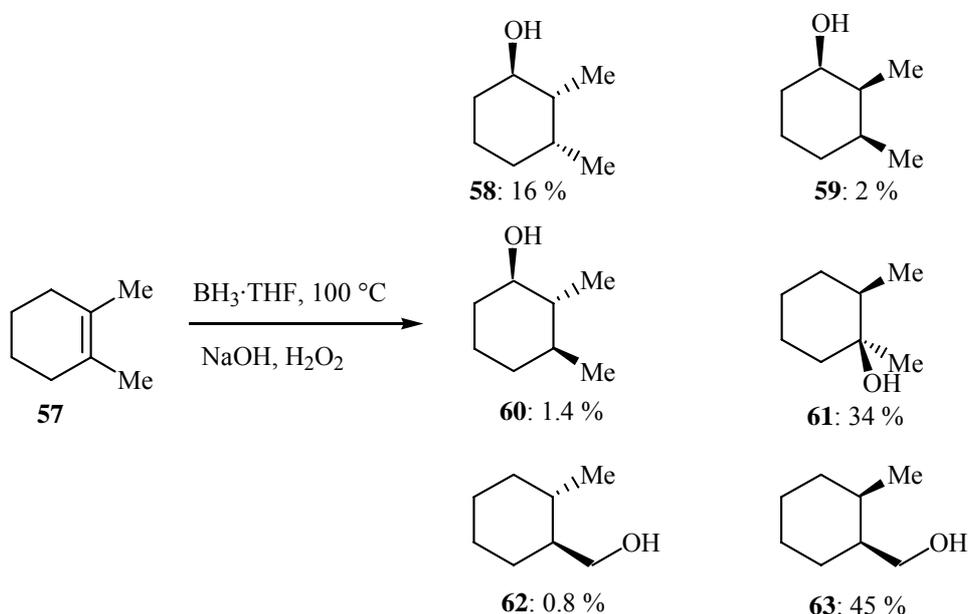
65 a) H. Laaziri, L. O. Bromm, F. Lhermitte, R. Gschwind, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6940; b) L. O. Bromm, H. Laaziri, F. Lhermitte, K. Harms, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10218.

wird angenommen, dass es sich um eine Dehydroborierungs-Hydroborierungs Reaktion handelt, wobei die BH_2 -Gruppe nicht vollständig von der Doppelbindung gelöst ist (**55**, Schema 17). Das ist von großer Bedeutung, da nur so die hohe Selektivität erklärt werden kann.



Schema 17.

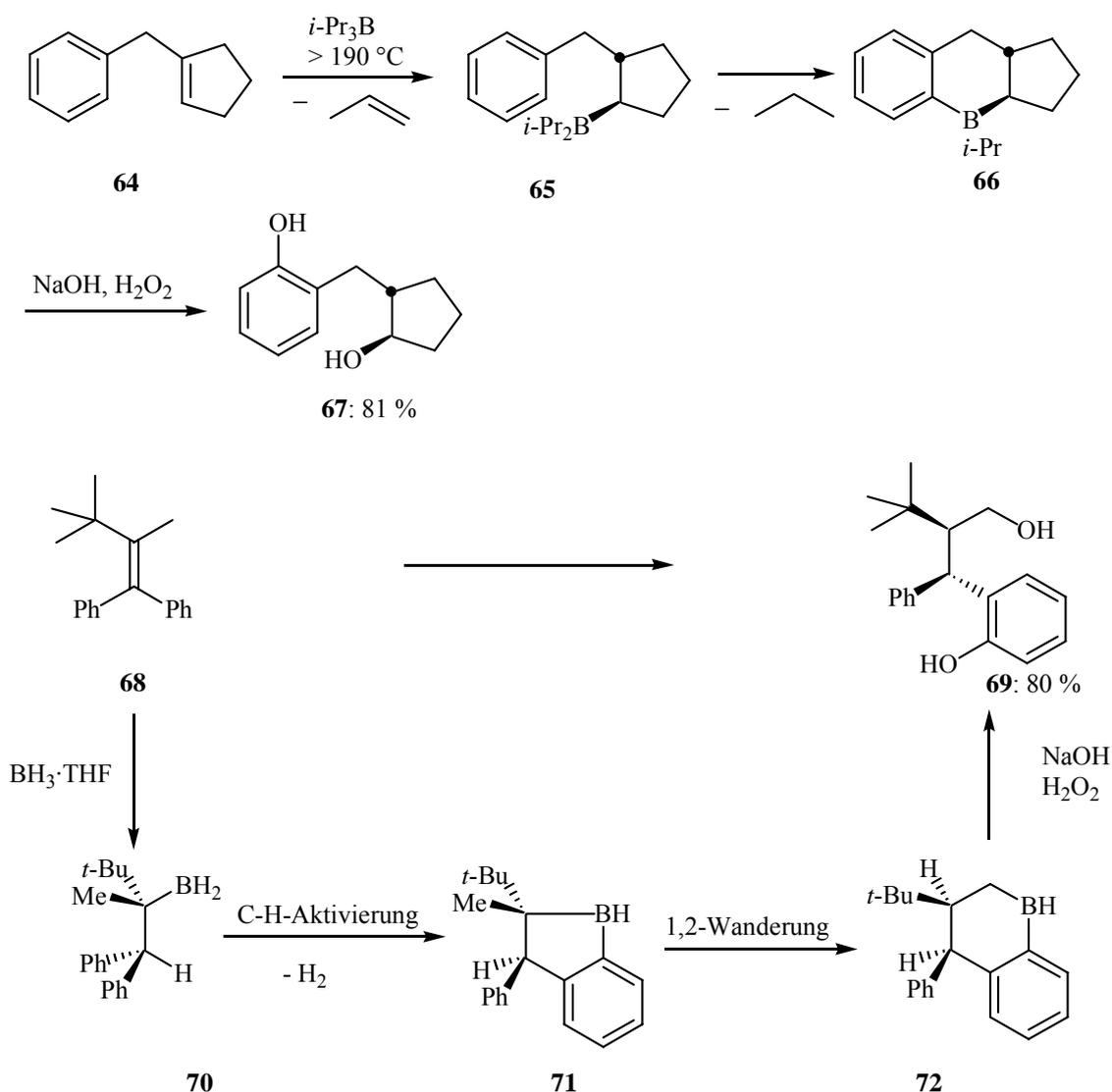
Es wurde gefunden, dass eine selektive C-H-Aktivierung nur in Cyclopentan-Ringsystemen **48** oder Bicyclen **50** mit einer guten Selektivität erhalten werden kann, da es von essenzieller Bedeutung ist, dass die BH_2 -Gruppe und das benachbarte Wasserstoffatom *syn* zueinander stehen. Bei den flexibleren Cyclohexanringen **57** treten immer Probleme mit Epimerisierungen auf, so dass komplexe Produktgemische entstehen (Schema 18).



Schema 18.

Auch bei höheren Temperaturen sinkt die Selektivität, da möglicherweise die Koordination des Borans an die Doppelbindung bei der Umlagerung verloren geht.

Eine weitere Form der C-H-Aktivierung mit Organoboranen wurde von Köster et al. beschrieben. So können aromatische C-H-Bindungen mit Boranen intramolekular aktiviert werden.⁶⁶ Darauf aufbauend wurden von Varela und Peña andere Systeme untersucht, die diese intramolekulare C-H-Aktivierung durchführen können.⁶⁷ Dabei ist zu beobachten, dass sich bevorzugt zuerst ein Fünfring-Boran-Heterocyclus **71** bildet, der anschließend, wenn möglich, über eine Wanderung des Borans entlang der Kohlenstoffkette zum Sechsering **72** erweitert wurde (Schema 19).^{67a,68}

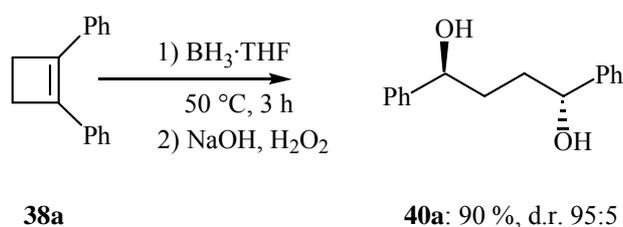


Schema 19.

- 66 a) R. Köster, G. Benedikt, W. Frenzl, K. Reinert, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 702, 197; b) R. Köster, K. Iwasaki, S. Hattori, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 720, 23; c) R. van Veen, F. Bickelhaupt, *J. Organometal Chem.* **1973**, 47, 33; d) R. J. Wehmschulte, A. A. Diaz, M. A. Khan, *Organometallics* **2003**, 22, 83.
- 67 a) J. A. Varela, D. Peña, B. Goldfuß, K. Polborn, P. Knochel, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2395; b) B. Goldfuß, P. Knochel, L. O. Bromm, K. Knapp, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4136.
- 68 H. C. Brown, M. Zaidlewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4917.

Diese intramolekulare C-H-Aktivierung ist auch für Aluminiumverbindungen bekannt.⁶⁹ Auch aliphatische C-H-Bindungen können thermisch durch eine intramolekulare Reaktion mit einer richtig positionierten BH₂-Gruppe aktiviert werden.^{61d,65b,70} Für alle diese intramolekularen C-H-Aktivierungen sind entweder große sterische Einflüsse, oder hohe Temperaturen notwendig.

Werden noch stärker gespannte cyclische Alkene, wie Cyclobutene **38a** verwendet, kommt es zu einer neuen Reaktion, bei der es sich nicht um eine Wanderung der BH₂-Gruppe oder einer C-H-Aktivierung handelt, sondern um eine Ringöffnung zu einem Borolan. Nach oxidativer Aufarbeitung wurde das *anti*-1,4-Diol **40a** in guter Ausbeute und guter Diastereoselektivität erhalten (Schema 20).⁷¹



Schema 20.

69 J. J. Eisch, W. C. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2976.

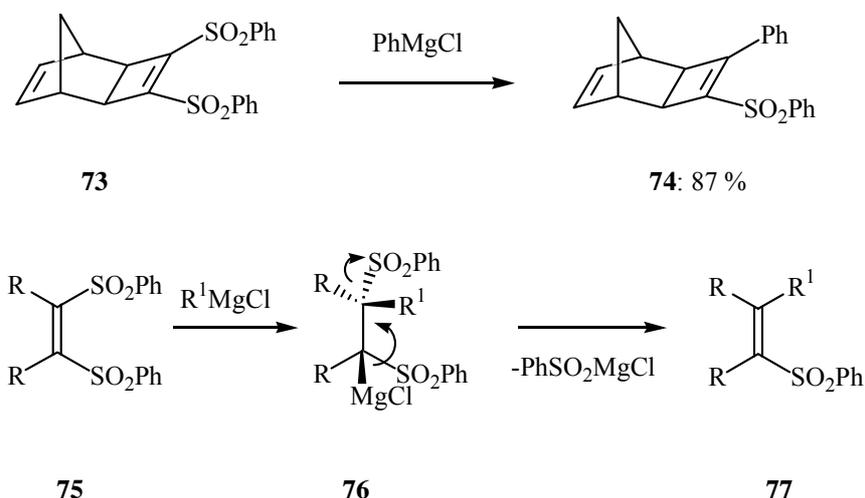
70 G. J. Abruscato, T. T. Tidwell, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4151.

71 Für weitere stereoselektive Synthesen von 1,4-Diolen siehe: a) C. Gaul, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 35, 772; b) T. M. Nguyen, D. Lee, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3161; c) J. Eames, N. Kuhnert, F. H. Sansbury, S. Warren, *Synlett* **1999**, 1211; d) G. A. Molander, K. L. Bobbitt, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2676; e) B. Feringa, B. DeLange, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1303; f) R. Annunziata, M. Cinquini, F. Cozzi, L. Raimondi, S. Stefanelli, *Tetrahedron* **1986**, 42, 5443.

Darstellung von *anti*-1,4-Diolen

Darstellung der 1,2-substituierten Cyclobutene

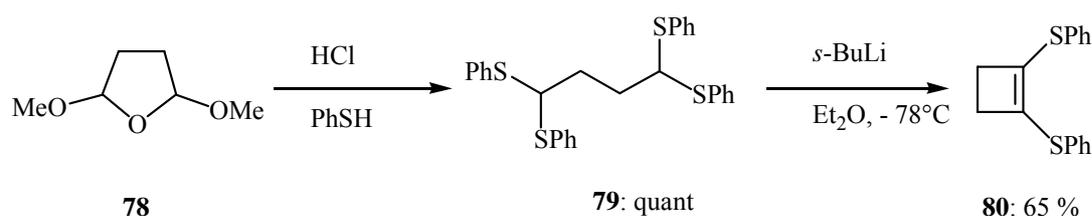
Da nur sterisch gehinderte 1,4-Diketone die *McMurry*-Reaktion eingehen und somit nur arylsubstituierte 1,2-Cyclobutene liefern, musste ein anderer Weg zur Darstellung von 1,2-disubstituierten Cyclobutenen gefunden werden.⁷² Es gibt zu deren Darstellung verschiedene Methoden von *Negishi* et al., aber diese Methoden sind limitiert auf eine bestimmte Anzahl von Substraten.⁷³ Eine interessante Reaktion ist bekannt von *Azzena* et al., welche die Verbindung **73** mit Phenylmagnesiumchlorid reagieren lassen und über eine Additions-Eliminierungs-Reaktion das Produkt **74** erhalten (Schema 21).⁷⁴



Schema 21.

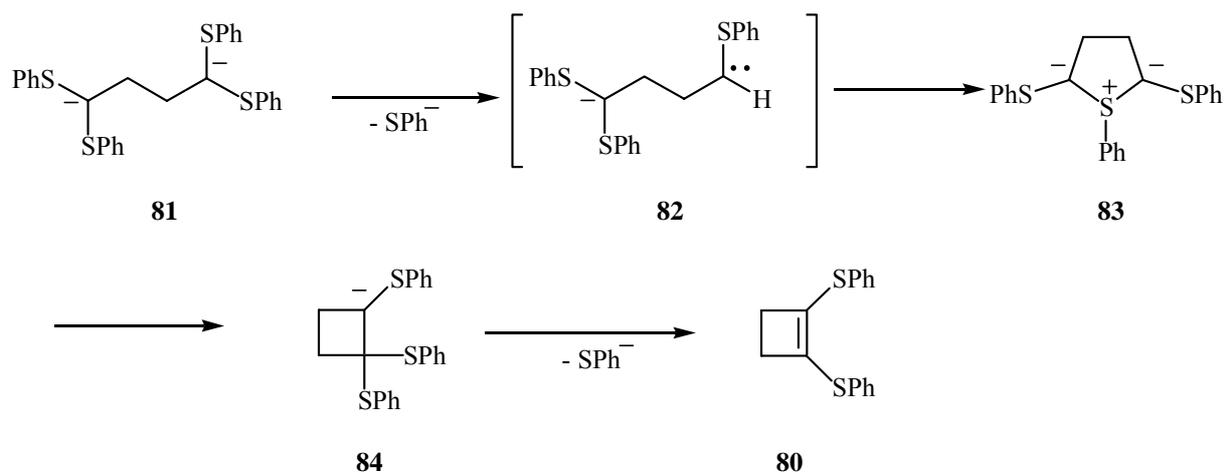
Die Darstellung von **80** wurde von *Cohen* et al. beschrieben.⁷⁵ Das 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran **78** konnte quantitativ in das Bis-Thioacetal **79** überführt werden, welches in einer Reaktion mit *sec*-Butyllithium zum 1,2-Diphenylthionylcyclobuten **80** cyclisiert (Schema 22).

- 72 a) J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255; b) A. L. Baumstark, C. J. McCloskey, K. E. Witt, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3609; c) F. Toda, Y. Takehira, Y. Kataoka, K. Mori, T. Sato, M. Sagawa, *Chem. Commun* 1984, 1234.
- 73 a) E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5383; b) E. Negishi, F. Liu, D. Choueiry, M. M. Mohamud, A. Silveira Jr., M. Reeves, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8325; c) K. Kasai, Y. Liu, R. Hara, T. Takahashi, *Chem. Commun.* **1998**, 1989.
- 74 U. Azzena, S. Cossu, O. De Lucchi, G. Melloni, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1845.
- 75 a) T. Cohen, D. Ouellette, K. Pushpananda, A. Senaratne, L.-C. Yu, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3377; b) T. Cohen, D. Ouellette, W. M. Daniewski, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 5063; c) T. Cohen, R. H. Ritter, D. Ouellette, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7142.



Schema 22.

Diese Cyclisierung durchläuft verschiedene Übergangszustände und Intermediate. Da das zuerst gebildete Dianion **81** nicht eine Cyclisierung zwischen zwei negativ geladenen Kohlenstoffatomen durchführen kann, wurde als Schlüsselschritt dieser Reaktion angenommen, dass sich durch den Verlust eines Thiophenolats ein schwefelstabilisiertes Carben **82** bildet.⁷⁶ Dieses Carben kann nun durch einen intramolekularen Angriff auf eine Thiophenyl-Gruppe ein Schwefelylid **83** bilden,⁷⁷ das in einer der Stevensumlagerung analogen Reaktion⁷⁸ zu **84** reagiert. Durch den weiteren Verlust einer Thiophenolat-Gruppe erhielt man **80** als Produkt.



Schema 23.

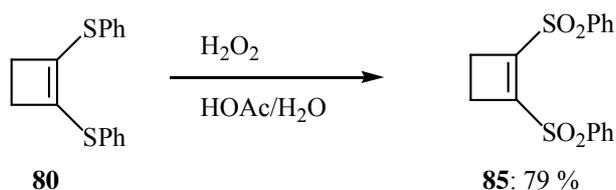
Das Disulfid **80** wurde mit H_2O_2 in Essigsäure zu **85** in 79 % Ausbeute oxidiert (Schema 24).⁷⁹

76 a) D. Seebach, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 487; b) D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 443; c) P. Beak, J. W. Worley, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 597.

77 a) W. Ando, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 179; b) K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Reiser, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 656; c) J. Reiser, K. Friedrich, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 641; d) J. Reiser, K. Friedrich, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 648; e) D. M. Roush, E. M. Price, L. K. Templeton, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2971; f) K. Ogura, M. Yamashita, S. Furukawa, M. Suzuki, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2767.

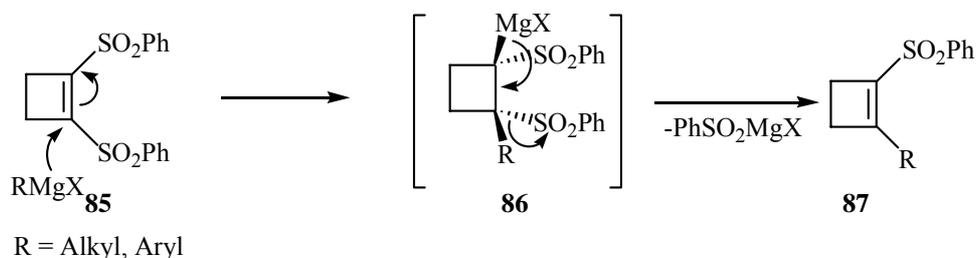
78 A. R. Lepley, A. G. Giumanini, *Mechanisms of Molecular Migrations*, B. S. Thyagarajan, Ed., Interscience, New York, **1971**, 3, 297.

79 H. Landen, H. D. Martin, A. Steigel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 171.



Schema 24.

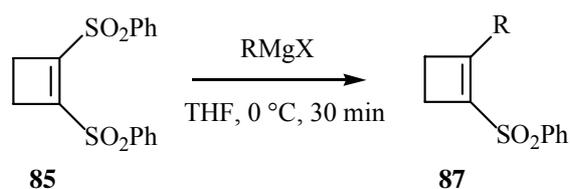
Das 1,2-Diphenylsulfonyl-1-cyclobuten **85** wurde als Basis für die Darstellung vieler unterschiedlich substituierter Cyclobutene benutzt. So konnte in einer ersten Additions-Eliminierungs-Reaktion selektiv nur eine Sulfonylgruppe durch ein Grignard-Reagenz substituiert werden, so dass eine Reihe an 1-Phenylsulfonyl-2-Alkyl- bzw. 1-Phenylsulfonyl-2-Aryl-Cyclobutenen **87** erhalten werden konnte.



Schema 25.

Nach Addition des Grignard-Reagenzes an die Doppelbindung kann die entstandene negative Ladung von der Sulfonyl-Funktion gut stabilisiert werden, so dass anschließend eine Rückreaktion unter *trans*-Eliminierung einer Sulfonyl-Funktion zur Doppelbindung stattfinden kann.

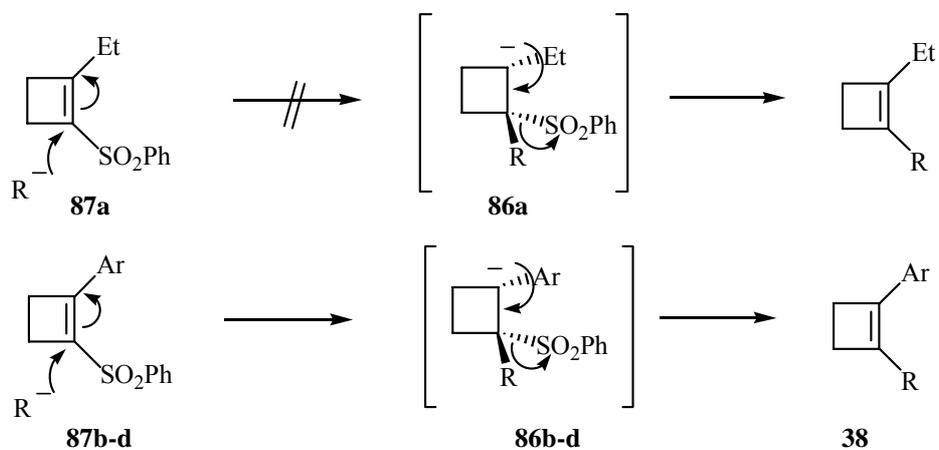
Tabelle 1.



	Grignard-Reagenz	Produkt 87	Ausbeute (%)
1	EtMgBr		84
		87a	
2	PhMgCl		95
		87b	
3	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄ MgBr		92
		87c	
4	<i>p</i> -F ₃ C-C ₆ H ₄ MgBr		79
		87d	

Um zu den gewünschten unterschiedlich 1,2-disubstituierten Cyclobutenen zu kommen musste in einem zweiten Schritt eine weitere Additions-Eliminierungs-Reaktion durchgeführt werden. Dies war aber nicht mehr mit Grignard-Reagenzien zu erreichen, sondern es mussten Lithiumorganische Reagenzien oder Cuprate eingesetzt werden, um die gewünschten Ausgangsprodukte zu erhalten. Mit dem Sulfonyl-Ethyl-Cyclobuten **87a** fand jedoch eine weitere Reaktion nicht statt, da die negative Ladung bei der Additions-Eliminierungs-

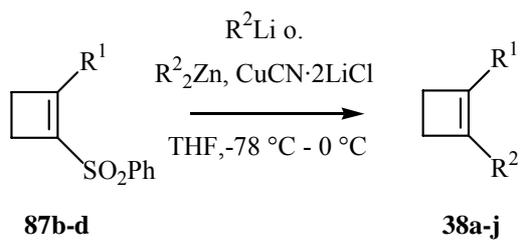
Reaktion wohl nicht so gut stabilisiert werden konnte wie bei den aryl-substituierten Verbindungen.

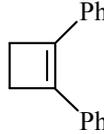
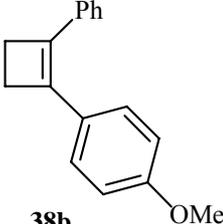
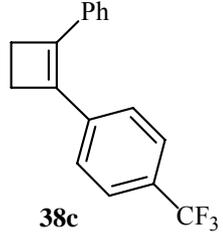
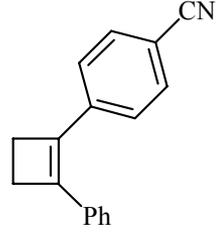
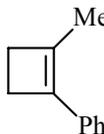
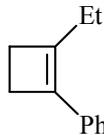


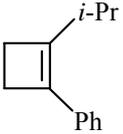
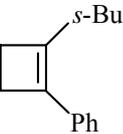
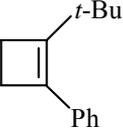
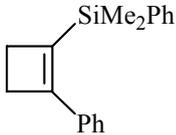
Schema 26.

Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2.

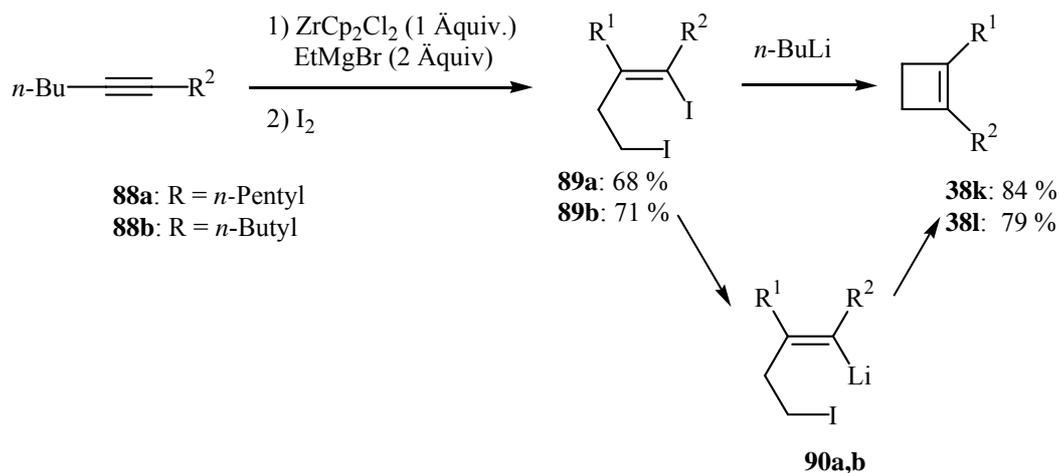


	Edukt	Reagenz	Temp	Produkt	Ausbeute
	87	R^2_nM	($^\circ\text{C}$)	38	(%)
1	87b	PhLi	0 $^\circ\text{C}$	 38a	88
2	87c	PhLi	0 $^\circ\text{C}$	 38b	82
3	87d	PhLi	0 $^\circ\text{C}$	 38c	77
4	87b	<i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ Li	-78 $^\circ\text{C}$	 38d	69
5	87b	MeLi	0 $^\circ\text{C}$	 38e	84
6	87b	EtLi	0 $^\circ\text{C}$	 38f	79

7	87b	$i\text{-Pr}_2\text{Zn}$	$-78\text{ }^\circ\text{C}$		74
				38g	
8	87b	$s\text{-BuLi}$	$0\text{ }^\circ\text{C}$		76
				38h	
9	87b	$t\text{-BuLi}$	$0\text{ }^\circ\text{C}$		73
				38i	
10	87b	Me_2PhSiLi	$-78\text{ }^\circ\text{C}$		79
				38j	

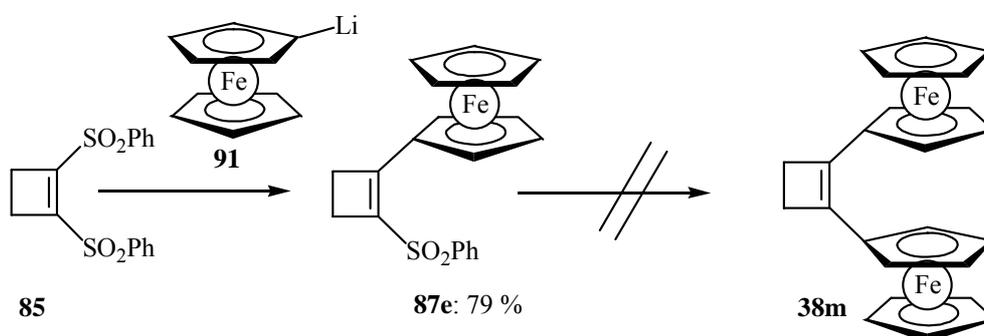
Die *iso*-Propylgruppe wurde über das Zinkreagenz nach der Transmetallierung auf Kupfer(I) mit $\text{CuCN}\cdot 2\text{LiCl}$ („Knochel-Cuprate“) eingeführt, da weder das Zinkreagenz an sich, noch die entsprechenden Grignard-Reagenzien reaktiv genug sind, diese Reaktion einzugehen. Jedoch waren die entsprechenden Zinkreagenzien einfach darzustellen, so dass sie einen guten Zugang zu diesen Verbindungen boten. Das Dimethylphenylsilyllithium kann einfach aus dem entsprechenden Chlorsilan und metallischem Lithium erhalten werden. Diese Gruppe ist von Interesse, da sie in Folgereaktionen funktionalisiert werden kann.

Da 1,2-dialkyl-substituierte Cyclobutene über diesen Weg nicht dargestellt werden konnten, wurde für diese Gruppe von Verbindungen die Methode von *Negishi* et al. benutzt.^{73b} Dazu wurden bisalkylierte Alkine mit Diethylzirconocen und Iod zu den 1,4-Diodverbindungen **89a,b** umgesetzt. Diese Verbindungen cyclisieren nach einem Iod-Lithium-Austausch (**90a,b**) durch eine intramolekulare $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zu den gewünschten Cyclobuten-Derivaten **38k** und **38l** (Schema 27).



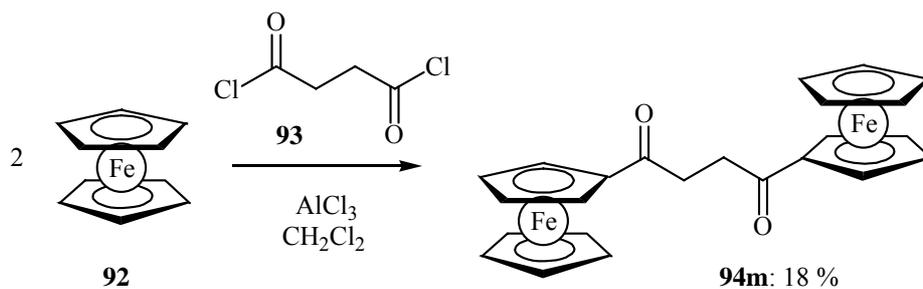
Schema 27.

Ein weiteres interessantes System, das in dieser Reaktion getestet werden sollte, ist das 1,2-Diferrocenylcyclobuten **38m**. Dieses System konnte nicht über die doppelte Additions-Eliminierungs-Methode dargestellt werden. Es war möglich in das Sulfon **85** einmal eine Ferrocenyl-gruppe **87e** einzufügen durch eine Reaktion mit Ferrocenyl-Lithium **91**. Jedoch konnte diese Reaktion kein zweites mal durchgeführt werden. (Schema 28)



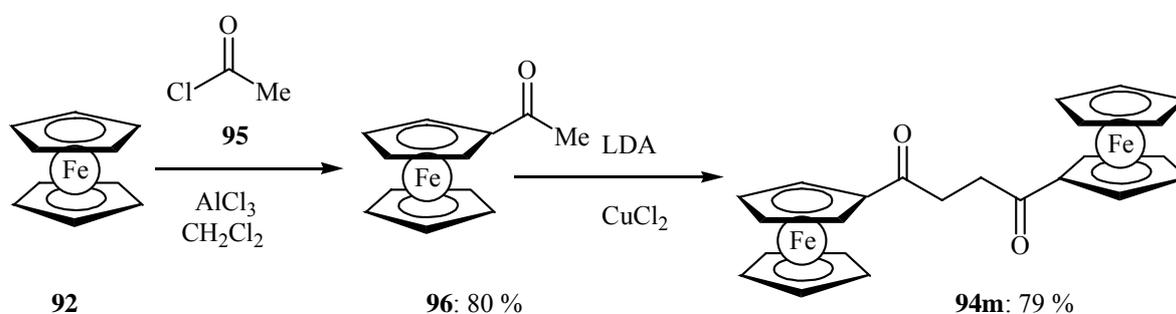
Schema 28.

Ein anderer Zugang zu Cyclobutenen mit großen Resten ist die *McMurry*-Reaktion. Diese beschränkt sich aber in ihren Produkten auf symmetrisch substituierte Cyclobutene. Das 1,4-Diferrocenyl-1,4-butadion **94m** kann durch eine *Friedel-Craft-Acylierung* von Bernsteinsäuredichlorid **93** mit Ferrocen **92** erhalten werden, die Reinigung des Produktes ist jedoch sehr problematisch und aufwendig und liefert nur eine sehr geringe Ausbeute (Schema 29).⁸⁰



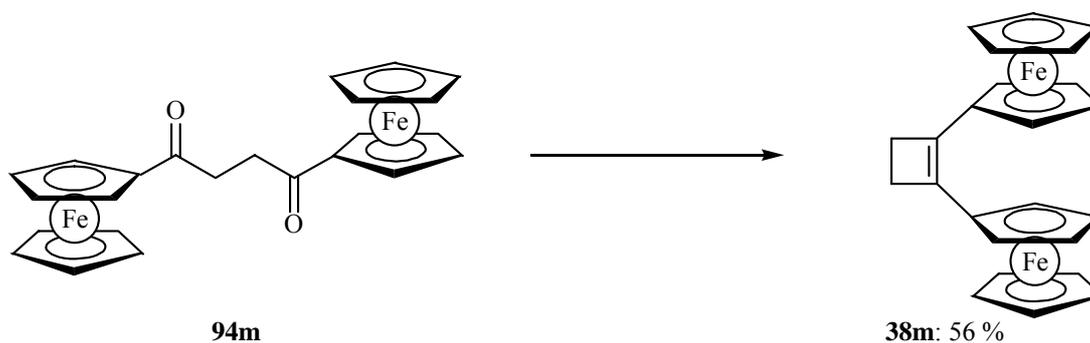
Schema 29.

Alternativ kann das Diketon **94m** durch eine *Friedel-Crafts-Acylierung* von Ferrocen **92** mit Acetylchlorid **95** und anschließender Kupfer(II)-vermittelter Kupplung erhalten werden (Schema 30).⁸⁰



Schema 30.

Das so erhaltene Diketon **94m** kann in einer *McMurry*-Reaktion zum gewünschten Cyclobuten **38m** in 56 % Ausbeute cyclisiert werden (Schema 31).



Schema 31.

80 a) Y. Ito, T. Konoike, T. Harada, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1487; b) L. Schwink, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3711.

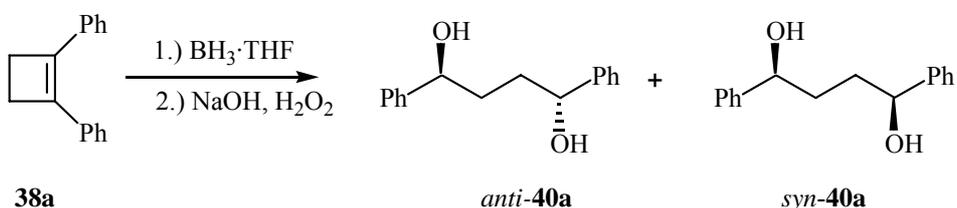
Somit standen die verschiedensten Substrate zur Verfügung, um die Anwendungsbreite der Methode zu testen.

Ringöffnungen der Cyclobutene zu den 1,4-Diolen

Da von den formal allylischen C-H-Aktivierungen in 5- und 6-Ringen bekannt war, dass die Anzahl von eingesetzten Äquivalenten an Boran-THF-Komplex einen Einfluss auf die Diastereoselektivität besitzt, sollte untersucht werden, ob auch im Cyclobuten-System die Diastereoselektivität noch gesteigert werden kann, so dass nur ein Diastereomer erhalten wurde.

Um sowohl eine gute Ausbeute als auch eine gute Selektivität bei akzeptablen Reaktionszeiten zu erreichen, wurden zuerst mit dem 1,2-Diphenylcyclobuten **38a** einige Vorversuche durchgeführt. Es wurde als erstes der Einfluss von verschiedenen Äquivalenten Boran-Tetrahydrofuran-Komplex (1 M) auf die Selektivität und die Reaktionsgeschwindigkeit der Ringöffnung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3.



$\text{38a} \xrightarrow[2.) \text{NaOH, H}_2\text{O}_2]{1.) \text{BH}_3 \cdot \text{THF}} \text{anti-40a} + \text{syn-40a}$

	Äquiv BH ₃ ·THF	Reaktionszeit (h)	Temperatur (°C)	Ausbeute (%)	d.r. <i>anti/syn</i>
1	3	5	50	75	80:20
2	3	19	RT	81	91:9
3	2	3	50	86	95:5
4	1.1	3	50	89	>98 : <2

Die beste Selektivität ergab sich beim Einsatz von 1.1 Äquivalenten Boran-THF-Komplex und beim Erwärmen für 3 h auf 50 °C. Der Einsatz einer stöchiometrischen Menge Boran-THF-Komplex steht im Gegensatz zu den C-H-Aktivierungen, da es in jenen Fällen wichtig war, einen Überschuss von mindestens 3 Äquivalenten Boran-THF-Komplex einzusetzen, um gute Selektivitäten zu erhalten.

Dieses Ergebnis versuchte man nun, auf andere Cyclobuten-Systeme zu übertragen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4.

$$\text{Cyclobuten-38} \xrightarrow[\text{2) NaOH, H}_2\text{O}_2]{\text{1) BH}_3\cdot\text{THF (1.1 \u00c4quiv.) in THF, 50 }^\circ\text{C}}$$

$$\text{anti-40} + \text{syn-40}$$

	Verbindung	Hauptprodukt	Ausbeute (%)	d.r.
	38	40	(%)	
1	38b	<p>40b</p>	22	94 : 6
2	38c	<p>40c</p>	89	> 98 : 2
3	38d	<p>40d</p>	24	92 : 8
4	38e	<p>40e</p>	82	90 : 10
5	38f	<p>40f</p>	77	90 : 10
6	38m	<p>40m</p>	65	> 98 : 2

Anhand dieser Ergebnisse kann man erkennen, dass die Bedingungen nur auf die Diarylsysteme übertragbar sind, die keine koordinierende funktionelle Gruppe enthalten. Für die Diarylsysteme, die koordinierende Gruppen tragen, wurde beobachtet, dass die Reaktion

zu komplizierten Produktgemischen führte. Um dies zu vermeiden, wurde dann die Hydroborierungssequenz abgeändert. Die Hydroborierung wurde mit 3 Äquivalenten Boran-Tetrahydrofuran-Komplex durchgeführt und anschließend der Überschuss an Boran-Tetrahydrofuran-Komplex im ÖPV entfernt. Nach Wiederaufnahme des Rückstandes in THF wurde das Reaktionsgemisch bei 50 °C umgesetzt.

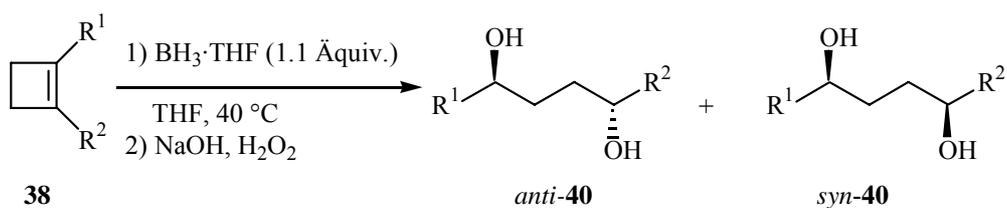
Tabelle 5.

Edukt	Produkt	Ausbeute	d.r.
38	40	(%)	
1	 38b	 40b	89 > 98 : 2
2	 38d	 40d	71 > 98 : 2

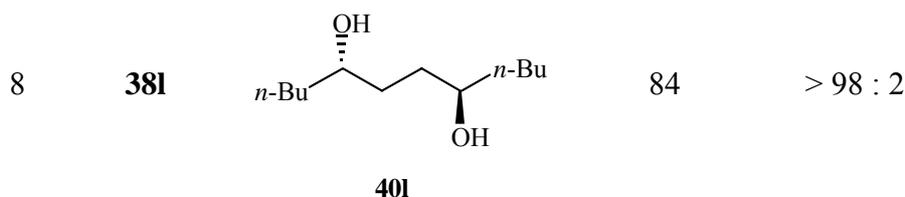
Bemerkenswert ist, dass die Verbindung **38d** mit der *para*-Cyano-Gruppe nur das reduzierte Benzylamin-Produkt **40d** ergibt. Das führt zu zwei möglichen Nebenreaktionen, zum einen ist die Koordination des Boran an die Cyano-Funktion so stark, dass das koordinierte Boran nicht im ÖPV entfernt werden kann und dann bei 50 °C die Cyano-Funktion reduziert, oder die gebildeten Borolane reduzieren die Cyano-Funktion intermolekular.

Für die Alkyl-Aryl-disubstituierten Cyclobutene wurde die Reaktionstemperatur auf 40 °C erniedrigt, was die Reaktionsdauer auf 16 h erhöhte, aber für diese Verbindungsklasse zu guten Selektivitäten führte. Gleiches gilt für die Dialkyl-Systeme, welche unter den gegebenen Reaktionsbedingungen gute Selektivitäten zeigen.

Tabelle 6.



	Edukt	Produkt	Ausbeute	d.r.
	38	40	(%)	
1	38e	 40e	79	> 98 : 2
2	38f	 40f	82	> 98 : 2
3	38g	 40g	72	95 : 5
4	38h	 40h	70	(1) 71 : 29 (2) 89 : 11
5	38i	 40i	69	80 : 20
6	38j	 40j	69	> 98 : 2
7	38k	 40k	79	> 98 : 2



Die meisten Reaktionen führten zu den gewünschten sehr guten Selektivitäten, wobei ein einziges Diastereoisomer zu beobachten war. Die Hydroborierung und Ringöffnung des 1-*s*-Butyl-2-phenylcyclobuten **40h** führte zu vier Diastereoisomeren, da diese Verbindung als Racemat eingesetzt wurde. Dies verursacht die Bildung von zwei Diastereoisomeren bei der Hydroborierung und die ergeben wieder je zwei Diastereomere bei der Ringöffnung. Die Selektivität (1) resultiert wohl aus der Hydroborierung, da die Unterscheidung zwischen Methyl- und Ethyl-Gruppe der *s*-Butyl-Gruppe sehr schwach ist. Die zweite Selektivität (2) resultiert aus der Ringöffnung und liegt so gut zwischen den Selektivitäten für die Verbindungen **40g** und **40i**. Bei der *tert*-Butyl-substituierten Verbindung **40i** konnte eine Selektivität von 80:20 erreicht werden. Beobachtet wurde auch, dass bei dieser Verbindung die Umlagerung schon bei 0 °C einsetzt, während die Hydroborierung noch nicht abgeschlossen war. Das entspricht wieder dem Befund, dass ein Überschuss an Boran-THF-Komplex sich negativ auf die Selektivität dieser Reaktion auswirkt. Die ausschlaggebende Komponente dafür, dass die Umlagerung schon bei sehr niedrigen Temperaturen stattfindet, lässt sich durch die sterische Hinderung im Hydroborierungsprodukt erklären, da die beiden sterisch anspruchsvollen Reste auf der gleichen Seite des Cyclobutanringes stehen (Abbildung 3).

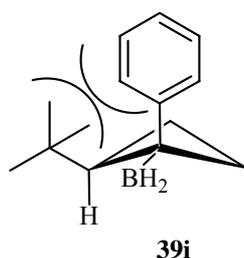


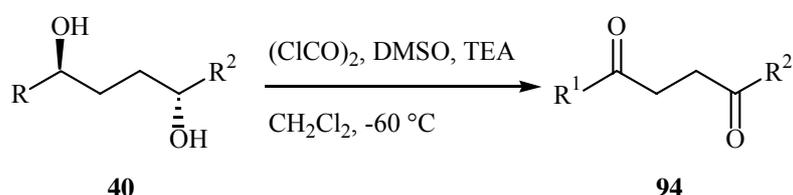
Abbildung 3.

Dieses Beispiel mit dem Phenyl- und dem *tert*-Butyl-Rest **40i** zeigt die Limitierung auf für eine ansonsten für viele Substrate sehr selektive Reaktion. Es ist also möglich, über diese Ringöffnungsreaktion selektiv *anti*-1,4-Diole darzustellen.

Kontrolle der Diastereoselektivitäten

Da es nicht in allen Fällen möglich war, die 1,4-Diole mit Literaturdaten zu vergleichen, wurden für ausgewählte Beispiele die Diastereomerenmischungen dargestellt, um zu beweisen, dass bei den Umlagerungen selektiv nur ein Diastereomer gebildet wurde. Dazu wurden die 1,4-Diketone synthetisiert und anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid zu den verschiedenen diastereomeren 1,4-Diolen reduziert.

Je nach Zugänglichkeit der Diketone wurden entweder die 1,4-Diketone **94** erst in einer Swern-Oxidation aus den entsprechenden 1,4-Diolen **40** dargestellt (Schema 32).⁸¹



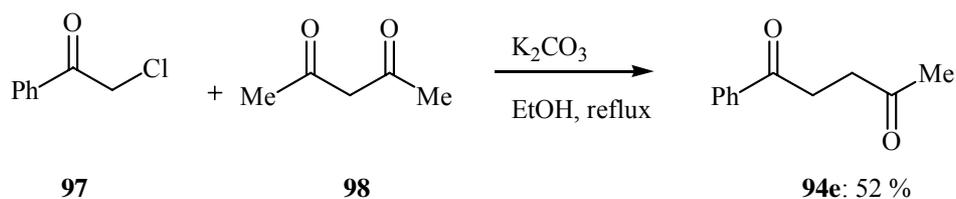
Schema 32.

Tabelle 7.

	Diol	Diketon	Ausbeute (%)
1	40b	94b	76
2	40c	94c	78
3	40d	94d	72
4	40f	94f	84
5	40g	94g	82
6	40h	94h	80
7	40i	94i	79
8	40j	94j	86
9	40k	94k	88
10	40l	94l	79

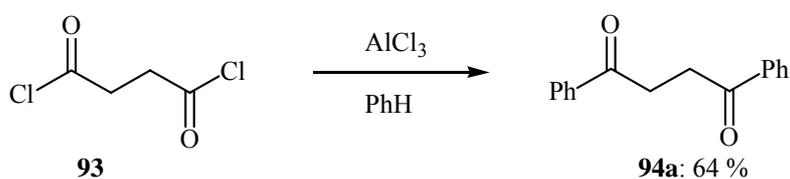
Das 1-Phenylpentan-1,4-dion **94e** wurde über eine Kupplung von **97** mit Acetylaceton **98** in siedendem Ethanol im Beisein einer Base in 52 % Ausbeute erhalten (Schema 33).⁸²

81 a) A. J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2480; b) T. T. Tidwell, *Org. React.* **1990**, *39*, 297.



Schema 33.

Das 1,4-Diphenylbutan-1,4-dion **94a** wurde durch eine *Friedel-Crafts*-Acylierung aus Benzol und Bernsteinsäuredichlorid **93** in 64 % Ausbeute erhalten (Schema 34).⁸³



Schema 34.

Die entsprechenden Diketone **94** wurden in Ether mit einem Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid zu den gewünschten 1,4-Diolen **40** reduziert.⁸⁴

82 S. Boatman, T. M. Harris, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3321.

83 C. F. H. Allen, *Org. Synth* **1943**, *2*, 3.

84 M. M. Ponpipom, R. L. Bugianesi, C. H. Chabala, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6211.

Tabelle 8.

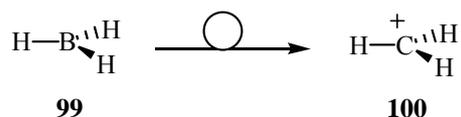
	Diketon	Diol	Ausbeute (%)
1	94a	40a	93
2	94b	40b	91
3	94c	40c	89
4	94d	40d	79
5	94e	40e	87
6	94f	40f	90
7	94g	40g	86
8	94h	40h	82
9	94i	40i	87
10	94j	40j	91
11	94k	40k	92
12	94l	40l	84
13	94m	40m	75

Durch den Vergleich der NMR-Spektren konnten so die Diastereoselektivitäten zugewiesen werden, da sich besonders in den ^{13}C -NMR-Spektren die diastereomeren C-OH Gruppen sich gut unterscheiden lassen.

Mechanismus der Umlagerung

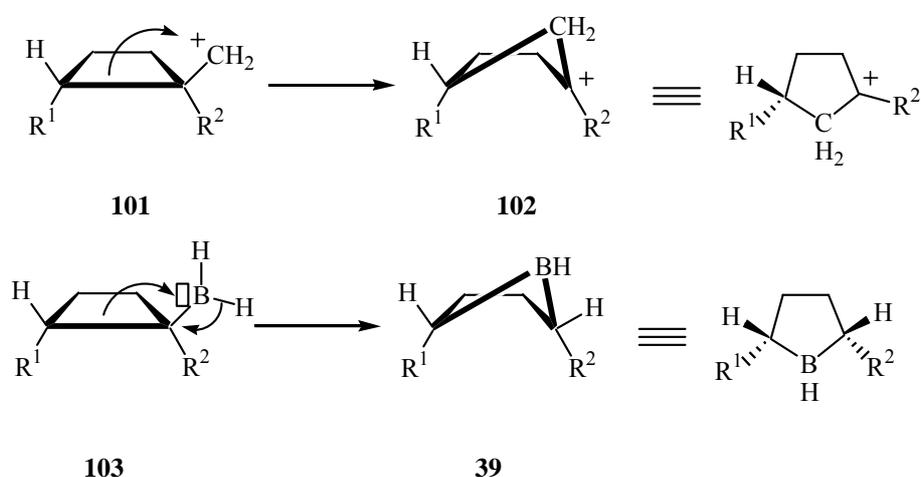
Diese Ergebnisse warfen die Frage nach dem Mechanismus der Umlagerung auf. Das isolierte BH_3 -Molekül **99** ist isolobal zu einem CH_3 -Kation **100** und könnte die gleichen elektrophilen Eigenschaften aufweisen.⁸⁵

85 a) M. Elia, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1148; b) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; c) F. Stone, A. Gordon, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 85.



Schema 35.

Für Carbokationen sind solche Umlagerungen als *Wagner-Meerwein-Reaktion* bekannt.⁸⁶ Diese Umlagerung basiert darauf, dass ein instabileres primäres Carbokation in ein stabileres sekundäres überführt wurde. Diese Umlagerungen sind für Systeme wie **101** gut erforscht.⁸⁷ So kann die vorliegende Reaktion als ein Boran-Analogon zur *Wagner-Meerwein-Reaktion* betrachtet werden.



Schema 36.

So kann auch die Diastereoselektivität der Umlagerung erklärt werden. Die treibende Kraft für diese Reaktion ist zum einen sicherlich die große Ringspannung im Cyclobutanring, die durch die Reaktion abgebaut wurde und zum anderen die Elektrophilie des tertiären Organoborans.

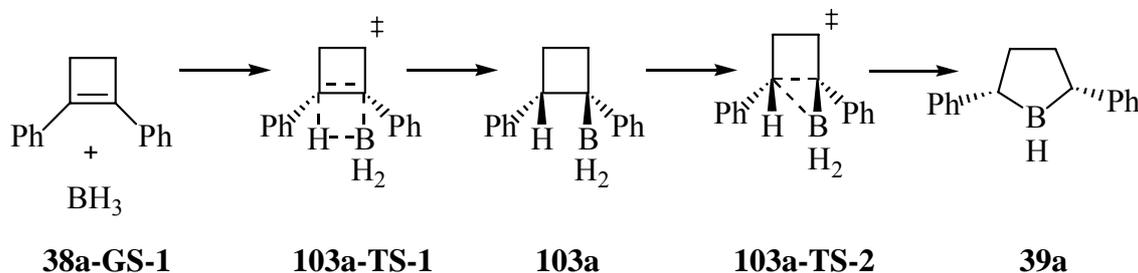
Für weitere Einblicke in die Natur dieser neuartigen Umlagerung wurden Grund- und Übergangszustände, in einer Kooperation mit *Goldfuss*, mit der ONIOM B3LYP/6-311++G^{**}:MNDO Methode optimiert und analysiert.^{88,89,90,91} Die Strukturen für die

86 a) A. Streitwieser, *Chem. Rev.* **1956**, 56, 698; b) T. S. Sørensen, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 257.

87 a) S. Winstein, N. J. Holness, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3054; b) G. K. S. Prakash, V. P. Reddy, G. Rasul, J. Casanova, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13362.

88 Gaussian 98, Revision A.5, A. 11, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox,

Hydroborierungs-Umlagerungs Sequenz der Verbindungen **38a** (Schema 37, Tabelle 9) und **38e** (Schema 38, Tabelle 10) unter Berücksichtigung der beiden möglichen Hydroborierungsprodukten von **38e** wurden untersucht.



Schema 37.

Tabelle 9.

	E_{tot} (a.u.) ^[a]	E_{rel} (kJ·mol ⁻¹)
38a-GS-1	-105.15231	0.0
103a-TS-1	-105.12680	66.9
103a	-105.16422	-31.4
103a-TS2	-105.13886	35.2 (Ea:66.5) ^[b]
39	-105.21836	-173.2

^[a]ONIOM B3LYP/6-311++G^{**}:MNDO.

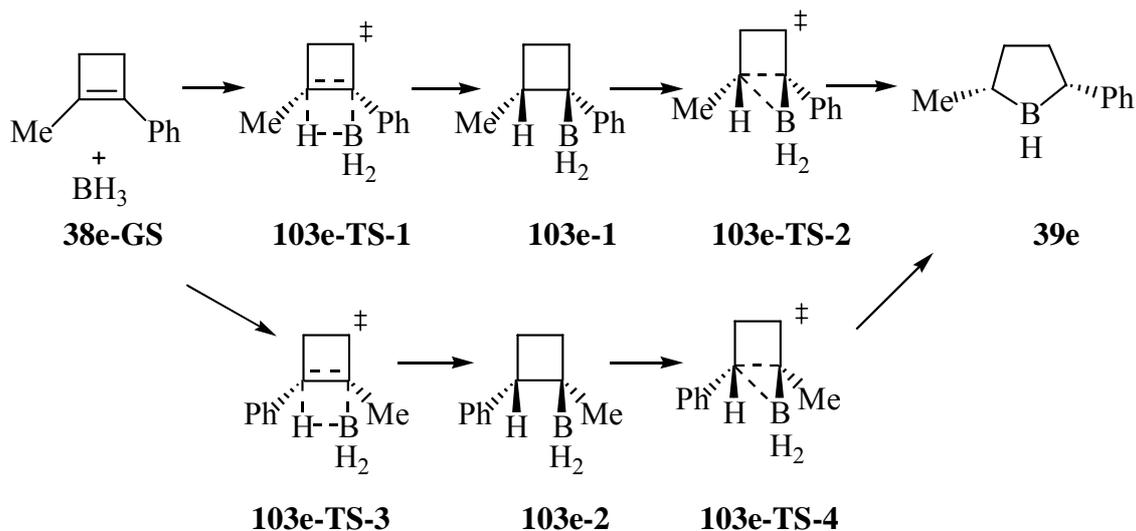
^[b] Aktivierungsenergie.

T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

89 a) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *99*, 4907; b) M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5231.

90 a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

91 S. Dapprich, I. Komaromi, K. S. Byun, K. Morokuma, M. J. Frisch, *Theochem*, **1999**, 461-462, 1.



Schema 38.

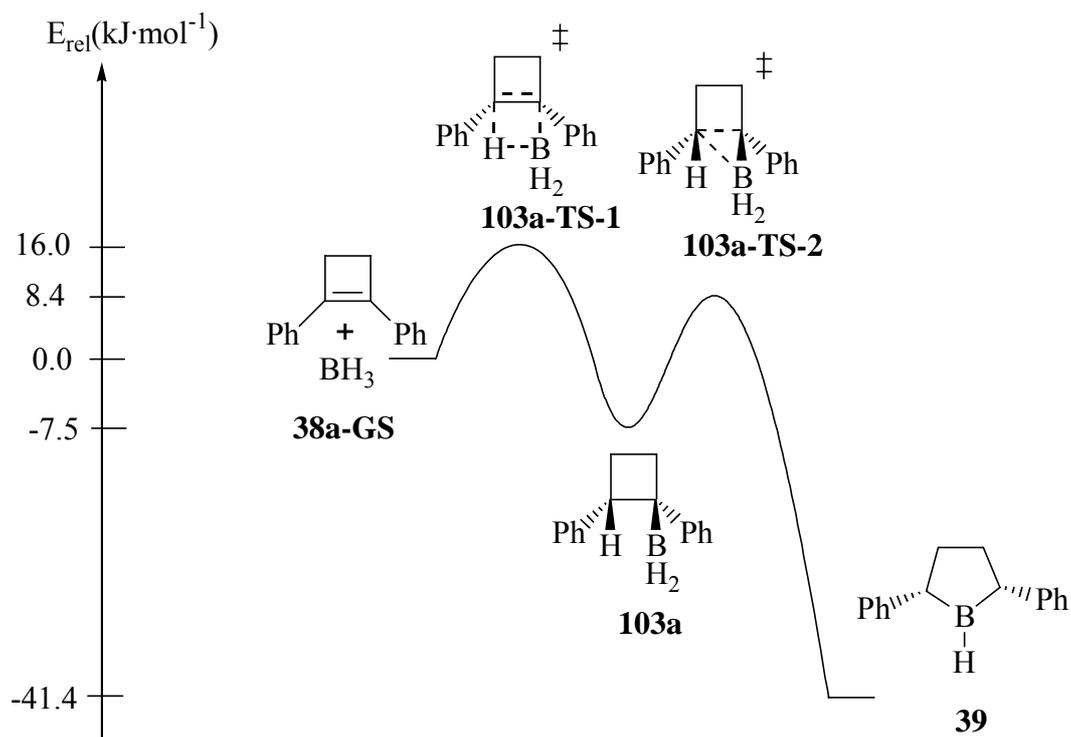
Tabelle 10.

	E_{tot} (a.u.) ^[a]	E_{rel} (kJ·mol ⁻¹)
38e-GS	-105.20623	0.0
103e-TS-1	-105.18407	58.2
103e-TS-3	-105.18365	59.4
103e-1	-105.22125	-39.3
103e-2	-105.22596	-51.9
103e-TS-2	-105.19444	31.0 (Ea:70.3) ^[b]
103e-TS-4	-105.19095	40.2 (Ea:92.0) ^[b]
39e	-105.27385	-177.4

^[a]ONIOM B3LYP/6-311++G^{**}:MNDO.

^[b] Aktivierungsenergie.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Aktivierungsenergie für die Umlagerung **103a-TS-2**, **103e-TS-2** und **103e-TS-4** nur unwesentlich höher ist als für die Hydroborierungsreaktion. Das ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, da die Umlagerung schon bei sehr milden Reaktionsbedingungen abläuft. Des weiteren sind die Umlagerungsprodukte um 141.8 kJ·mol⁻¹ und 138.1 kJ·mol⁻¹ bzw. 125.5 kJ·mol⁻¹ günstiger als die entsprechenden Hydroborierungsprodukte.



Schema 39.

Bei der Umlagerung wurde die Elektronendichte der C-C-Bindung zum elektrophilen Boratom verschoben **103a-TS-2** (Abbildung 4). Es bildet sich ein intermediärer zwitterionischer fünfgliedriger Übergangszustand **103a-TS-2**, der augenblicklich durch eine 1,2-Hydrid Verschiebung in das Produkt **39a** umlagert.

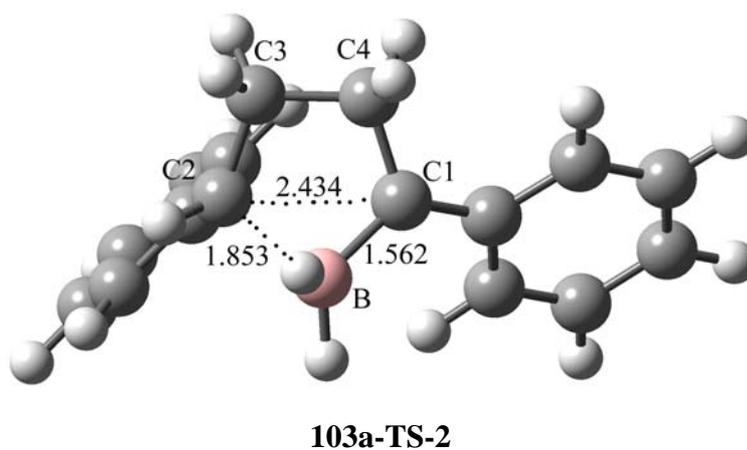
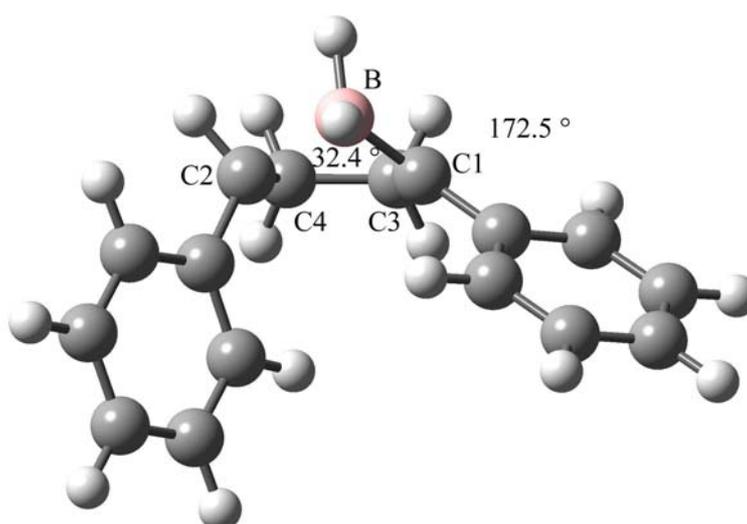


Abbildung 4.

Die Geometrie der Substituenten am C1-Kohlenstoff im **103a-TS-2** ist annähernd planar, (172.5°) was einem Carbeniumion entspricht. Damit kann ein Zwitterion als

Übergangszustand angenommen werden. Die Diastereoselektivität der Reaktion lässt sich über diesen Übergangszustand erklären, da die Hydridverschiebung schneller ist als die Drehung um die Bindung C1-C3. Der Diederwinkel zwischen den Atomen C3, C4, C1 und B beträgt zum einen 32.4° , zum anderen wurde die neue Kohlenstoff-Bor-Bindung von der Unterseite ausgebildet. Das führt dazu, dass die Hydridverschiebung nur von einer Seite stattfinden kann und sich so die *cis*-2,5-Borolane bilden. Nur in den Fällen der sterisch gehinderten Diole kann eine Epimerisierung am C1 Kohlenstoff beobachtet werden, da in diesen Fällen die starke Abstossung der Reste an den Kohlenstoffen C1 und C2 den konzertierten Übergangszustand stark benachteiligt.



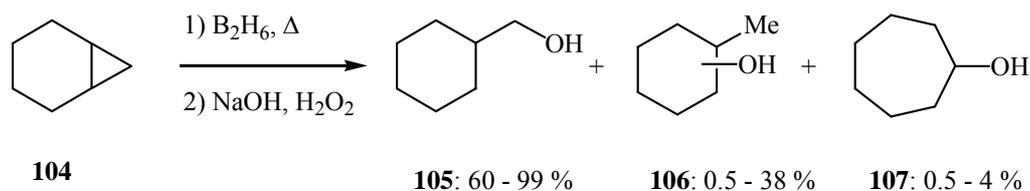
103a-TS-2

Abbildung 5.

Versuch der Erweiterung auf Cyclopropensysteme

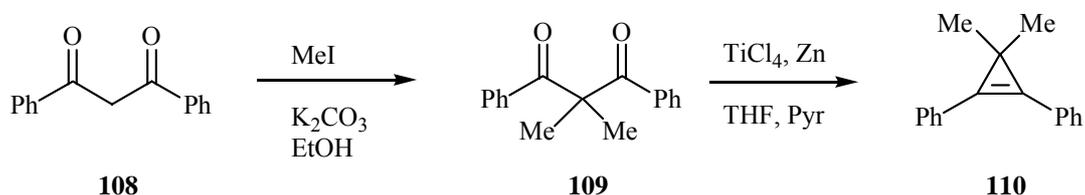
Rickborn zeigte, dass Diboran und das höhere homologe Tetraboran (B_4H_{10}) in der Lage sind, Cyclopropanringe **104** zu spalten.⁹² Dabei entsteht nach oxidativer Aufarbeitung bevorzugt der primäre Alkohol **105** (Schema 40).

92 B. Rickborn, S. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3940.



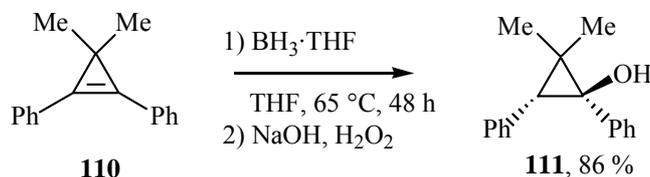
Schema 40.

Es sollte versucht werden, die Ringöffnungsreaktion auf Cyclopropensysteme zu übertragen. Als Testsystem sollte das 2,2-Dimethyl-1,3-diphenylcyclopropen **109** genutzt werden. Das Cyclopropen **110** lässt sich durch zweifache Alkylierung von 1,3-Diphenylpropan-1,3-dion⁹³ **108** und anschließender *McMurry*-Reaktion^{72b} darstellen (Schema 41)



Schema 41.

Die Einführung der beiden Methylgruppen war notwendig. Das unsubstituierte 1,3-Diketon **108** geht die *McMurry*-Reaktion nicht ein, da die beiden Carbonylgruppen räumlich nicht nah genug aneinander herangebracht werden können, um eine Reaktion einzugehen. Dafür ist der sterische Einfluss der beiden zusätzlichen Substituenten nötig (Cahn-Ingold-Thorpe-Effekt). Dieses Cyclopropen-System zeigt aber nicht die gewünschte Ringöffnung bei einer Behandlung mit Boran-THF-Komplex, es konnte nur das einfache Hydroborierungsprodukt **111** erhalten werden.



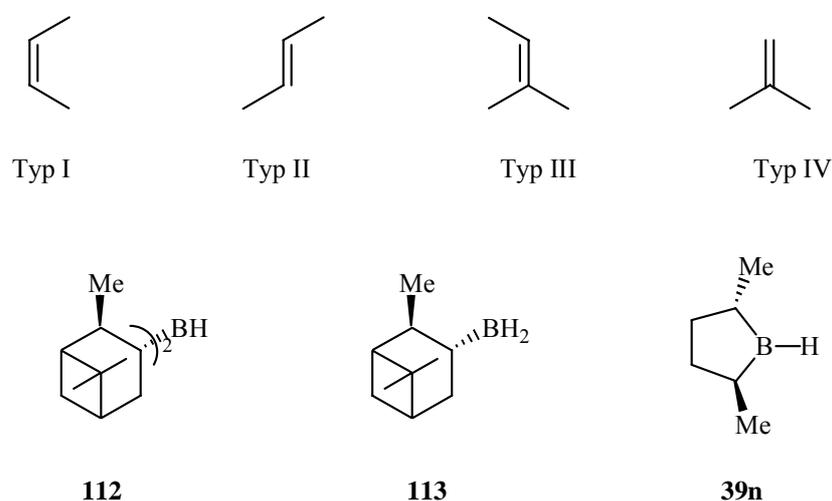
Schema 42.

Dies zeigt, dass diese Reaktion nur auf die untersuchten Cyclobuten-Systeme anwendbar ist. Das electrophile Boratom im Hydroborierungsprodukt ist nicht in der Lage, mit der Elektronendichte einer der C-C-Bindungen zu wechselzuwirken.

Borolane als Hydroborierungsreagentien

Die asymmetrische Hydroborierung wurde zu großen Teilen durch die Arbeiten von *Brown* et al. entwickelt. Seine Studien umfassen sowohl einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion als auch einen Überblick über die Anwendungsbreite der optisch aktiven Bor-Spezies. Die Hydroborierungen von prochiralen Doppelbindungen, bei denen die chirale Information über das Hydroborierungsreagenz eingeführt wurde, nennt man reagenzkontrollierte Hydroborierungen.

Es sind im allgemeinen vier verschiedene prochirale Doppelbindungstypen bekannt, deren Verwendbarkeit in der asymmetrischen Hydroborierung ausführlich untersucht wurde.

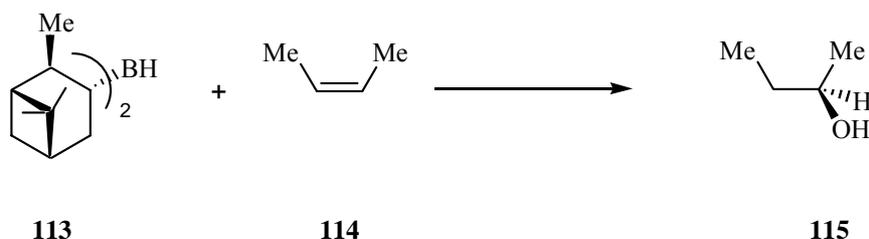


Schema 43.

Die asymmetrische Hydroborierung von *cis*-2-Buten zu (*R*)-(-)-2-Butanol in 87 %*ee* mit Diisopinocampheylboran, durchgeführt von *Brown* et al., gilt als die erste erfolgreiche, nicht enzymatische asymmetrische Synthese überhaupt (Schema 44). Die Reaktion konnte auch auf heterocyclische Derivate ausgeweitet werden.⁹⁴

93 W. Adam, H. M. Harrer, W. M. Nau, K. Peters, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3786.

94 H. C. Brown, J. V. N. Vara Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2049.



Schema 44.

Aus weiteren Untersuchungen ergab sich, dass das Diisopinocampheylboran sich besonders gut eignet, *cis*-Alkene (Typ I) asymmetrisch zu hydroborieren.⁹⁵

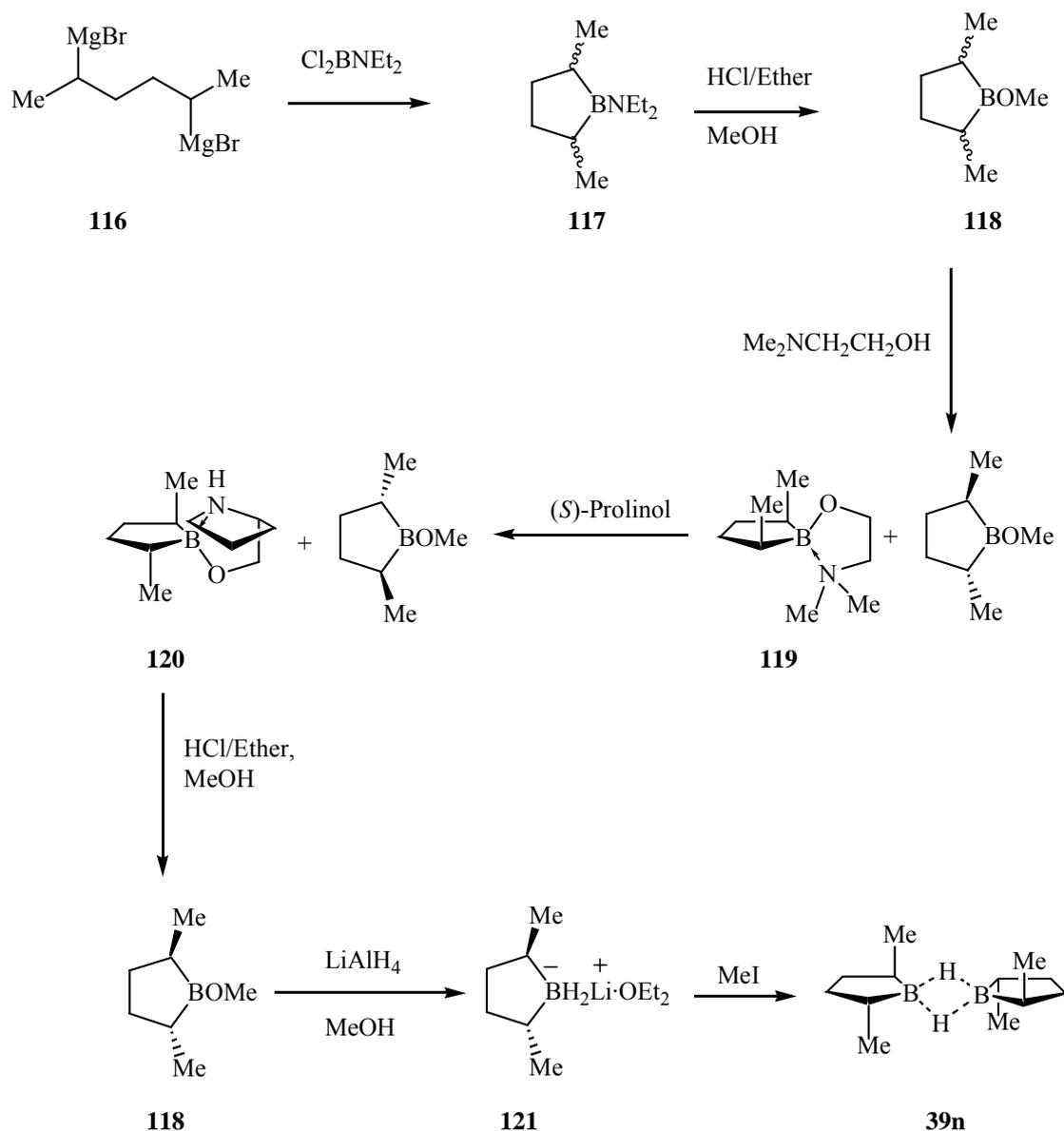
Passend dazu ist das Monoisopinocampheylboran ein sehr gutes Reagenz um *trans*- und trisubstituierte Alkene (Typen II, III) asymmetrisch zu hydroborieren (bis zu 97 % *ee*).⁹⁶

Das von *Masamune* et al. eingeführte C_2 -symmetrische *trans*-2,5-Dimethylborolan besitzt eine größere Anwendungsbreite, da es für die Alkentypen I – III zum Teil höhere Selektivitäten liefert (bis zu 100 % *ee*),⁹⁷ als bei den bis dahin bekannten Systemen. Die Synthese dieses Hydroborierungsreagenzes ist aber aufwendig und nur mit einer maximalen Ausbeute von 25 % durchzuführen. Die Synthese beginnt mit der Darstellung des Diastereomergemisches von Diethylamino-2,5-dimethylborolan **117**. Als erstes wurde die *cis*-Verbindung durch Zugabe von *N,N*-Dimethylaminoethanol ausgefällt, um das racemische Gemisch der *trans*-Borolane zu erhalten. Anschließend wurde ein Enantiomer durch Racematspaltung mit (*S*)-Prolinol auskristallisiert. Aus diesem Komplex kann das freie Borolan durch Überführung in das Methoxyborolan **118** wieder freigesetzt werden. Die Bildung des Borats **121** und Freisetzung durch die Reaktion mit Methyljodid führt zum fast enantiomerenreinen Borolan **39n** (Schema 45).

95 a) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. chem. Soc.* **1961**, 83, 486; b) G. Zweifel, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3963; c) H. C. Brown, P. K. Jadhav, M. C. Desai, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 5065.

96 a) H. C. Brown, J. R. Schwier, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1979**, 43, 4395; b) H. C. Brown, P. K. Jadhav, A. K. Mandal, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 5074.

97 S. Masamune, B. Kim, J. S. Petersen, T. Sato, S. J. Veenstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4549.



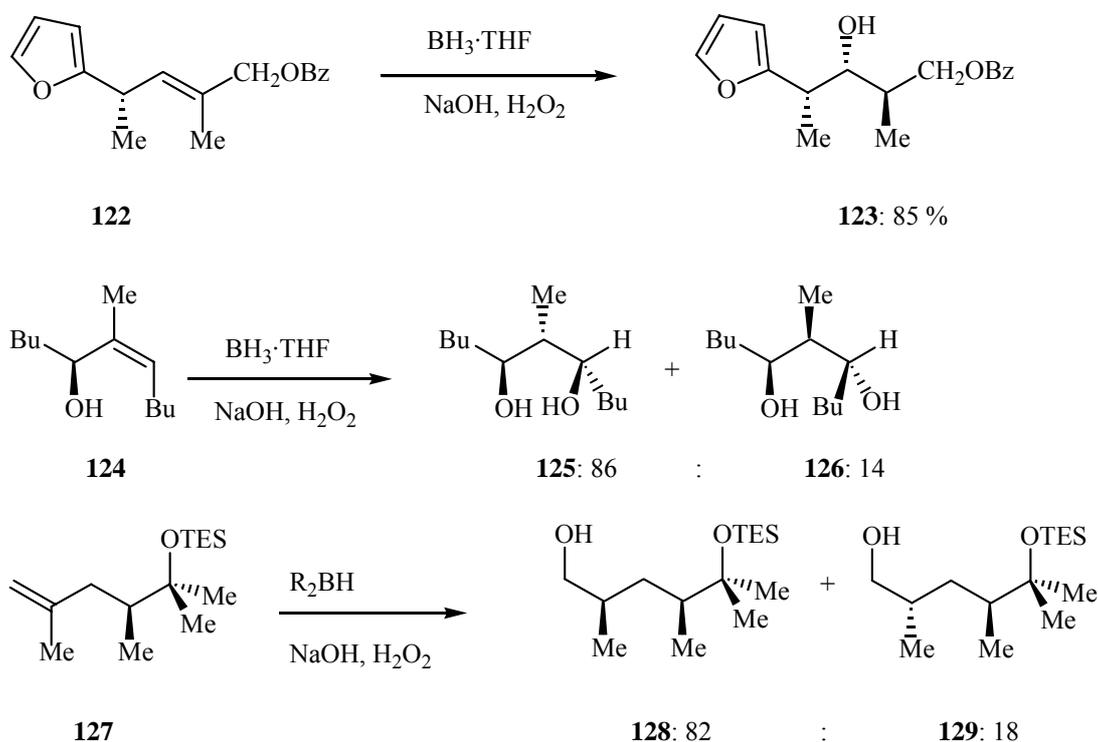
Schema 45.

Es konnte noch kein Hydroborierungsreagenz gefunden werden, welches für die β,β -disubstituierten Typ IV-Alkene gute Enantioselektivitäten liefert. Jedoch können chirale Hydroborierungsprodukte von Typ IV-Alkenen aus den Dialkylboranen des Monoisopinocampheylborans erhalten werden, da diese Produkte häufig kristallin sind und durch Umkristallisierung bis zu 100 % *ee* angereichert werden können.⁹⁸

Zum anderen reagieren achirale Borane mit Molekülen, die sowohl die prochirale Gruppe (z.B. eine Doppelbindung) als auch ein dirigierendes chirales Zentrum besitzen, bevorzugt zu

98 a) H. C. Brown, B. Singaram, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1797; b) H. C. Brown, *Chem. Eng. News* **1984**, *62*, 28.

optisch angereicherten Produkten. Also kann in einem früheren Schritt schon die dirigierende Gruppe eingebaut werden, die die Selektivität bestimmt, aber der Aufbau des gewünschten stereogenen Zentrums kann erst viel später erfolgen. Dieses trifft besonders zu, wenn sich das chirale Zentrum neben dem Kohlenstoffatom befindet, welches von dem Boran angegriffen wurde, oder neben dem Kohlenstoffatom liegt, auf welches das Hydrid übertragen wurde (1,2-asymmetrische Induktion). Auch wenn das induzierende Stereozentrum um zwei Bindungen von der prochiralen Gruppe entfernt liegt, kann noch ein Einfluss auf die Selektivität der Hydroborierung ausgeübt werden (1,3-asymmetrische Induktion)⁹⁹ (Schema 46).



Schema 46.

Um eine effiziente stereoselektive Induktion zu erhalten, müssen zwei Bedingungen beachtet werden: Im Übergangszustand der Reaktion sollte sich das Substrat in einer Vorzugskonformation befinden und weiter sollten die Substituenten an der induzierenden Gruppe so gewählt werden, dass eine Differenzierung der diastereotopen Seiten der reagierenden prochiralen Gruppe möglich ist.

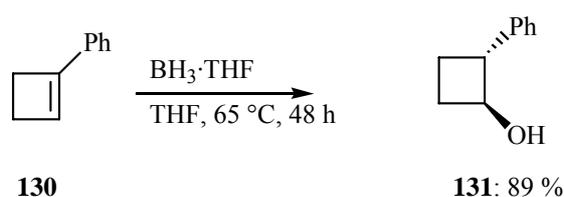
Ein Konzept, das diesen Bedingungen v. a. in offenkettigen Systemen gehorcht, ist die 1,3-Allylspannung. Dieses Konzept führt zu einer Vorzugskonformation in hochsubstituierten

allylischen Systemen (z. B. Allylalkohole, Allylsilane), die hohe Selektivitäten in diastereoselektiven Reaktionen induziert.

Zum anderen kann ein sterisch anspruchsvoller Substituent am stereogenen Zentrum den Angriff von einer der beiden diastereotopen Seiten abschirmen (inertes Volumen) oder das stereogene Zentrum trägt eine Gruppe, die das angreifende Reagenz koordinieren kann und so die Reaktion mit der prochiralen Gruppe von der eigenen Seite stattfinden lässt (aktive Volumen).¹⁰⁰

Das Prinzip der Diastereoselektivität in substratkontrollierten Reaktionen wurde neben der Hydroborierung (*diastereoselektive Hydroborierung*) auch in einer Vielzahl von anderen Reaktionen z. B. Epoxidierung,¹⁰¹ Cyclopropanierung¹⁰² oder Cycloadditionen¹⁰³ angewandt.

Für die reagenzkontrollierte Hydroborierung eignet sich diese Ringöffnungsreaktion nicht. Das Diphenylcyclobuten oder ein weiteres symmetrisch substituiertes Cyclobuten sind als Testsysteme natürlich nicht zu gebrauchen, da in jedem Fall nur das achirale *meso*-Borolan erhalten wurde. Des weiteren ist kein Hydroborierungsreagenz bekannt, das eine tetrasubstituierte Doppelbindung asymmetrisch hydroborieren kann. Demnach kann als Substrat nur ein in Position eins substituiertes Cyclobuten für diese Reaktion eingesetzt werden. Aber das 1-Phenylcyclobuten **130** führt bei einer Umsetzung mit Boran-THF-Komplex nicht zu dem gewünschten Ringöffnungsprodukt, sondern nur zu dem einfachen Hydroborierungsprodukt, welches als entsprechender Alkohol **131** nach oxidativer Aufarbeitung in 89 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 47).



Schema 47.

100 E. Winterfeldt, *Prinzipien und Methoden der Stereoselektiven Synthese*; F. Vieweg & Sohn, Verlagsgesellschaft, Braunschweig, **1988**.

101 a) I. Fleming, A. K. Sakar, A.P. Thomas, *Chem. Commun.* **1987**, 157; b) Y. Yamamoto, H. Yatagai, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3229.

102 a) F. Mohamadi, W. C. Still, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 893; b) G. A. Molander, J. B. Etter, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3942; c) G. A. Molander, L. S. Harring, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3525.

103 a) M. J. Fischer, W. J. Hehre, S. D. Kahn, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4625; b) R. Tripathy, R. W. Franck, K. D. Onan, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3257; c) B. M. Trost, D. C. Lee, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2271.

Die Chiralität muss schon in dem Edukt der Hydroborierungsreaktion vorhanden sein, also muss eine stereoselektive, substrat-kontrollierte Hydroborierung durchgeführt werden. Da von **38h** die schwache Differenzierung zwischen einer Methyl- gegen eine Ethyl-Gruppe bekannt ist, könnte es möglich sein, durch die Variation des sterischen Einflusses der Substituenten im Cyclobutenring die Hydroborierung zu dirigieren. Die Ethyl-Gruppe gegen eine Phenylgruppe zu ersetzen, wäre eine Möglichkeit. Da aber benzyllische Lithium- oder Diorganozinkreagenzien keine konfigurative Stabilität aufweisen können diese Reagentien nicht eingesetzt werden.^{31g} Chirale Organozinkhalogene können durch tiefe Temperaturen und den Zusatz chiraler Auxiliare unter Inversion stabilisiert werden, hier aber ist die Reaktivität nicht hoch genug, um die gewünschte Reaktion einzugehen.^{104,105}

Reaktionen der Borolane

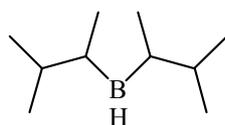
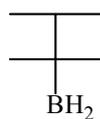
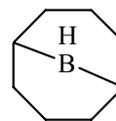
Das folgende Kapitel befaßt sich mit Reaktionen, in denen die durch die oben beschriebene Umlagerung entstandenen Bor-Spezies in verschiedenen Reaktionen auf ihre Chemo- und Regio-Selektivität getestet werden sollten. Hierzu wurden die Ergebnisse jeweils mit den Selektivitäten von 9-BBN-H **134** verglichen, welches bislang die besten Selektivitäten auf diesen Gebieten liefert.

Hydroborierungen von Alkenen

Die Hydroborierung von Alkenen gehört zu den ersten Einsatzgebieten von Boranen. Es war immer das Ziel sowohl die Regioselektivität als auch die Chemo-Selektivität immer weiter zu steigern. Es sind sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse, die die Selektivität der Hydroborierungen bestimmen. Ein paar klassische Hydroborierungsreagenzien wie Disiamylboran **132**, Thexylboran **133** und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan **134** sind in Schema 48 aufgeführt.

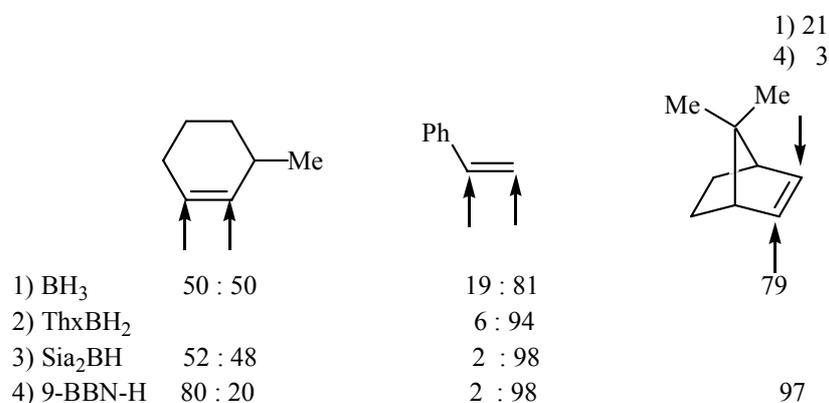
104 E. Fernandez, K. Maeda, M. W. Hooper, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1840.

105 S. Norsikian, I. Marek, S. Klein, J. F. Poisson, J. F. Normant, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2055.

Disiamylboran
132Thexylboran
1339-Borabicyclo[3.3.1]nonan
134

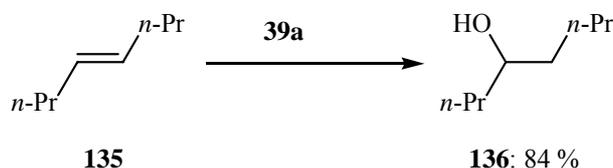
Schema 48.

Die Hydroborierungsregienzen beeinflussen die Hydroborierung in erster Linie durch sterische Faktoren. Die Alkene können jedoch die Selektivität stark mit elektronischen Einflüssen steuern, so dass wie beim Styrol bevorzugt die höher substituierte Position angegriffen wurde (Schema 49).



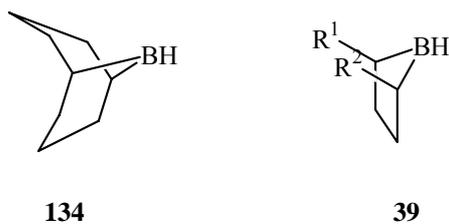
Schema 49.

Als Testsystem wurde 4-Octen **135** mit *cis*-2,5-Diphenylborolan **39a** umgesetzt um zu überprüfen, ob diese Borolane überhaupt für Hydroborierungen einzusetzen sind.



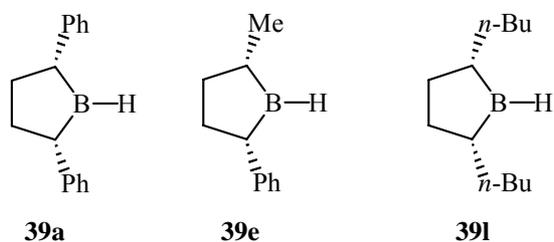
Schema 50.

Nach der Reaktion lässt sich der entsprechende Alkohol **136** in 84 % Ausbeute isolieren. Da die *cis*-Borolane **39** eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit zum 9-BBN-H **134** haben, werden, soweit bekannt, im Folgenden die Selektivitäten mit denen des 9-BBN-H verglichen.



Schema 51.

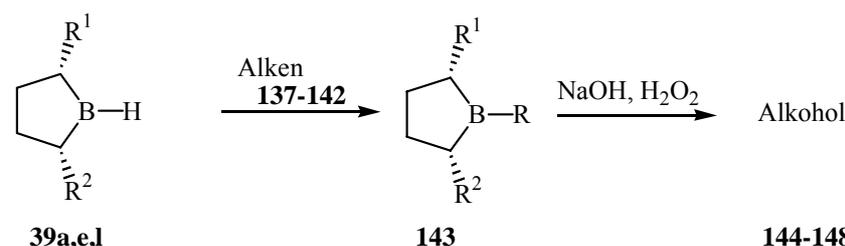
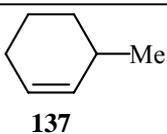
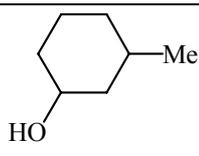
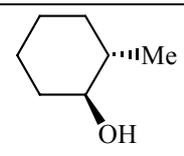
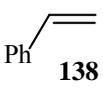
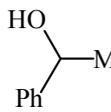
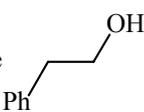
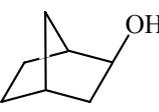
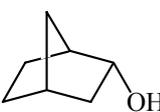
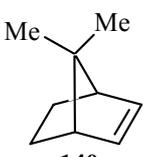
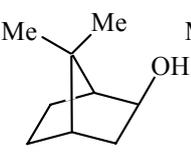
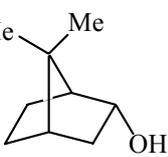
Es sollten die folgenden Borolane auf ihre Reaktivität und Selektivität gegenüber von Alkenen getestet werden. Dabei sollte der Einfluß der verschiedenen Substituenten, sowohl sterischer Art, als auch elektronischer Art untersucht werden. Das starrste System ist sicherlich **39a** mit den beiden Phenylgruppen, am flexibelsten sollte das Borolan **39i** sein.

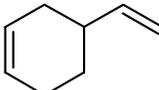
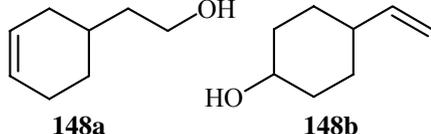
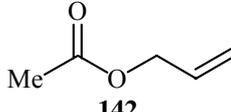
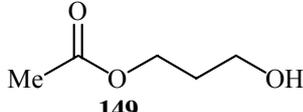


Schema 52.

In den im Folgenden beschriebenen Reaktionen wurden die verschiedenen Alkene mit den Borolanen **39** (1.2 Äquiv.) in Ether bei Raumtemperatur und innerhalb von 2 h bis 24 h zur Reaktion gebracht. Nach oxidativer Aufarbeitung wurden die Selektivitäten über die entstandenen Alkohole bestimmt.

Tabelle 11.

						
39a,e,l		143	144-148		Alkohol	
Edukt	Borolan	Produkte		Ausbeute	Selektivität ^a	
137-142	39	144-148		(%)		
1	 137	39a	 144a	 144b	76	72 : 28
2	137	39e	144a:144b		70	67 : 33
3	137	39l	144a:144b		79	73 : 27
4	137	9-BBN- H	144a:144b			80 : 20
5	 138	39a	 145a	 145b	84	15 : 85
6	138	39e	145a:145b		81	10 : 90
7	138	39l	145a:145b		78	8 : 92
8	138	9-BBN- H	145a:145b			1.5 : 98.5
9	 139	39a	 146a	 146b	70	99 : 1
10	139	39e	146a:146b		67	98 : 2
11	139	39l	146a:146b		73	99 : 1
12	139	9-BBN- H	146a:146b			99 : 1
13	 140	39a	 147a	 147b	73	11 : 89

14	140	39e	147a:147b	76	15 : 85
15	140	39l	147a:147b	72	9 : 91
16	140	9-BBN- H	147a:147b		3 : 97
17	 141	39a	 148a 148b	84	99 : 1
18	141	39e	148a:148b	86	99 : 1
19	141	39l	148a:148b	79	99 : 1
20	141	9-BBN- H	148a:148b		99 : 1
21	 142	39a	 149	Zersetzung	
22	142	Sia ₂ BH	149		98 : 2

^a Die Selektivitäten wurden über GC-Analyse bestimmt.

Das Borolan **39a** zeigte die höchste Reaktivität, die Hydroborierungen waren alle innerhalb von 2 - 4 h abgelaufen. Die für dieses Hydroborierungsreagenz gefundenen Selektivitäten sind aber die schlechtesten. Die anderen Borolane zeigen zum Teil gute Selektivitäten, leisten aber nicht das gleiche wie 9-BBN-H.

Hydroborierung von Alkinen

Wie bei den Alkenen kommt es auch bei der Hydroborierung von Alkinen auf eine gute Selektivität und eine gute Reaktivität der Hydroborierungsreagenzien an. Es sollten wieder die gleichen Borolane **39a**, **39e**, und **39l** getestet werden.

Tabelle 12.

$\text{Cyclopentane ring with B-H and substituents R}^1, \text{R}^2 \xrightarrow{\text{Alkin } \mathbf{150, 151}} \text{Cyclopentane ring with B-R and substituents R}^1, \text{R}^2 \xrightarrow{\text{NaOH, H}_2\text{O}_2} \text{Carbonylverbindung } \mathbf{153-}$

	Edukt	Borolan	Produkte	Ausbeute	Selektivität ^a
	150, 151	39	153, 154	(%)	
1		39a		69	10 : 90
2	150	39e	153a:153b	71	8 : 92
3	150	39l	153a:153b	74	8 : 92
4	150	9-BBN-H	153a:153b		6 : 94
5		39a		72	70 : 30
6	151	39e	154a:154b	79	68 : 32
7	151	39l	154a:154b	76	72 : 28
8	151	9-BBN-H	154a:154b		65 : 35

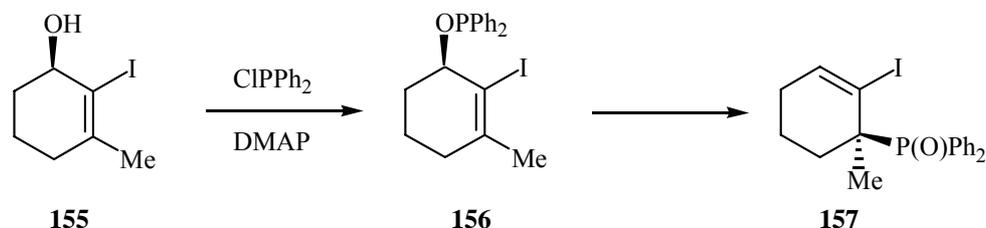
^a Die Selektivitäten wurden über GC-Analyse bestimmt.

Im Gegensatz zu den Hydroborierungen der Alkene führte die Verwendung der Borolane bei den Experimenten mit den Alkinen zu besseren Ergebnissen. Für das Phenylacetylen **150** sind die Werte der Borolane und des 9-BBN-H vergleichbar, für das 1-Phenyl-1-propin **151** zeigen die Borolane sogar eine bessere Selektivität als das 9-BBN-H.

Phosphinit-Phosphinoxid Umlagerung in offenkettigen Systemen

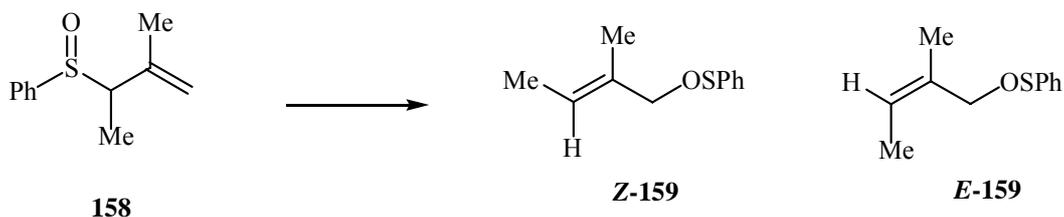
Grundlagen

Der Mechanismus von Umlagerungsreaktionen wurde immer schon sehr kontrovers diskutiert, da immer die Frage gestellt wurde, ob die Reaktion konzertiert, schrittweise oder biradikalisch verläuft.¹⁰⁶ Häufig können dabei quantenmechanische Betrachtungen der Reaktionen Anhaltspunkte liefern, um welchen Mechanismus es sich handelt.¹⁰⁷ Die experimentell erstmals von *Demay* in unserer Gruppe beobachtete stereoselektive [2,3]-sigmatrope Phosphinit-Phosphinoxid-Umlagerung¹⁰⁸ ist ein solches Beispiel, dessen Mechanismus über verschiedene Reaktionspfade beschrieben werden kann.



Schema 53.

Umlagerungen dieser Art sind noch nicht bekannt, jedoch gibt es mit der Mislow-Evans-Reaktion ein Beispiel für eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung von einem Sulfoxid **158** in ein Sulfinat **159**.¹⁰⁹



Schema 54.

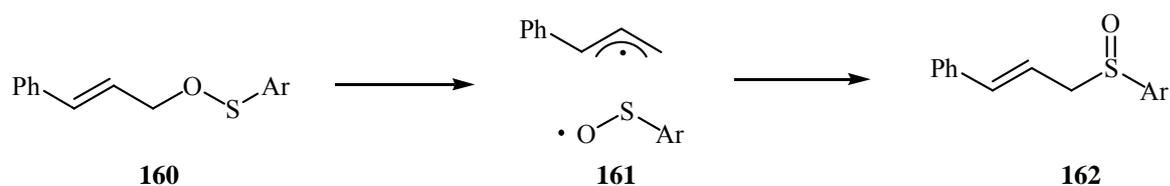
106 a) F. Haeffner, K. N. Houk, S. M. Suzanne, J. K. Lee, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2310; b) R. E. Bulo, A. W. Ehlers, S. Grimmer, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13903.

107 a) K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 682; b) K. N. Houk, J. Gonzalez, Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 81; c) D. K. Malick, G. A. Petersson, J. A. Montgomery Jr., *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5704.

108 S. Demay, K. Harms, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4981.

Bei dieser Reaktion wurde auch der Transfer der Chiralität von der Ausgangsverbindung auf das Produkt beobachtet.¹¹⁰ Der Mechanismus dieser Reaktion wurde auch mit quantenmechanischen Rechnungen untersucht, vor allem um die Selektivität dieser Reaktion beschreiben zu können.

Eine [1,2]-Sulfinat-Sulfoxid-Umlagerung wurde von *Wiest et al.* untersucht mit dem Ergebnis, dass diese Umlagerung über einen biradikalischen Mechanismus verläuft.¹¹¹



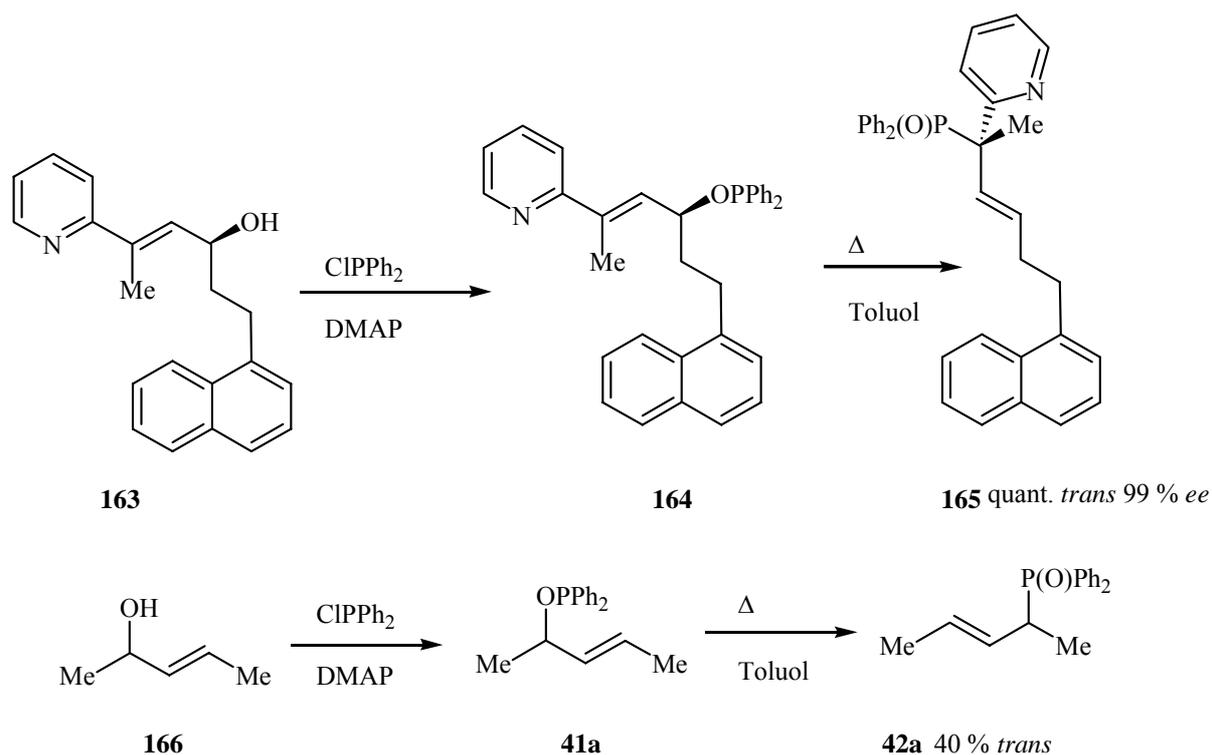
Schema 55.

Weitere Untersuchungen der Phosphinit-Phosphinoxid-Umlagerung in offenkettigen Systemen von *Liron* zeigen, wie generell anwendbar diese Methode ist.

109 a) P. Bickart, F. W. Carson, J. Jacobus, E. G. Miller, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4869; b) D. A. Evans, G. C. Andrews, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 147.

110 a) D. K. Jones-Herzog, W. L. Jorgensen, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6682; b) D. K. Jones-Herzog, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9077; c) B. S. Jursoc, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *358*, 131.

111 a) J. Amaudrut, D. J. Pasto, O. Wiest, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6061; b) J. Amaudrut, O. Wiest, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3367.



Schema 56.

Die Frage des Mechanismus der [2,3]-sigmatropen Umlagerung sollte durch quantenchemische Rechnungen untersucht werden, um den Ursprung der *cis/trans*- und der Stereo-Selektivität zu erklären.

Technische/Methodische Überlegungen

Alle quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem Gaussian98 Programmpaket durchgeführt. Geometrieoptimierungen wurden auf B3LYP-Niveau¹¹² mit dem 6-31G(d) Basissatz nach einer Optimierung auf HF-Niveau mit dem 6-31G(d) Basissatz durchgeführt. Zur Charakterisierung aller stationären Punkte wurde die zweite Ableitung auf dem B3LYP-Niveau benutzt. Die Nullpunkts-Schwingungs-Energie-Korrekturen wurden aus denselben Frequenzberechnungen erhalten und nicht skaliert. Für die optimierten Strukturen wurden auf B3LYP/cc-VDZ und B3LYP/cc-VTZ Niveau Einzelpunkt-Berechnungen durchgeführt. Die Kombination der B3LYP/cc-VDZ//B3LYP/6-31G(d) und B3LYP/cc-VTZ//B3LYP/6-31G(d) Totalenergie mit thermochemischen Korrekturen zur Enthalpie bei 383.15 K ergeben Energiewerte, die nachfolgend als H_{383}^{VDZ} bzw. als H_{383}^{VTZ} bezeichnet werden.

112 a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

Die erhaltenen relativen Totalenergien wurden dann in die entsprechenden Boltzmann Faktoren (BF_i) bzw. Boltzmanngewichtungs Werte (BGW_i) überführt.

$$BF_i = e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}} \quad BGW_i = \frac{e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}}}{\sum_{1-i} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}}}$$

Im Falle des Vorhandensein von mehreren Konformeren, wurde ein Boltzman-gewichteter Mittelwert gebildet, der für alle Untersuchungen eingesetzt wurde.

$$\bar{H}(383) = \sum_{1-i} BGW_i \cdot H_i(383)$$

Die Aktivierungsenthalpien ergeben sich dann als Differenzen zwischen den gemittelten Enthalpien der Grundzustände und der Enthalpie des entsprechenden Übergangszustandes:

$$\Delta H^\ddagger(T) = H(T)_{TS} - \bar{H}(T)_{GS}$$

Um Selektivitäten unter kinetischer Kontrolle vorherzusagen wurde die Differenz der $\Delta H^\ddagger(T)$ gebildet, die dann bei einer kinetischen Kontrolle der Reaktion zu der Produktverteilung führt.

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\left(\frac{-\Delta\Delta H^\ddagger}{RT}\right)}$$

Reaktionsenthalpien wurden als Differenz zwischen den gemittelten Enthalpien der Grundzustände und den gemittelten Enthalpien der Produkte berechnet:

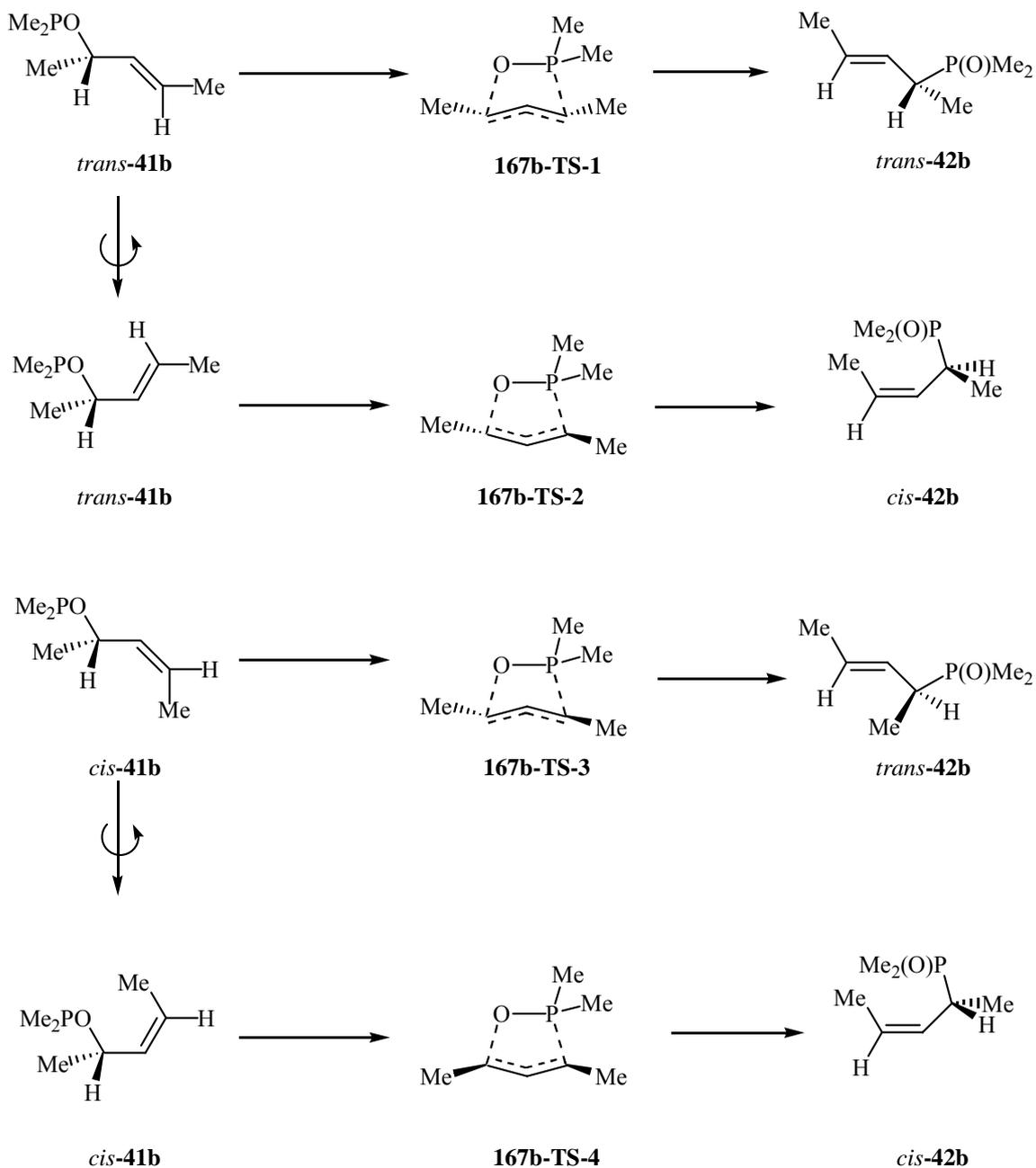
$$\Delta H(T) = \bar{H}(T)_P - \bar{H}(T)_E$$

Um eine Vorhersage für eine thermodynamische Kontrolle der Reaktion treffen zu können, kann aus der $\Delta H(T)$ Differenz der gemittelten Enthalpien die Produktverteilung erhalten werden. Wenn der Einfluss der Entropie in dieser Reaktion vernachlässigt wird, dann kann $\Delta G = \Delta H$ gesetzt werden:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

Resultate

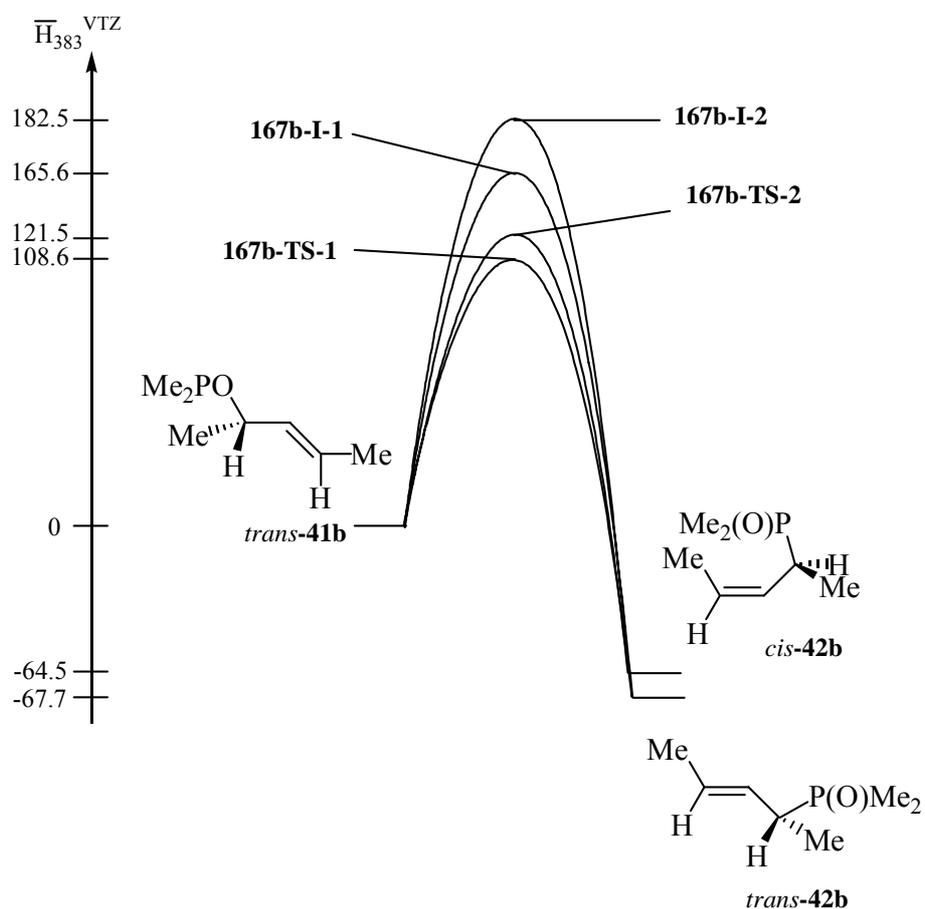
Für die Suche nach den Übergangszuständen oder möglichen Zwischenprodukten wurde anfangs das System für die Rechnungen dadurch vereinfacht, dass die beiden Phenylgruppen am Phosphor durch Methylgruppen ersetzt wurden. Für die Reaktion existieren dann jeweils zwei Edukte, vier Produkte, und vier verschiedene Übergangszustände. Jeweils zwei dieser Strukturen sind Enantiomere. Die nachfolgenden Diskussionen beschränken sich auf das *S*-Enantiomer des Eduktes.



Schema 57.

Der Reaktionsweg mit dem niedrigsten Energieaufwand verläuft über einen fünfgliedrigen Übergangszustand. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 108.6 und $139.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (auf dem B3LYP/cc-pVTZ Niveau, bei kleineren Basissätzen liegen die Werte noch höher; Tabelle 13). Die Bindungslängen der zu brechenden C-O-Bindung bzw. der zu bildenden C-P-Bindungen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Partiaalladungen für das $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ -Fragment liegen zwischen $-0.13e$ und $-0.18e$. Ein alternativer Reaktionspfad verläuft über ein fünfgliedriges Zwischenprodukt, bei dem erst eine Phosphor-Kohlenstoffbindung gebildet wurde und anschliessend die Kohlenstoff-Sauerstoffbindung gebrochen wurde, wie aus den kurzen Bindungslängen ersichtlich ist. Bei diesen Zwischenprodukten hat das Fragment

$P(O)R_2$ eine leicht positive Partiaalladung zwischen $0.10e$ und $0.38e$. IRC-Reaktionspfad-Verfolgungen zeigen, dass die Übergangszustände und Zwischenprodukte nicht auf einem Weg liegen. Die B3LYP/cc-VTZ und B3LYP/cc-VDZ Energiedifferenzen sind in Tabelle 13 aufgeführt.



Schema 58.

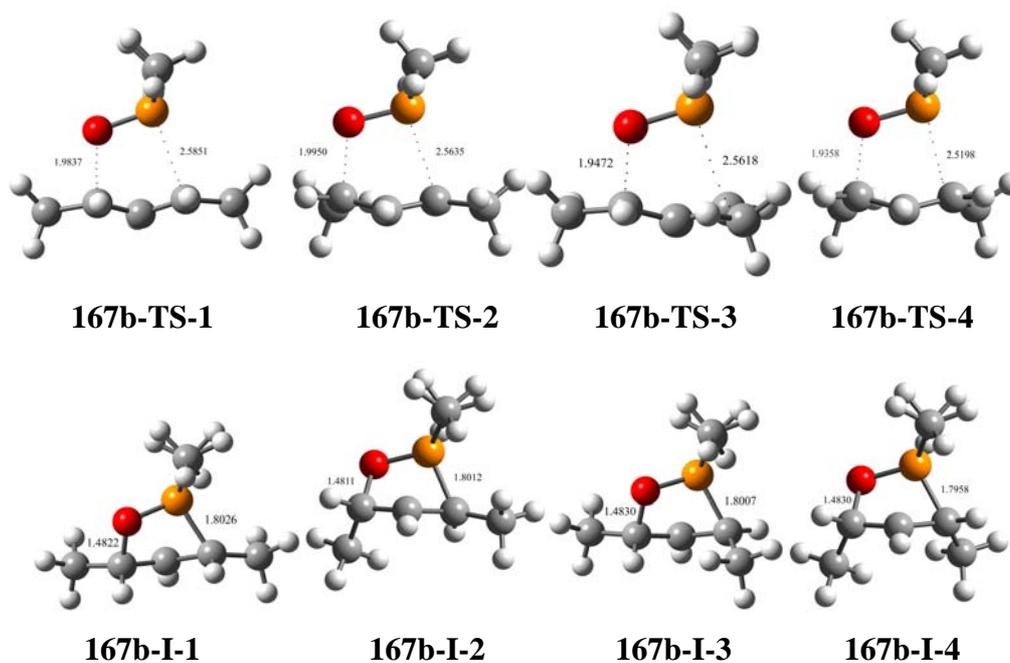


Abbildung 6.

Tabelle 13.

	\overline{H}_{383}^{VDZ} (a.u.)	Differenz (kJ·mol ⁻¹)	\overline{H}_{383}^{VTZ} (a.u.)	Differenz (kJ·mol ⁻¹)
<i>trans</i> - 41b	-692.143277	0	-692.295962	0
<i>trans</i> - 42b	-692.156741	-35.4	-692.321733	-67.7
<i>cis</i> - 42b	-692.154251	-32.1	-692.320142	-64.5
167b-TS-1	-692.099248	115.6	-692.254587	108.6
167b-TS-2	-692.094695	127.6	-692.249692	121.5
167b-I-1	-692.077894	171.7	-692.232878	165.6
167b-I-2	-692.071367	188.8	-692.226462	182.5
<i>cis</i> - 41b	-692.144502	0	-692.293793	0
<i>trans</i> - 42b	-692.156741	-28.8	-692.321733	-73.4
<i>cis</i> - 42b	-692.154251	-25.6	-692.320142	-69.2
167b-TS-3	-692.085174	139.2	-692.250067	114.8
167b-TS-4	-692.086392	152.6	-692.24069	139.4
167b-I-3	-692.076842	177.6	-692.231876	162.6
167b-I-4	-692.071035	192.9	-692.226464	176.8

Die Energien für die Übergangszustände im Vergleich zu den entsprechenden Zwischenprodukten sind um mindestens $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ geringer. Die günstigsten Übergangszustände sind jeweils die zu den *trans*-Produkten führenden ($> 12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), auch sind die *trans*-Produkte energetisch um ca. $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als die *cis*-Produkte. Das ist auf das Substitutionsmuster an der Doppelbindung zurückzuführen, da die sterische Hinderung einer *cis*-Doppelbindung ungünstiger ist.

Um dem experimentell untersuchten System näher zu kommen, wurde für die folgenden Berechnungen das Dimethylphosphinit durch die Diphenylphosphinitgruppe ersetzt. Somit konnte ein auch experimentell untersuchtes System verfolgt werden.

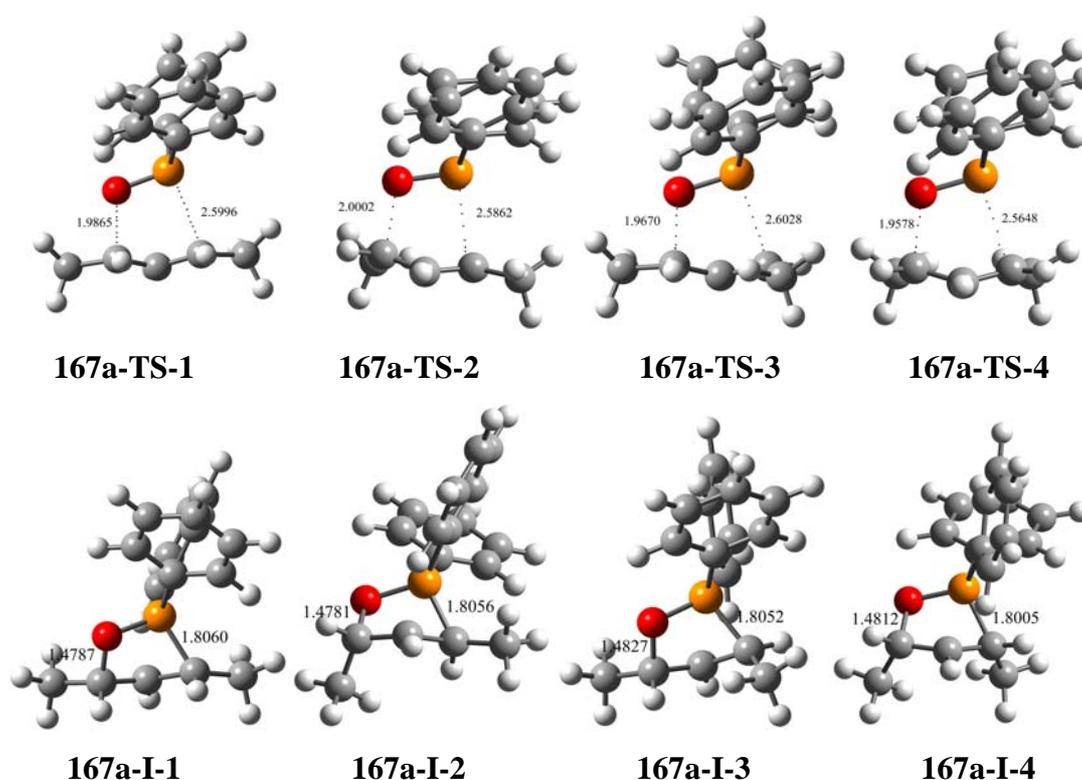


Abbildung 7.

Auch für dieses System konnten die zwei verschiedenen Reaktionspfade mit vergleichbaren Ergebnissen gefunden werden. Die Differenzen für die *cis*- und *trans*-Übergangszustände liegen auch bei ca. $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Partiaalladungen für die Übergangszustände fallen etwas höher aus, $-0.20e$ - $-0.32e$. Die Partiaalladungen für die Zwischenprodukte sind vergleichbar im Bereich von $0.09e$ - $0.34e$. Die Enthalpien werden in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14.

	\bar{H}_{383}^{VDZ} (a.u.)	Differenz (kJ·mol ⁻¹)	\bar{H}_{383}^{VTZ} (a.u.)	Differenz (kJ·mol ⁻¹)
<i>trans</i> - 41a	-1075.527891	0	-1075.77265	0
<i>trans</i> - 42a	-1075.534482	-17.3	-1075.793073	-53.6
<i>cis</i> - 42a	-1075.531274	-8.9	-1075.788915	-42.7
167a-TS-1	-1075.481966	120.6	-1075.731502	108.0
167a-TS-2	-1075.477239	133.0	-1075.726566	121.0
167a-I-1	-1075.461663	173.9	-1075.711257	161.2
167a-I-2	-1075.458224	182.9	-1075.708004	169.7
<i>cis</i> - 41a	-1075.522174	0	-1075.766838	0
<i>trans</i> - 42a	-1075.534482	-32.3	-1075.793073	-68.9
<i>cis</i> - 42a	-1075.531274	-23.9	-1075.788915	-58.0
167a-TS-3	-1075.477733	116.7	-1075.726855	105.0
167a-TS-4	-1075.468378	141.2	-1075.717190	130.4
167a-I-3	-1075.464344	151.8	-1075.714078	138.5
167a-I-4	-1075.458808	166.4	-1075.708867	152.2

Im folgenden werden die Einflüsse von einem Methyl-Substituenten an dem Kohlenstoff C3 untersucht. Wieder konnten die verschiedenen Reaktionspfade identifiziert werden.

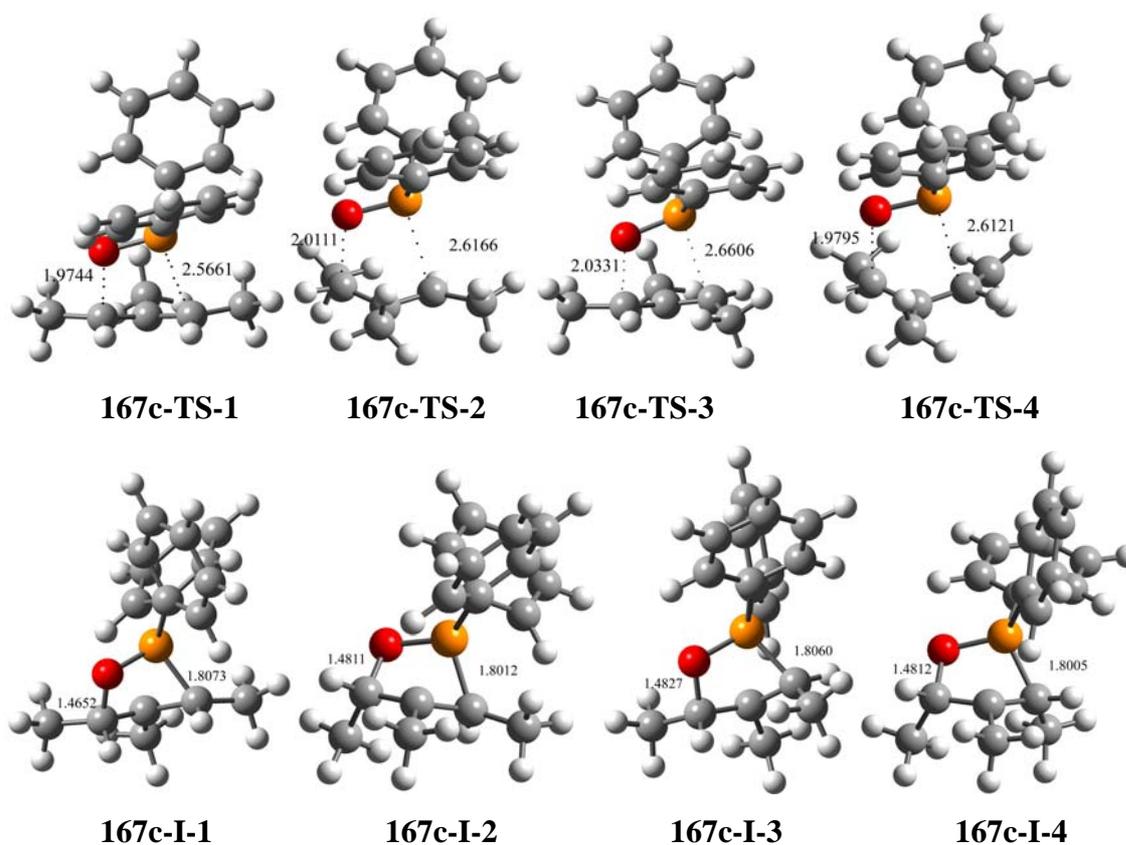


Abbildung 8.

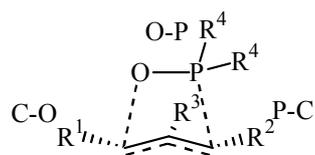
Die Differenzen in den Aktivierungsenergien für die *cis*- und *trans*-Übergangszustände fallen etwas geringer aus als für die anderen Systeme. Sie liegen bei ca. $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Auf die Bindungslängen, Diederwinkel und Partiaalladungen hat die Methylgruppe bei den Übergangszuständen keinen Einfluss. Bei den Zwischenprodukten weichen die Diederwinkel um 4° **167a-I-1** bis 7° **167a-I-4** ab. Diese thermodynamischen Daten sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15.

	\bar{H}_{383}^{VDZ} (a.u.)	Differenz (kJ·mol ⁻¹)	\bar{H}_{383}^{VTZ} (a.u.)	Differenz (kJ·mol ⁻¹)
<i>trans</i> - 41c	-1114.810103	0	-1115.068271	0
<i>trans</i> - 42c	-1114.818909	-23.1	-1115.089806	-56.5
<i>cis</i> - 42c	-1114.817045	-18.2	-1115.087090	-49.4
167c-TS-1	-1114.764201	120.5	-1115.026784	108.9
167c-TS-2	-1114.761165	128.5	-1115.023540	117.4
167c-I-1	-1114.745031	170.8	-1115.007560	159.4
167c-I-2	-1114.42043	178.7	-1115.005182	165.6
<i>cis</i> - 41c	-1114.800725	0	-1115.066774	0
<i>trans</i> - 42c	-1114.818909	-47.7	-1115.089806	-60.5
<i>cis</i> - 42c	-1114.817045	-42.8	-1115.087090	-53.3
167c-TS-3	-1114.761144	103.9	-1115.024047	112.2
167c-TS-4	-1114.758478	110.9	-1115.020623	121.2
167c-I-3	-1114.748541	137.0	-1115.011189	145.9
167c-I-4	-1114.744322	148.1	-1115.007292	156.2

In der Tabelle 16 sind für die Übergangszustände die interessanten Bindungslängen und der Diederwinkel der Kohlenstoffe C2, C3, C4 und des Wasserstoffatoms bzw. der Methylgruppe an C3 angegeben.

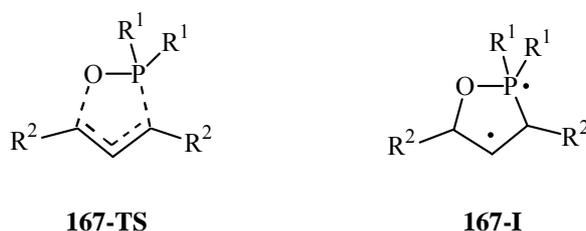
Tabelle 16.



	TS bzw.	167a-TS	167a-TS	167a-TS	167a-I	167a-I	167a-I
I							
C-O (Å)	1	1.9837	1.9865	1.9744	1.4822	1.4787	1.4652
	2	1.9950	2.0002	2.0111	1.4811	1.4781	1.4703
	3	1.9472	1.9670	2.0331	1.4830	1.4827	1.4755
	4	1.9358	1.9578	1.9795	1.4830	1.4812	1.4725
O-P (Å)	1	1.5730	1.5724	1.5740	1.6864	1.6873	1.7072
	2	1.5714	1.5708	1.5720	1.6858	1.6852	1.6914
	3	1.5760	1.5761	1.5709	1.6807	1.6727	1.6715
	4	1.5775	1.5754	1.5737	1.6731	1.6685	1.6703
P-C (Å)	1	2.5851	2.5996	2.5661	1.8026	1.8060	1.8073
	2	2.5635	2.5862	2.6166	1.8012	1.8056	1.8042
	3	2.5618	2.6028	2.6606	1.8007	1.8052	1.8013
	4	2.5198	2.5648	2.6121	1.7958	1.8005	1.7994
D (°)	1	24.5	23.4	23.6	25.9	27.8	31.5
	2	27.2	26.0	23.5	24.3	27.1	31.4
	3	28.1	26.3	22.1	24.3	26.0	33.1
	4	33.5	31.5	27.7	20.7	21.9	29.2
q (P(O)R ₂) Mulliken (e)	1	-0.1733	-0.2349	-0.2446	0.1071	0.1106	0.0656
	2	-0.1845	-0.2257	-0.2595	0.0997	0.1046	0.0785
	3	-0.1582	-0.2331	-0.2571	0.1126	0.1067	0.0959
	4	-0.1351	-0.2319	-0.2345	0.1105	0.0872	0.0973
q (P(O)R ₂) NPA (e)	1	-0.1724	-0.2274	-0.2380	0.3432	0.3235	0.2784
	2	-0.1821	-0.2106	-0.2480	0.3566	0.3283	0.3151
	3	-0.1648	-0.2267	-0.2582	0.3538	0.3101	0.3405
	4	-0.1368	-0.1980	-0.2326	0.3811	0.34225	0.3328

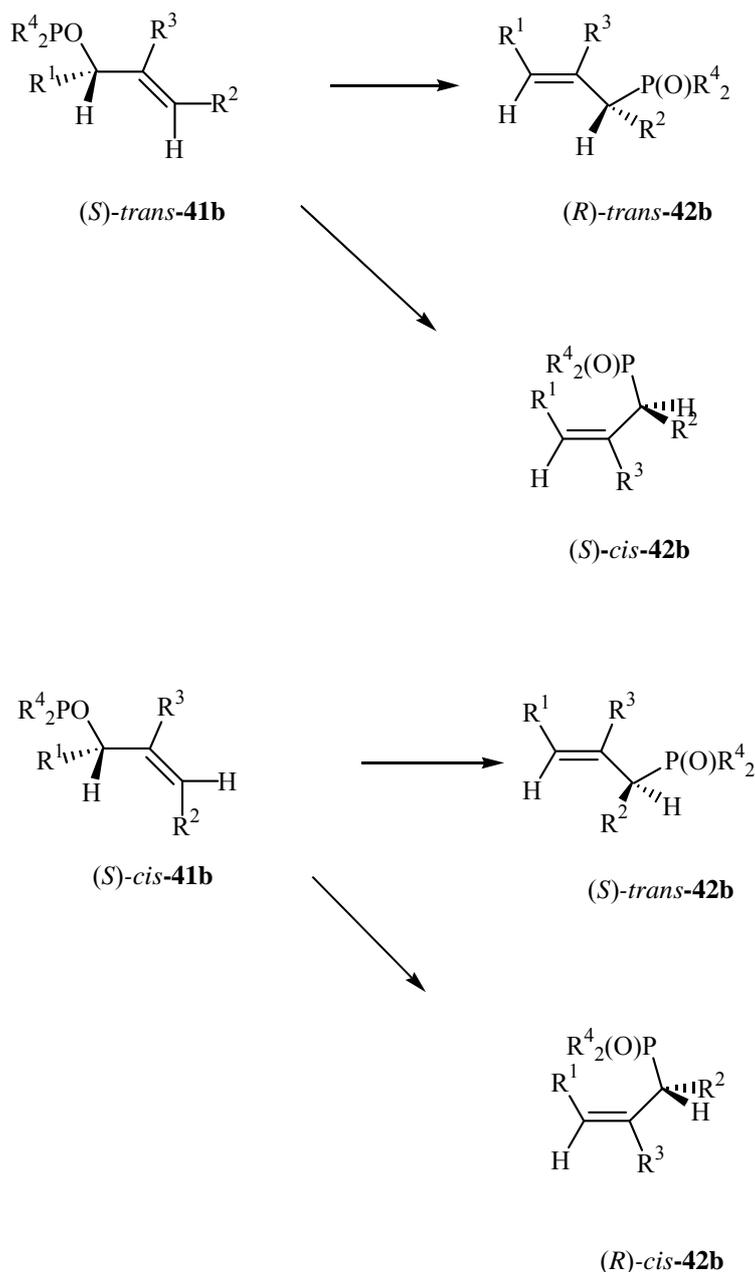
Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion sehr stark bevozugt die *trans*-Produkte bildet, und dass diese Reaktion unter Transfer der Stereochemie abläuft. Um diese Ergebnisse zu erklären wurden die vier möglichen Übergangszustände gesucht und es wurden zwei potentielle Reaktionspfade gefunden. Der eine Mechanismus verläuft über einen π -facialen Übergangszustand **167a-TS**, der die absolute Stereochemie erklären kann.



Schema 58.

Der andere Reaktionspfad zeigt ein fünfgliedriges Zwischenprodukt **167-I**, so dass auch hier die Stereochemie im Produkt festgelegt ist. Die Zwischenprodukte, lassen sich am einfachsten als biradikalische Strukturen beschreiben. Diese 8 Strukturen wurden für alle betrachteten Reaktionen gefunden, somit muss davon ausgegangen werden, dass es sich dabei nicht um Fehler in der Berechnung handelt.



Schema 59.

Eine Racemisierung während der Umlagerung findet nicht statt, also kann ein dritter Reaktionspfad, der von einem schrittweisen Mechanismus ausgeht, erst Bindungsbruch und anschließender Bindungsbildung, ausgeschlossen werden. Dieser Reaktionspfad könnte den Transfer der Stereochemie nicht erklären.

Beim Vergleich der Bindungslängen und Winkel der Übergangszustände zeigt sich, dass die Substituenten am Phosphor keinen Einfluss auf die Strukturen haben. Die Werte unterscheiden sich nur minimal. Auch die zusätzliche Methylgruppe an C3 hat keinen signifikanten Einfluss auf die Strukturen. Die Partiaalladungen des $P(O)R_2$ -Fragmentes in den Übergangszuständen ist leicht negativ

Die Zwischenprodukte zeigen in den Bindungslängen keine signifikanten Unterschiede, in den Bindungswinkeln sind aber größere Abweichungen zu beobachten, was auf das gespannte Ringsystem zurückzuführen ist.

Die Zwischenprodukte **167-I** liegen in ihren Energien immer um ca. 40 – 50 kJ·mol⁻¹ über den Aktivierungsenergien der Übergangszustände **167-TS**. Daher ist auch der Reaktionspfad über die Zwischenprodukte unwahrscheinlich.

Sowohl die Übergangszustände, die zu den *trans*-Produkten führen, als auch die *trans*-Produkte selber sind energetisch immer günstiger als für die *cis*-Verbindungen. Es treten Energieunterschiede von 3.3 kJ·mol⁻¹ bis zu 25 kJ·mol⁻¹ auf, die zu verschiedenen Produktverteilungen führen können. Die zu erwartenden Produktverteilungen, bei thermodynamischer Kontrolle wie auch bei kinetischer Kontrolle, wurden in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17.

	thermodynamische Kontrolle		kinetische Kontrolle			
	<i>trans:cis</i> $\Delta\Delta H_p^{VDZ}$	<i>trans:cis</i> $\Delta\Delta H_p^{VTZ}$	<i>trans:cis</i> $\Delta\Delta H_{TS}^{VDZ}$	<i>trans:cis</i> $\Delta\Delta H_{TS}^{VTZ}$	<i>trans:cis</i> $\Delta\Delta H_I^{VDZ}$	<i>trans:cis</i> $\Delta\Delta H_I^{VTZ}$
41a ^{<i>trans</i>-GS}			98 : 2	98.5 : 1.5	94 : 6	93 : 7
41a ^{<i>cis</i>-GS}	93 : 7	97 : 3	> 99 : 1	> 99 : 1	99 : 1	98.5 : 1.5
41b ^{<i>trans</i>-GS}			97.5 : 2.5	98 : 2	> 99 : 1	> 99 : 1
41b ^{<i>cis</i>-GS}	65 : 35	63 : 37	98.5 : 1.5	> 99 : 1	> 99 : 1	99 : 1
41c ^{<i>trans</i>-GS}			92 : 8	93 : 7	92 : 8	86 : 14
41c ^{<i>cis</i>-GS}	79 : 21	90 : 10	89 : 11	94 : 6	97 : 3	96 : 4

Die Produktverteilung für die thermodynamische Kontrolle und die kinetische Kontrolle der Phosphinit-Phosphinoxid Umlagerung und der Vergleich mit experimentellen Produktverteilungen zeigen, dass die Reaktion kinetisch kontrolliert ist. Die Produktverteilung bei der thermodynamischen Kontrolle weicht zu stark von den experimentellen Werten ab. Dagegen stimmen die Produktverteilungen der kinetischen Kontrolle gut mit den Experimenten überein. Selbst die Produktverteilungen über den Reaktionspfad der Zwischenprodukte führt zu recht guten Übereinstimmungen mit den Experimenten. Die Ergebnisse für die kinetisch kontrollierte Reaktion ist auf allen Niveaus vergleichbar mit den

Ergebnissen auf der höchsten Ebene (B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d)) und den experimentellen Ergebnissen.

So sollte es möglich sein, diese Reaktion mit *cis*-Doppelbindungen im Edukt durchzuführen und die *trans*-Doppelbindungen im Produkt zu erhalten. Diese Reaktion sollte sehr begünstigt sein, da die Energiedifferenzen zwischen den Übergangszuständen $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen, was einem Verhältnis von 2560 : 1 entspricht. Auch sollten Gemische von *cis*- und *trans*-Edukten selektiv das *trans*-Produkt bilden. Das würde jedoch unter Verlust der stereochemischen Information einhergehen, so dass je nach *cis/trans*-Verhältnis im Edukt ein entsprechendes Enantiomerenverhältnis zu erwarten ist.

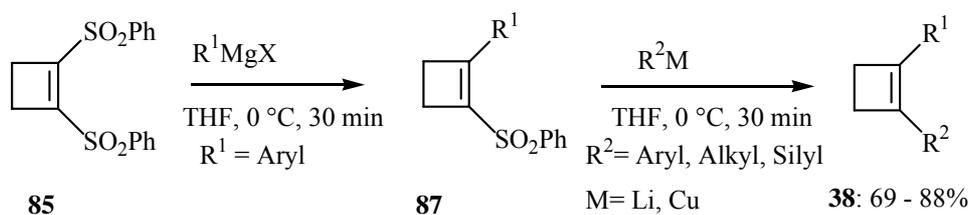
Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuen elektrophilen Borancyclobutyl Umlagerung in einer Hydroborierungs-Umlagerungs-Sequenz. Es sollte die Diastereoselektivität optimiert und die Anwendungsbreite dieser Reaktion getestet werden. Weiterhin sollten die Produkte **39** als Hydroborierungsreagenzien getestet werden.

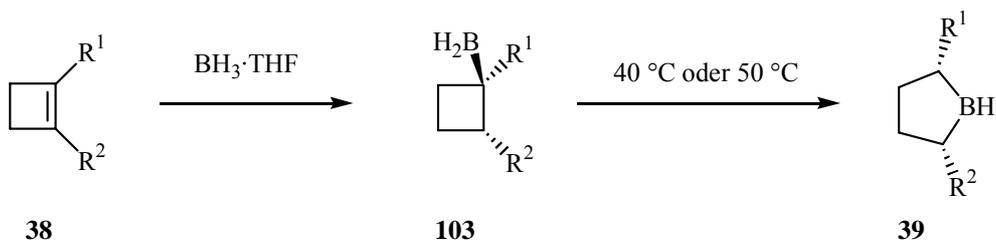
In einem zweiten Teil sollte der Reaktionsmechanismus einer neuartigen Phosphinit-Phosphinoxid-Umlagerung mit quantenmechanischen Rechnungen aufgeklärt werden. Es sollen auf dieser Basis Vorhersagen getroffen werden über den Einfluß von Substituenten oder die Konfiguration der Doppelbindung im Edukt.

A) Diastereoselektive Hydroborierungs-Umlagerungs-Sequenz von Cyclobutenen

Ausgehend von dem 1,2-Diphenylsulfonylcyclobuten wurde ein neuer Reaktionsweg gefunden, 1,2-disubstituierte Cyclobutene mit unterschiedlichen Resten zu synthetisieren. Bei der Reaktion von dem Disulfon mit einem Grignardreagenz kann selektiv nur eine Sulfongruppe in hoher Ausbeute (72 – 95 %) in einer Additions-Eliminierungs Reaktion substituiert werden. Wenn die eingeführte Gruppe eine Arylgruppe ist, kann in einem zweiten Schritt, durch Reaktion mit einer Lithiumverbindung oder einem Cuprat, die zweite Sulfongruppe ersetzt werden. Mit dieser Reaktion kann eine Vielzahl von verschiedenen, auch funktionalisierten 1,2-disubstituierten Cyclobutenen in guten Ausbeuten dargestellt werden.

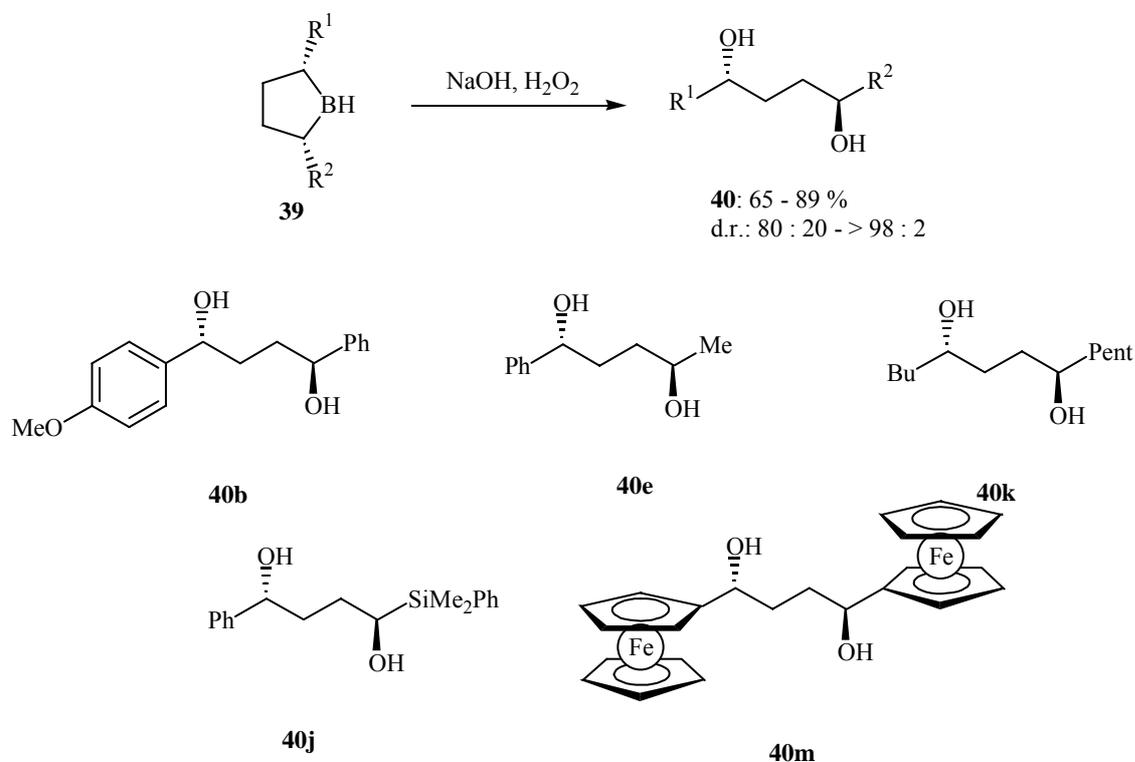


Diese Cyclobutene können nach Hydroborierung mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (1.1 Äquiv), bei milden Reaktionsbedingungen eine elektrophile Umlagerung durchführen, die selektiv zu *cis*-2,5-disubstituierten Borolanen führt. Die Selektivität kann nach oxidativer Aufarbeitung zu neuen *anti*-1,4-Diolen bestimmt werden.



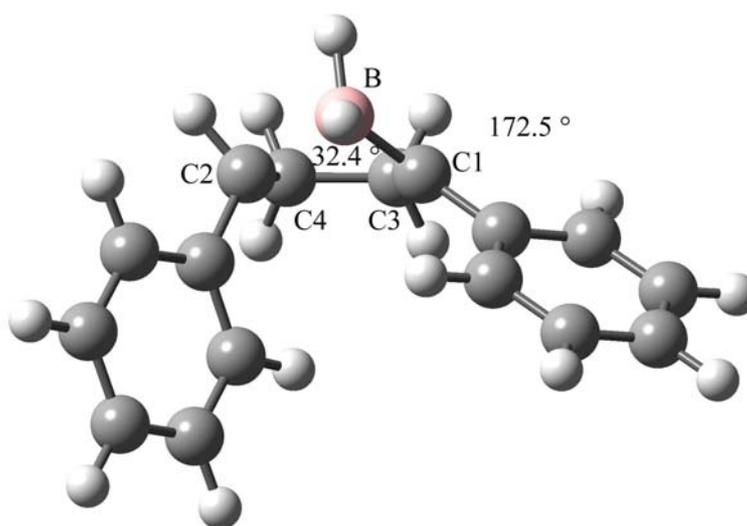
Diese Umlagerung zeigt eine sehr hohe Anwendungsbreite, da alle 1,2-substituierten Cyclobutene diese Umlagerung durchlaufen. Die Diastereoselektivität dieser neuartigen Umlagerung liegt bei den meisten Substraten bei $> 98 : 2$. Die Selektivität jedoch kann in wenigen Beispielen durch starke sterische Faktoren gestört werden kann. So zeigen sekundäre (**38g** und **38h**) und tertiäre Substituenten (**38i**) bis zu maximal 20 % Epimerisierung an den Stereozentren. Die größere Bindungslänge einer Kohlenstoff-Silicium Bindung führt wieder dazu, dass die Reaktion wieder diastereoselektiv mit Selektivitäten von $> 98 : 2$ abläuft.

Die *cis*-Borolane können auch nach einer oxidativen Aufarbeitung in die entsprechenden *anti*-1,4-Diole überführt werden, dies ist eine Klasse an Verbindungen die mit dieser Methode hoch selektiv dargestellt werden kann.



Durch quantenchemische Rechnungen mit der Oniom($\text{B3LYP/G-311++G}^{**}:\text{MNDO}$) Methode lässt sich auch die hohe Selektivität dieser Umlagerung erklären. Wir haben gefunden, dass der wahrscheinlichste Mechanismus über einen zwitterionischen Übergangszustand $\text{R}_3\text{C-BH}_2^-$

$-C^+R_2$ verläuft. Auf Grund der annähernd planaren Geometrie der Substituenten an C1 und der Richtung der sich ausbildenden Kohlenstoff-Bor (C2-B)-Bindung kann die 1,2-Hydridverschiebung nur von einer Oberseite auftreten und führt so zu der gefundenen Stereochemie. Nur bei sehr sterisch anspruchsvollen Substituenten, wie z. B. *tert*-Butyl kann Epimerisierung auftreten, da sich die Reste an C1 und C2 zu stark abstossen.

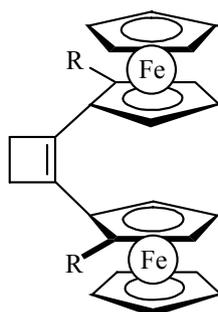


103a-TS-2

Die intermediären Borolane lassen sich als regioselektive Hydroborierungsreagenzien einsetzen. Sie bringen in vielen Fällen vergleichbare Ergebnisse wie das 9-BBN-H. Im Falle der Hydroborierung des 1-Phenyl-1-propin sogar bessere Selektivitäten. Die Borolane sollten auch als diastereoselektive Reduktionsreagenzien einsetzbar sein.

Der Einfluß der *sec*-Butylgruppe in Verbindung **38h** als Substituent ist sehr vielversprechend, denn schon das Hydroborierungsprodukt zeigt eine Diastereoselektivität von 71:29. Wenn diese Selektivität der Hydroborierung noch gesteigert werden kann, sollte es möglich sein, eine substratkontrollierte diastereoselektive Hydroborierung durchzuführen. Wenn die Substituenten in enantiomerenreiner Form vorliegen, sollte es möglich sein, die Hydroborierung enantioselectiv und die Umlagerung diastereoselektiv durchzuführen, um zu einem enantiomerenreinen *cis*-2,5-Borolan zu gelangen.

Leicht zugängliche, chirale Moleküle bilden die Klasse der Ferrocenderivate. Da das Diferrocenylicyclobuten schon gezeigt hat, dass die Umlagerung mit einer Selektivität von $> 98 : 2$ verläuft, wäre es von Interesse, ein chirales Diferrocenylderivat vom Typ **38o** zu untersuchen.

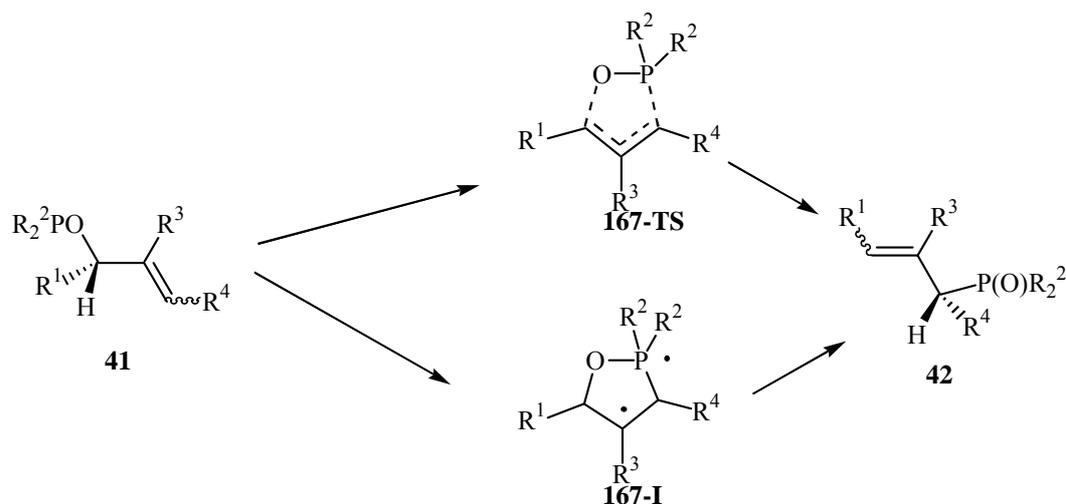


38o

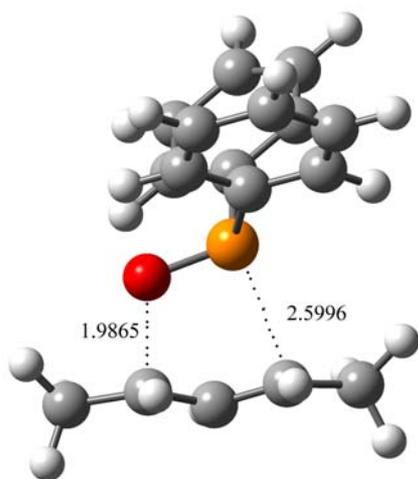
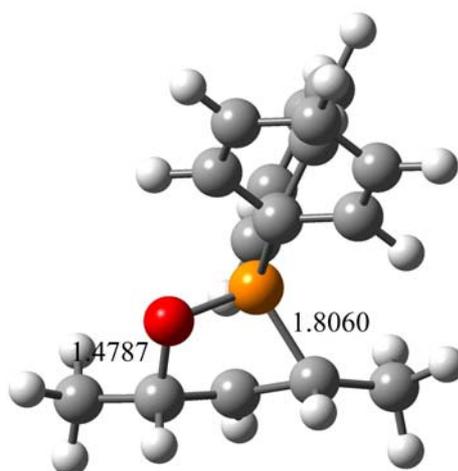
Je nach Wahl des Restes am Ferrocen kann die Hydroborierung selektiv verlaufen und auch die diastereoselektive Umlagerung hat ein großes Potenzial, nur zu einem Enantiomer zu führen. Die Borolane wären auch hier wieder potenziell interessante asymmetrische Hydroborierungsreagenzien oder asymmetrische Reduktionsmittel für Ketone.

B) Mechanistische Betrachtungen zur stereoselektiven Phosphinit-Phosphinoxid Umlagerung

Auf der Basis von experimentellen Ergebnissen von *Liron* sollte versucht werden, sowohl die Stereoselektivität als auch die *cis-/trans*-Selektivität einer in offenkettigen Systemen neuartigen, hoch selektiven Phosphinit-Phosphinoxid Umlagerung zu klären. Dazu wurden die Übergangszustände dieser Reaktion mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen auf B3LYP/6-31G(d) Niveau gesucht und stationäre-Punkt-Rechnungen auf B3LYP/cc-pVDZ//B3LYP/6-31G(d)- bzw. B3LYP/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d) Niveau durchgeführt. Es wurden zwei unterschiedlich mögliche Reaktionspfade gefunden, wobei ein Pfad über einen fünfgliedrigen Übergangszustand führt, der andere Pfad verläuft über einen Fünfring als Zwischenprodukt.



Es konnte mit den Rechnungen gezeigt werden, dass die Übergangszustände vom Typ **167-TS** energetisch um mehr als $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger sind als die Zwischenprodukte **167-I**.

**167a-TS1****167a-I-1**

Dies führt zu der Annahme, dass die Übergangszustände den wahrscheinlicheren Reaktionspfad beschreiben. Über die Übergangszustände lässt sich auch einfach die Selektivität der Reaktion erklären, sowohl die *cis*-/*trans*-Selektivität, wie auch der Transfer der absoluten Stereochemie. Es konnte gezeigt werden, dass die zu den *trans*-Produkten führenden Übergangszustände immer so viel günstiger sind, dass es zur Ausbildung von *cis*-/*trans*-Verhältnissen von $< 10 : > 90$ kommt. Diese Selektivitäten konnten durch experimentelle Resultate bestätigt werden.

Experimenteller Teil

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Sämtliche Reaktionen mit hydrolyse- oder luftempfindlichen Reagenzien wurden in Glasapparaturen, die zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizt wurden, in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die zum Transfer der Reagenzien und Lösungsmittel benötigten Spritzen und Kanülen wurden vor ihrem Gebrauch mehrmals mit Argon gespült.

Lösungsmittel

Die für die Reaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardverfahren getrocknet und unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) aufbewahrt:

Chloroform wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend von Calciumhydrid abdestilliert.

Dichlormethan wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend von Calciumhydrid abdestilliert.

Diethylether wurde zuerst über Calciumchlorid, dann über Natrium vorgetrocknet und anschließend über Natrium/Benzophenon unter Rückfluss gekocht und destilliert.

Dimethylsulfoxid wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend von Calciumhydrid abdestilliert.

Tetrahydrofuran wurde zuerst über Calciumchlorid, dann über Natrium vorgetrocknet, am Rotationsverdampfer destilliert und anschließend über Natrium/Benzophenon unter Rückfluss gekocht und destilliert.

Laufmittel für säulenchromatographische Trennungen (Dichlormethan, Diethylether, Ethylacetat, Pentan) wurden vor Gebrauch am Rotationsverdampfer destilliert.

Vakuum

Für die verwendeten Vakuumpumpen wurden folgende nicht korrigierte Werte gemessen:

Membranpumpenvakuum (MPV): 11 mbar. *Ölpumpenvakuum* (ÖPV): 0.1 mbar.

Gehaltsbestimmung metallorganischer Reagenzien

Der Gehalt von lithium- und magnesiumorganischen Lösungen wurde nach der Methode von *Paquette*¹¹³ durch Titration bestimmt. Der Gehalt von Zinkverbindungen wurde durch Iodolyse¹¹⁴ bestimmt.

Reagenzien

Handelsübliche Chemikalien wurden bei einer Reinheit > 97 % ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Boran·THF-Komplex wurde als 1.0 M Lösung in THF der Firma Acros eingesetzt.

n-Butyllithium wurde als 1.6 M Lösung in Hexan der Firma Chemetall eingesetzt.

s-Butyllithium wurde als 1.3 M Lösung in Diethylether der Firma Chemetall eingesetzt.

t-Butyllithium wurde als 1.6 M Lösung in Pentan der Firma Chemetall eingesetzt.

Diisopropylamin wurde 12 h über Calciumhydrid gerührt und anschließend bei Normaldruck destilliert.

Ethyllithium wurde als 1.1 M Lösung in Dibutylether der Firma Chemetall eingesetzt.

Ethylmagnesiumbromid wurde als 2.0 M Lösung in Diethylether der Firma Strem eingesetzt.

Methyllithium wurde als 1.6 M Lösung in Diethylether der Firma Chemetall eingesetzt.

Phenyllithium wurde als 1.9 M Lösung in Toluol der Firma Chemetall eingesetzt.

Phenylmagnesiumchlorid wurde als 1.7 M Lösung in THF der Firma Chemetall eingesetzt.

113 H. S. Lin, L. A. Paquette, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 2503.

Triethylamin wurde über Kaliumhydroxid unter Normaldruck destilliert.

Tetramethylethyldiamin wurde vor dem Gebrauch frisch destilliert.

Chromatographie

Chromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel 60 (Korngröße 0.063 - 0.200 mm) der Firma Merck durchgeführt. Die dabei verwendeten Kieselgelmengen und Säulendurchmesser richteten sich nach den von *Still*¹¹⁵ ausgearbeiteten Parametern.

Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F-254 der Firma Merck verwendet. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte mit Molybdophosphorsäure/Cersulfat (2.5 g Molybdophosphorsäure, 2 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ und 6 mL konz. Schwefelsäure in 100 mL Wasser) oder mit Kaliumpermanganat (2.5 g Kaliumpermanganat, 16 g Kaliumcarbonat und 0.25 g Kaliumhydroxid in 250 mL Wasser) und anschließender Erwärmung mit einem Heißluftgebläse.

Analytik

Für literaturbekannte Substanzen (gekennzeichnet durch die entsprechende Fußnote) wurden die analytischen Daten mit den in der Literatur beschriebenen verglichen.

Elementaranalyse

Die Verbrennungsanalysen wurden an einem CHN-Rapid-Elementaranalysator der Fa. Heraeus in der Routine-Analytikabteilung des Departments Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

114 F. Langer, *Dissertation*, Marburg **1996**.

115 W. C. Still, M. Khan, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.

Gaschromatographie

Für die analytische Gaschromatographie (GC) standen Gaschromatographen 5890 Series 2, 6850 und 6890 der Fa. Hewlett & Packard zur Verfügung.

Säule A: Methylphenylpolysiloxan-Säule HP 5 (5 %Phenyl) der Fa. Hewlett & Packard (5 m x 250 μm x 0.25 μm). Säulenvordruck: 25 PSI. Stickstofffluss: 1.3 mL / min.

Säule B: Methylphenylpolysiloxan-Säule Ultra 2 (5 %Phenyl) der Fa. Hewlett & Packard (12 m x 200 μm x 0.33 μm). Säulenvordruck: 12 PSI.

Zur Detektion der getrennten Verbindungen kamen Flammenionisationsdetektoren (FID's) zum Einsatz.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Nicolet 510 FT-IR Spektrometer bzw. an einem Perkin-Elmer 281 IR-Spektrometer aufgenommen. Flüssige Proben wurden als Film zwischen zwei Natriumchlorid-Platten, feste Proben als Kaliumbromid-Pressling vermessen. Die Absorption wurde in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Der Aufnahmebereich erstreckte sich von 400 - 4000 cm^{-1} .

Folgende Abkürzungen wurden zur Charakterisierung der Banden benutzt: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel) und w (schwach).

Kernresonanzspektroskopie

Kernresonanzspektren wurden an den Geräten Bruker AC300, Varian XL 300 und JEOL eclipse-270 aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm bezogen auf Tetramethylsilan gegen den Restprotonengehalt des verwendeten Lösungsmittels bzw. deren Kohlenstoffatome angegeben ($^1\text{H-NMR}$: $\text{CDCl}_3 = 7.24$ ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: $\text{CDCl}_3 = 77.0$ ppm).

Zur Charakterisierung der beobachteten Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multipllett) und br für die Kennzeichnung breiter Signalformen.

Bei überlagernden Signalen im ^{13}C -Spektrum ist dies nicht explizit erwähnt. *OH*- und *NH*-Protonen sind nur dann erwähnt, wenn sie klar identifiziert wurden.

Massenspektrometrie

Für die massenselektiven Messungen (MS) wurde ein Varian MAT CH 7A (Elektronenstoßionisation (EI), 70 eV) und ein Varian MAT 711 für hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) verwendet. Weiterhin wurde für die Kopplung von Gaschromatographie und massenspektroskopischer Detektion eine GC/MS Kombination der Fa. Hewlett & Packard vom Typ HP 6890 / MSD 5973 eingesetzt.

Säule: (15 m x 250 μm x 0.25 μm). Säulenvordruck: 7 PSI. Heliumfluss: 1.0 mL / min.

Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden an einem B 450 der Fa. Büchi gemessen. Die angegebenen Temperaturen sind nicht korrigiert.

Verzeichnis der Allgemeinen Arbeitsvorschriften (AAV)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Halogen-Magnesiumaustausch (AAV 1)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wurde das Arylhalogenid in THF gelöst und auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es wurde eine Lösung von *iso*-Propylmagnesiumchlorid (0.95 Äquiv.) zugetropft und anschließend solange gerührt, bis kein weiterer Austausch mehr festgestellt werden konnte (GC-Kontrolle). Das so erhaltene Grignard-Reagenz konnte dann in weiteren Reaktionen eingesetzt werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1-Aryl- oder 1-Alkyl-2-phenylsulfonylcyclobuten (AAV 2)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wurde das Disulfon in THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde das Grignard-Reagenz (1.2 Äquiv) zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 30 min bei 0 °C gerührt und schließlich mit ges. NH₄Cl-Lsg. gequenchet. Es wurde mit Ether extrahiert und die organischen Phasen wurden mit Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und das Produkt wurde aus Ether umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Darstellung von 1,2-disubstituierten 1-Cyclobutenen (AAV 3)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkkolben wurde das Sulfon in THF gelöst und auf 0 °C bzw. – 78 °C gekühlt. Anschließend wurde das Organometall-Reagenz (1.2 – 2.0 Äquiv) zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 30 min bzw 3 h bei der angegebenen Temperatur gerührt und schließlich mit ges. NH₄Cl-Lsg. gequenchet. Es wurde mit Ether extrahiert, die organischen Phasen wurden mit Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und das Produkt wurde flashchromatographisch (Pentan) gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1,2-disubstituierten 1-Cyclobutenen durch die McMurry-Reaktion (AAV 4)

In einem ausgeheizten, mit einem Rückflusskühler ausgestatteten und mit Argon befüllten Zweihalskolben wurde Titan(IV)chlorid (4 Äquiv) in THF bei – 20 °C gelöst und mit Zink (8 Äquiv) versetzt. Das Gemisch wurde für 15 min gerührt und anschließend mit Pyridin (12 Äquiv) und dem Diketon versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluss erhitzt bis GC-Kontrolle das Verschwinden des Diketons und die Bildung des Produktes anzeigt. Die Reaktion wurde auf RT abgekühlt und mit ges. NaHCO₃-Lsg. gequenchet. Danach wurde über Kieselgur filtriert und mit Ether nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und das Produkt flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroborierung von Cyclobutenen (AAV 5)

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wurde das Cyclobuten in THF gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und Boran-THF-Komplex (1M) wurde langsam tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 10 min auf RT gebracht und für 30 min gerührt. Die Reaktion wurde in einem vorgeheizten Ölbad gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise erst mit NaOH- (2M) und dann mit H₂O₂-Lösung gequenchet. Es wurde mehrfach mit Et₂O extrahiert, die organischen Phasen mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch über Kieselgel gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Swern-Oxidation der Dirole (AAV6)

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wurde eine Lösung von Oxalylchlorid (0.3 mL, 3 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) gelöst. Bei - 60 °C wurde Me₂SO (0.9 mL, 6 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 min gerührt und anschließend das Diol (1.5 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) zugetroft. Nach 15 min wurde Triethylamin (3 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und mit H₂O (10 mL) gequenchet. Es wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 x 20 mL) und die organischen Phasen wurden mit Wasser und ges. NaCl-Lsg.. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde Säulenchromatographisch gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reduktion von Diketonen mit Lithiumaluminiumhydrid (AAV 7)

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wurde das Diketon (1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Anschliessend wurde mit NH₄CL-Lsg.. (5 mL) gequenchet. Die Ehterphase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit 3 x 10 mL Ether extrahiert, die vereinten Etherphasen wurden mit Wasser (10 mL) und ges. NaCl-Lsg.. (10 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und der Ether wurde entfernt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroborierung von Alkenen und Alkinen mit Borolanen (AAV 8)

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wurde das Alken bzw. Alkin in Ether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Das Borolan (1.2 Äquiv, 1 M in THF) wurde langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die entsprechende Temperatur gebracht und bis zur Beendigung der Reaktion (GC-Kontrolle) gerührt. Anschließend wurde wieder auf 0 °C gekühlt und es wurden langsam NaOH-Lösung (6 mL, 2 M in Wasser) und H₂O₂-Lsg. (6 mL, 30 %ig in Wasser) zugegeben. Es wurde mit Ether extrahiert, die organischen Phasen mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde Flashchromatographisch gereinigt.

Darstellung der benötigten Reagenzien

Darstellung von *iso*-Propylmagnesiumchlorid

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter und Thermometer, wurde Magnesium (3.65 g, 150 mmol) mit einer kleinen Menge THF bedeckt. Isopropylchlorid wurde langsam unter Wasserbadkühlung hinzugegeben, so dass die Innentemperatur 30 °C nicht überstieg. Nach der Addition wurde für weitere 10 h bei RT gerührt. Überschüssiges Magnesium wurde durch Filtration unter Argon entfernt. Die Gehaltsbestimmung wurde durch Titration nach Paquette durchgeführt.

Darstellung von *para*-Anisolmagnesiumchlorid

Gemäß AAV1 wurde *para*-Iodanisol (5.85 g, 25 mmol) in THF (15 mL) gelöst. Das Gemisch wurde auf – 40 °C gekühlt und tropfenweise mit Isopropylmagnesiumchlorid (33 mL, 0.7 M in THF, 23 mmol) versetzt. Nach der Addition wurde für 1 h gerührt und anschließend wurde die Reaktion auf Raumtemperatur gebracht. Die Gehaltsbestimmung wurde durch Titration nach Paquette durchgeführt.

Darstellung von *para*-(Trifluormethyl)-phenylmagnesiumchlorid

Gemäß AAV 1 wurde *para*-Iod-trifluormethylbenzol (6.80 g, 25 mmol) in THF (15 mL) gelöst. Das Gemisch wurde auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit Isopropylmagnesiumchlorid (33 mL, 0.7 M in THF, 23 mmol) versetzt. Nach der Addition wurde für 1 h gerührt und anschliessend wurde die Reaktion auf Raumtemperatur gebracht. Die Gehaltsbestimmung wurde durch Titration nach Paquette durchgeführt.

Darstellung von *para*-Cyanophenyllithium

Gemäß AAV 1 wurde *para*-Iodbenzonnitril (5.73 g, 25 mmol) in THF (15 mL) gelöst. Das Gemisch wurde auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit Isopropylmagnesiumchlorid (33 mL, 0.7 M in THF, 23 mmol) versetzt. Nach der Addition wurde für 1 h gerührt und direkt in der Reaktion eingesetzt. Die Gehaltsbestimmung wurde durch Titration nach Paquette durchgeführt.

Darstellung von Diisopropylzink

Aus 2-Brompropan (39.4 g, 320 mmol, 1 Äquiv.) und Mg-Spänen (8.5 g, 350 mmol, 1.1 Äquiv.) wurde eine 1.3 M Lösung von *i*-PrMgBr in Et₂O dargestellt. Diese wurde in einen 500 mL Zweihalskolben überkanüliert. Unter Eiskühlung wurde nun eine Lösung von ZnBr₂ (1 M in Et₂O, 160 mL, 160 mmol, 0.5 Äquiv.) vorsichtig zugegeben. Das entstehende zweiphasige Gemisch wurde für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde nun im MPV abdestilliert. Das *i*-Pr₂Zn und restlicher Et₂O wurden über eine kurze, nicht gekühlte Destillationsbrücke im ÖPV in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkgefäß destilliert. Hierbei wurde die zu destillierende Reaktionsmischung langsam auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach beendeter Destillation wurde die erhaltene Lösung des *i*-Pr₂Zn solange im MPV eingeeengt, bis sich durch Titration mit I₂ eine Konzentration von ca. 5 M ergab. Die erhaltene Lösung wurde unter Schutzgas und Lichtausschluss bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Darstellung von Diethylboran

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wurden Boran-Dimethylsulfid-Komplex (ca. 10 M, 0.801 g/mL, 4.7 mL, 50 mmol) und Triethylboran (ca. 7 M, 0.677 g/mL,

14.5 mL, 100 mmol, 2 Äquiv) gemischt und im Kühlschrank stehend aufbewahrt. Zur notwendigen Gleichgewichtseinstellung wurde die Lösung mindestens 3 d stehen gelassen.

Darstellung einer 1 M Lösung von CuCN·2LiCl in THF

In einem 25 mL Schlenkkolben mit Rührkern und Septum wurden CuCN (0.896 g, 10.00 mmol, 1 Äquiv.) und LiCl (0.848 g, 20.00 mmol, 2 Äquiv.) für 4 h bei 120 °C am ÖPV getrocknet. Danach wurden die Salze auf RT abgekühlt und der Kolben mit Argon geflutet. Nach Zugabe von THF (10 mL) wurde bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt (ca. 30 min).

Darstellung einer 0.75 M Lösung von Me₂PhSiLi in THF

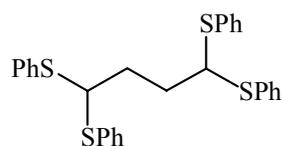
In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Zeihalskolben, wurde Lithiumgranulat (350 mg, 50 mmol) mit 25 mL THF gemischt. Bei – 78 °C wurde langsam PhMe₂SiCl (4.25 g, 25 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h gerührt. Das Reagenz kann bei –30 °C und Lichtausschluss gelagert werden. Die Gehaltsbestimmung wurde durch Titration nach Paquette durchgeführt.

Experimente

Experimente zu Darstellung von *anti*-1,4-Diolen

Darstellung der Edukte

1,1,4,4-Tetrathiophenylbutan (79)



In einem Dreihalskolben mit Gaseinlass und aufgesetztem Rückflusskühler wurde 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran **78** (13.2 g, 0.1 mol) in Thiophenol (400 mL) gelöst. Es wurde

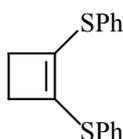
trockenes HCl-Gas über einen Zeitraum von 6 h eingeleitet, in dieser Zeit fiel ein farbloser Feststoff aus der Lösung aus. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig mit NaOH-Lsg. (400 mL, 10 M) versetzt, dabei fiel weiterer farbloser Feststoff aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und mehrmals mit kaltem EtOH gewaschen und anschließend im ÖPV getrocknet. Man erhielt das Produkt **79** als farblosen Feststoff (48.0 g, 98 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.41 – 7.36 (m, 8H), 7.30 – 7.25 (m, 12H), 4.34 – 4.30 (m, 2H), 2.16 – 2.14 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 133.9, 132.9, 128.9, 127.8, 57.9, 33.0.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

1,2-Thiophenylcyclobuten (**80**)



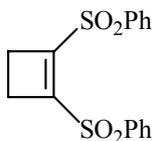
In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wurde das 1,1,4,4-Tetrathiophenylbutan **79** (9.8 g, 20 mmol) in Ether (200 mL) und *N,N'*-Tetramethylethyldiamin (20 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Es wurde *sec*-Butyllithium (46 mL, 1.3 M in Ether, 60 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 45 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf 0 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von NaOH-Lsg. (100 mL, 2 M) beendet. Es wurde mit Ether (3 x 100 mL) extrahiert und die organischen Phasen mit Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und das Rohprodukt wurde flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **80** wurde als farbloses Öl (3.5 g, 65 %) isoliert.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.22 – 7.18 (m, 10H), 2.55 (s, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 135.3, 132.4, 131.0, 126.8, 31.4.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 270 (M⁺, 90), 237 (37), 179 (24), 161 (43), 135 (30), 128 (100), 115 (27), 109 (29), 91 (27), 77 (19).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

1,2-Diphenylsulfonylcyclobuten (85)


Das 1,2-Thiophenylcyclobuten **80** (4.1 g, 15 mmol) wurde in Eisessig (15 mL) gelöst und mit H₂O₂-Lsg. (15 mL, 30 %ig) versetzt. Das Gemisch wurde für 3 h auf 60 °C erhitzt und anschließend mit Wasser (20 mL) verdünnt. Das Produkt **85** wurde nach Auskristallisieren bei 0 °C als weißer Feststoff (4.0 g, 79 %) erhalten.

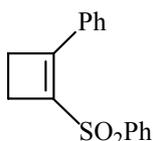
Smp.: 104 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.37 – 7.34 (m, 4H), 7.29 – 7.20 (m, 6H), 2.54 (s, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 135.6, 132.6, 131.3, 128.9, 127.1, 31.5.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 334 (M⁺, 23), 209 (27), 193 (23), 141 (32), 125 (75), 97 (10), 77 (100), 51 (34).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

[(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)sulfonyl]benzol (87b)


Nach AAV 2 wurde 1,2-Diphenylsulfonylcyclobuten **85** (3.34 g, 10 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit PhMgCl (6.7 mL, 1.8 M in THF, 12 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH₄Cl-Lsg. (10 mL) gequencht. Nach Umkristallisation wurde das Produkt **87b** als farbloser Feststoff erhalten (2.56 g, 95 %).

Smp: 102 °C.

IR (KBr): 3321 (m), 3067 (m), 2922 (s), 1939 (m), 1860 (s), 1557 (s), 1490 (m), 1377 (s), 1352 (m), 986 (m), 772 (s), 698 (m) cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.83 – 7.75 (m, 4H), 7.49 – 7.25 (m, 6H), 2.65 – 2.62 (m, 2H), 2.56 – 2.54 (m, 2H).

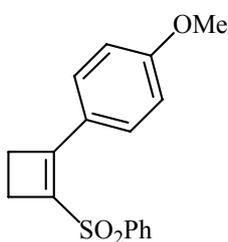
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153.6, 140.2, 133.3, 131.7, 131.5, 130.5, 129.1, 128.7, 128.4, 127.3, 27.2, 26.7.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 270 (M^+ , 8), 206 (27), 128 (100), 103 (14), 91 (13), 77 (28), 51 (14).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (270.07) HRMS ber.: 270.0715,

gef.: 270.0726.

2-(4-Methoxyphenyl)-1-cyclobuten-1-yl-phenylsulfon (**87c**)



Nach AAV 2 wurde das 1,2-Diphenylsulfonylcyclobuten **85** (3.34 g, 10 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit *p*-MeO- $\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ (22.2 mL, 0.54 M in THF, 12 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) gequenchet. Nach Umkristallisation wurde das Produkt **87c** als farbloser Feststoff erhalten (2.76 g, 92 %).

Smp: 108 °C.

IR (KBr): 3436 (m), 3063 (m), 2921 (s), 2838 (m), 1605 (s), 1505 (s), 1299 (m), 1148 (s), 593 (m) cm^{-1} .

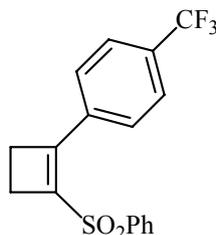
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.06 – 7.92 (m, 4H), 7.72 – 7.52 (m, 5H), 2.83 – 2.80 (m, 2H), 2.73 – 2.70 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 150.6, 138.7, 133.9, 133.6, 132.7, 128.3, 126.6, 124.5, 26.6, 25.9.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 300 (M^+ , 54), 259 (21), 256 (14), 233 (17), 205 (100), 128 (12), 115 (25), 91 (21), 77 (10).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ HRMS ber.: 300.0820,

gef.: 300.0798.

1-[2-(Phenylsulfonyl)-1-cyclobuten-1-yl]-4-(trifluoromethyl)benzol (87d)


Nach AAV 2 wurde das 1,2-Diphenylsulfonylcyclobuten **85** (3.34 g, 10 mmol) in 10 mL THF gelöst und bei 0 °C mit *p*-CF₃-C₆H₄MgBr (12 mL, 1 M in THF, 12 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH₄Cl-Lsg. (10 mL) gequencht. Nach Umkristallisation wurde das Produkt **87d** als farbloser Feststoff erhalten (2.43 g, 72 %).

Smp: 105 °C.

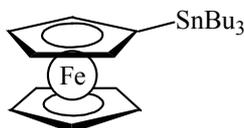
IR (KBr): 3061 (m), 3027 (m), 2962 (m), 2928 (m), 1492 (s), 1452 (s), 752 (s), 700 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.87 – 7.78 (m, 4H), 7.55 – 7.41 (m, 3H), 6.87 – 6.82 (m, 2H), 3.76 (s, 3H), 2.68 – 2.65 (m, 2H), 2.60 – 2.58 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 161.9, 153.9, 141.1, 133.6, 131.1, 129.6, 128.9, 127.7, 125.0, 114.3, 55.8, 27.4, 27.1.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 300 (M⁺, 48), 235 (45), 221 (21), 175 (17), 158 (32), 144 (76), 128 (57), 115 (100), 89 (16), 77 (34), 51 (15).

C₁₇H₁₃F₃O₂S HRMS ber. : 338.0588,
gef. : 338.0610.

Tributylzinnferrocen¹¹⁶


In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wurde Ferrocen (9.3 g, 50 mmol) in THF (30 mL) und Hexan (30 mL) gelöst. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und *tert*-Butyllithium (67.5 mL, 1.5 M in Pentan, 101 mmol) wurde über einen Zeitraum von 60

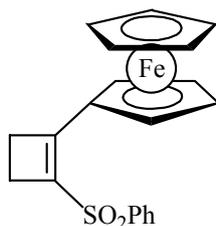
116 O. Riant, G. Argourch, D. Guillaneux, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1988**, *63*, 3511.

min zugetropft. Die Reaktion wurde für weitere 45 min bei 0 °C gerührt, Anschließend wurde innerhalb von 20 min Tributylzinnchlorid (20.4 mL, xx mmol) hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 60 min gerührt und dann mit Natronlauge (40 mL, 2 M) hydrolysiert. Es wurde mit Ether (3 x 30 mL) extrahiert und die organischen Phasen wurden mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert. Man erhielt 40 g eines Produktgemisches als rotes Öl. Nach absublimieren des Ferrocens (80 °C, 1 mmHg) und Destillation des Rückstandes erhielt man das Tributylzinnferrocen (15 g, 32 mmol, 64 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.34 - 4.33 (m, 2H), 4.11 (s, 5H), 4.03 - 4.02 (m, 2H), 1.62 - 1.53 (m, 6H), 1.43 - 1.31 (m, 6H), 1.05 - 1.00 (m, 6H), 0.95 - 0.90 (m, 9H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 74.4, 70.2, 67.9, 29.2, 27.4, 13.7, 10.3.

1-[2-(Phenylsulfonyl)-1-cyclobuten-1-yl]-ferrocen (**87e**)



Nach AAV 2 wurde das 1,2-Diphenylsulfonylcyclobuten **85** (1.35 g, 5 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei 0 °C mit Ferrocenyllithium (6 mL, 1 M in THF, 6 mmol), frisch dargestellt durch einen Zinn-Lithium-Austausch mit 1 Äquiv. *n*-BuLi bei -78 °C, versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH₄Cl-Lsg. (10 mL) gequenchet. Nach Umkristallisation wurde das Produkt **87e** als roter Feststoff erhalten (1.49 g, 79 %).

Smp: 92 °C.

IR (KBr): 3435 (m), 2921 (m), 1604 (s), 1505 (s), 1298 (s), 1148 (vs), 836 (m), 624 (s) cm⁻¹.

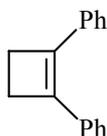
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.95 – 7.85 (m, 4H), 7.62 – 7.48 (m, 3H), 6.94 – 6.89 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.75 – 2.73 (m, 2H), 2.68 – 2.65 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 161.5, 153.5, 140.6, 133.2, 130.7, 129.1, 128.5, 127.3, 124.6, 113.9, 55.3, 27.0, 26.7.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 378 (M⁺, 91), 350 (100), 314 (15), 255 (12), 221 (17), 189 (12), 165 (29), 121 (15).

$C_{20}H_{18}FeO_2S$ HRMS ber.: 378.0377,
 gef.: 378.0362.

(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)benzol (38a)



Nach AAV 3 wurde das [(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)sulfonyl]benzol **87b** (1.35 g, 5 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei 0 °C mit PhLi (4.2 mL, 1.9 M in Toluol, 8 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) gequenchet. Das Rohprodukt wurde Flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38a** wurde als farbloser Feststoff (906 mg, 88 %) erhalten.

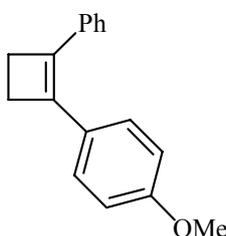
1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.52 – 7.49 (m, 4H), 7.31 – 7.10 (m, 6H), 2.74 (s, 4H).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 138.7, 136.2, 129.7, 128.1, 125.9, 26.8.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 206 (M^+ , 100), 191 (45), 178 (21), 165 (16), 128 (28), 115 (16), 102 (10), 91 (39), 77 (17).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

1-Methoxy-4-(2-phenyl-1-cyclobuten-1-yl)benzol (38b)



Nach AAV 3 wurde das 2-(4-methoxyphenyl)-1-cyclobuten-1-yl phenyl sulfone **87c** (1.50 g, 5 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei 0 °C mit PhLi (4.2 mL, 1.9 M in Toluol, 8 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) gequenchet. Das Rohprodukt wurde Flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38b** wurde als farbloses Öl (968 mg, 82%) erhalten.

Smp: 98 °C.

IR (KBr): 3351 (m), 3028 (m), 2956 (s), 1603 (s), 1497 (m), 1451 (s), 698 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.02 – 7.99 (m, 2H), 7.95 – 7.92 (m, 2H), 7.68 – 7.52 (m, 5H), 2.83 – 2.80 (m, 2H), 2.73 – 2.70 (m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 150.6, 138.7, 133.9, 133.6, 132.7, 128.3, 131.1, 128.1, 126.6, 124.5, 26.6, 25.9.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 236 (M^+ , 100), 221 (31), 205 (84), 191 (16), 165 (22), 145 (25), 121 (24), 77 (11).

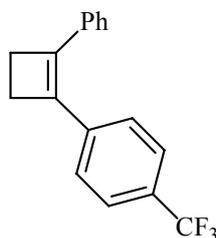
$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$ HRMS ber. : 236.1201,

gef. : 236.1212.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3$ (236.12) ber.: C 86.40 H 6.82

gef.: C 86.21 H 6.75

1-(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)-4-(trifluoromethyl)benzene (**38c**)



Nach AAV 3 wurde das 1-[2-(Phenylsulfonyl)-1-cyclobuten-1-yl]-4-(trifluoromethyl)benzol **87d** (1.69 g, 5 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei 0 °C mit PhLi (4.2 mL, 1.9 M in Toluol, 8 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) gequenchet. Das Rohprodukt wurde Flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38c** wurde als farbloses Öl (1.06 g, 77 %) erhalten.

Smp: 98 °C.

IR (KBr): 3436 (m), 3066 (m), 2939 (s), 1607 (s), 1326 (m), 1153 (s), 1069 (m), 848 (m), 724 (m), 627 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.54 – 7.40 (m, 6H), 7.29 – 7.16 (m, 3H), 2.75 – 2.69 (m, 4H).

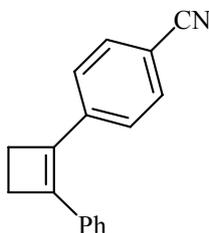
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141.6, 139.4, 139.4, 137.1, 135.7, 128.5, 126.2, 126.1, 125.3 (q, $J = 3.5$ Hz), 27.2, 26.7.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 274 (M^+ , 69), 259 (26), 246 (21), 233 (18), 205 (100), 196 (10), 128 (12), 115 (24), 91 (20).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3$ HRMS ber.: 274.0969,
gef.: 274.0982.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3$ (274.10)	ber.:	C	74.44 %	H	4.78 %
	gef.:	C	74.23 %	H	4.74 %

4-(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)benzonnitril (**38d**)



Nach AAV 3 wurde das [(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)sulfonyl]benzol **87b** (1.35 g, 5 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei -78 °C mit $p\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{Li}$ (5.3 mL, 1.5 M in THF, 8 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38d** wurde als farbloses Öl (797 mg, 69 %) erhalten.

Smp: 91 °C.

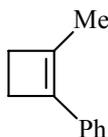
IR (KBr): 3083 (m), 3060 (m), 2961 (s), 2928 (m), 1493 (s), 1452 (s), 1147 (m), 753 (m), 701 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.59 (s, 4H), 7.49 – 7.30 (m, 5H), 2.84 – 2.77 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 144.3, 143.3, 140.2, 135.5, 132.2, 128.6, 128.3, 126.4, 126.2, 110.4, 27.4, 26.5.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 231 (M^+ , 100), 216 (36), 203 (24), 190 (11), 153 (12), 128 (14), 115 (37), 101 (13), 91 (29), 77 (15).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$ HRMS ber.: 231.1048,
gef.: 231.1042.

(2-Methyl-1-cyclobuten-1-yl)benzol (38e)


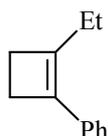
Nach AAV 3 wurde das [(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)sulfonyl]benzol **87b** (1.35 g, 5 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei 0 °C mit MeLi (5.0 mL, 1.6 M in Ether, 8 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH₄Cl-Lsg. (10 mL) gequencht. Das Rohprodukt wurde Flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38e** wurde als farbloses Öl (605 mg, 84%) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.36 – 7.31 (m, 4H), 7.23 – 7.19 (m, 1H), 2.91 – 2.63 (m, 2H), 2.47 – 2.44 (m, 2H), 2.03 – 2.01 (m, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 139.0, 137.7, 136.4, 128.4, 126.4, 125.5, 29.9, 26.2, 16.2.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 144 (M⁺, 38), 129 (100), 115 (38), 102 (5), 63 (5).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

(2-Ethyl-1-cyclobuten-1-yl)benzol (38f)


Nach AAV 3 wurde das [(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)sulfonyl]benzol **87b** (1.35 g, 5 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei 0 °C mit EtLi (7.3 mL, 1.1 M in Dibutylether, 8 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH₄Cl-Lsg. (10 mL) gequencht. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38f** wurde als farbloses Öl (624 mg, 79%) erhalten.

IR (KBr): 3274 (m), 2886 (m), 1647 (s), 1210 (s), 1039 (s), 943 (m) cm⁻¹.

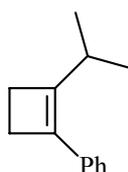
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.33 – 7.27 (m, 4H), 2.85 – 2.60 (m, 2H), 2.46 – 2.37 (m, 4H), 1.11 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 144.7, 136.3, 128.3, 126.3, 125.5, 26.9, 25.6, 23.1, 11.5.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 158 (M^+ , 97), 143 (100), 128 (60), 115 (43), 91 (14), 77 (10).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ HRMS ber.: 158.1096,
gef.: 158.1092.

(2-*i*-Propyl-1-cyclobuten-1-yl)benzol (38g)



Nach AAV 3 wurde das [(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)sulfonyl]benzol **87b** (1.35 g, 5 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit *i*- Pr_2Zn (1.8 mL, 4.5 M in Ether, 8 mmol) und $\text{CuCN}\cdot 2\text{LiCl}$ (8 mL, 1 M in THF, 8 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 1 h gerührt und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit ges. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) gequencht. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38g** wurde als farbloses Öl (636 mg, 74%) erhalten.

IR (KBr): 3223 (m), 2908 (m), 1638 (s), 1187 (s), 1043 (m) cm^{-1} .

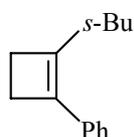
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.24 – 7.22 (m, 4H), 7.14 – 7.06 (m, 1H), 2.94 – 2.85 (m, 1H), 2.51 – 2.48 (m, 2H), 2.35 – 2.33 (m, 2H), 1.01 (d, $J = 7\text{ Hz}$, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 149.3, 136.7, 135.5, 128.7, 126.7, 126.2, 28.7, 25.7, 24.5, 20.9.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 164 (M^+ , 74), 149 (18), 205 (27), 173 (22), 135 (100), 105 (10).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ HRMS ber. : 172.1252,
gef. : 172.1248.

(2-*s*-Butyl-1-cyclobuten-1-yl)benzol (38h)



Nach AAV 3 wurde das [(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)sulfonyl]benzol **87b** (1.35 g, 5 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei 0 °C mit *sec*-BuLi (6.2 mL, 1.3 M in Ether, 8 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH₄Cl-Lsg. (10 mL) gequencht. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38h** wurde als farbloses Öl (707 mg, 76%) erhalten.

IR (KBr): 3354 (s), 2932 (m), 1648 (s), 1210 (m), 962 (s), 756 (m) cm⁻¹.

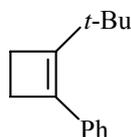
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.29 – 7.21 (m, 4H), 7.13 – 7.08 (m, 1H), 2.74 – 2.60 (m, 1H), 2.59 – 2.48 (m, 2H), 2.40 – 2.27 (m, 2H), 1.47 – 1.31 (m, 2H), 1.01 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.85 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 147.9, 136.5, 136.3, 128.2, 126.3, 125.7, 35.4, 28.2, 25.4, 24.1, 18.4, 12.3.

MS (EI, *m/z* (rel. Int.)) = 186 (M⁺, 36), 157 (18), 143 (53), 129 (100), 115 (33), 91 (13).

C₁₄H₁₈ HRMS ber.: 186.1608,
 gef.: 186.1589.

(2-*t*-Butyl-1-cyclobuten-1-yl)benzol (**38i**)



Nach AAV 3 wurde das [(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)sulfonyl]benzol **87b** (1.35 g, 5 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei 0 °C mit *t*-BuLi (5.3 mL, 1.5 M in THF, 8 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH₄Cl-Lsg. (10 mL) gequencht. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38i** wurde als farbloses Öl (679 mg, 73%) erhalten.

IR (KBr): 3331 (s), 2924 (m), 1651 (s), 1218 (s), 954 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.33 – 7.31 (m, 4H), 7.23 – 7.18 (m, 1H), 2.56 – 2.54 (m, 2H), 2.44 – 2.42 (m, 2H), 1.16 (s, 9H).

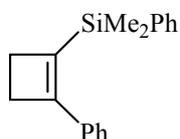
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 151.3, 137.8, 136.1, 128.2, 127.9, 126.7, 33.8, 29.2, 27.2, 25.9.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 186 (M^+ , 19), 171 (100), 156 (12), 143 (50), 129 (39), 115 (19), 91 (14), 77 (10).

C₁₄H₁₈ HRMS ber. : 186.1400,
gef. : 186.1382.

C₁₄H₁₈ (186.14)	ber.:	C	90.26 %	H	9.74 %
	gef.:	C	90.52 %	H	9.58 %

Dimethylphenyl(2-phenyl-cyclobutenyl)silan



Nach AAV 3 wurde das [(2-Phenyl-1-cyclobuten-1-yl)sulfonyl]benzol **87b** (1.35 g, 5 mmol) in 5 mL THF gelöst und bei 0 °C mit PhMe₂SiLi (8.9 mL, 0.9 M in THF, 8 mmol) versetzt. Es wurde für weitere 30 min gerührt und bei 0 °C mit ges. NH₄Cl-Lsg. (10 mL) gequencht. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38j** wurde als farbloses Öl (1.04 g, 79%) erhalten.

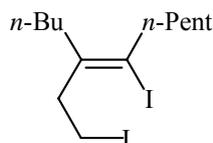
IR (KBr): 3307 (m), 2890 (s), 1658 (s), 1226 (m), 1078 (s), 958 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.52 – 7.49 (m, 2H), 7.31 – 7.10 (m, 8H), 2.74 (s, 2H), 2.55 (s, 2H), 0.08 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 141.1, 138.7, 136.8, 136.2, 131.9, 130.0, 129.7, 128.1, 125.9, 37.3, 26.8, 0.0.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 264 (M^+ , 74), 149 (18), 205 (27), 173 (22), 135 (100), 105 (10).

C₁₈H₂₀Si HRMS ber. : 264.1334,
gef. : 264.1321.

6-Iod-5-(2-iodoethyl)-5-undecen (89a)


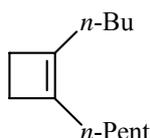
In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenk Kolben wurde Zirkonocendichlorid (2.92 g, 10 mmol) in THF (20 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde EtMgBr (10 mL, 2.0 M, 20 mmol) langsam zugegeben. Die Reaktion wurde für 1 h gerührt. Anschließend wurde Undecen (1.54 g, 10 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 h gerührt. Nach Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine Lösung von Iod (7.62 g, 30 mmol) in THF (100 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und 15 h gerührt. Die Reaktion wurde mit 2 N HCl (100 mL) gequenchet. Es wurde mit Ether extrahiert und die organischen Phasen wurden mit Wasser, ges. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und das Produkt wurde flashchromatographisch (Pentan) gereinigt. Das Produkt **89a** wurde als farbloses Öl (2.95 g, 68 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.30 – 3.16 (m, 2H), 2.93 – 2.75 (m, 2H), 2.48 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H), 2.38 – 2.04 (m, 2H), 1.66 – 1.18 (m, 10H), 0.83 – 1.05 (m, 6H)..

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 144.2, 108.4, 47.0, 42.1, 32.2, 31.1, 24.1, 22.6, 21.6, 14.1, 14.0, 9.2, 6.4.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 434 (M^+ , 1), 307 (100), 237 (10), 208 (10), 194 (12), 179 (19), 154 (22), 137 (12), 123 (47), 109 (65), 95 (63), 81 (79), 67 (65), 55 (64).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

1-Butyl-2-pentyl-1-cyclobuten (38k)


In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenk Kolben wurde das Diiodid (2.17 g, 5 mmol) in THF (20 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde n -Butyllithium

(1.4 mL, 1.5 M in Pentan, 5 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 45 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht. Es wurde mit ges. NH_4Cl -Lsg. gequenchet, mit Ether (3 x 20 mL) extrahiert und die organischen Phasen mit Wasser (30 mL) und ges. NaCl -Lsg. (30 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38k** wurde als farbloses Öl (756 mg, 84 %) erhalten.

IR (Film): 2954 (m), 1419 (s), 1112 (s), 1049 (m), 958 (s), 756 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.24 (s, 4H), 2.00 – 1.95 (m, 4H), 1.44 – 1.23 (m, 10H), 0.92 – 0.87 (m, 6H).

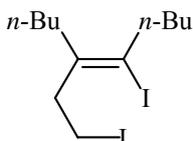
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.8, 32.3, 32.2, 28.6, 28.3, 27.8, 27.7, 23.1, 22.9, 14.5, 14.3.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 180 (M^+ , 64), 137 (12), 123 (25), 109 (49), 95 (81), 81 (100), 67 (68), 55 (24).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ HRMS ber.: 180.1878,
gef.: 180.1859.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (180.19)	ber.:	C	86.59 %	H	13.41 %
	gef.:	C	86.35 %	H	13.56 %

1,4-Diiod-3-(*n*-Butyl)-3-octen (**89b**)



In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wurde Zirkonocendichlorid (2.92 g, 10 mmol) in THF (20 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde EtMgBr (10 mL, 2.0 M, 20 mmol) langsam zugetropft. Die Reaktion wurde für 1 h gerührt. Anschließend wurde Decin (1.42 g, 10 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 h gerührt. Nach Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine Lösung von Iod (7.62 g, 30 mmol) in THF (100 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und 15 h gerührt. Die Reaktion wurde mit 2 N HCl (100 mL) gequenchet. Es wurde mit Ether extrahiert und die organischen Phasen wurden mit Wasser, ges. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. und

ges. NaCl-Lsg.. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und das Produkt wurde flashchromatographisch (Pentan) gereinigt. Das Produkt **89b** wurde als farbloses Öl (2.98 g, 71%) erhalten.

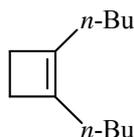
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.25 – 3.05 (m, 3H), 2.90 – 2.70 (m, 2H), 2.50 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.30 – 2.00 (m, 2H), 1.60 – 1.20 (m, 8H), 0.80 – 1.00 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 143.0, 107.8, 46.8, 41.0, 31.8, 30.9, 22.6, 21.6, 14.0, 13.9, 1.4.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 420 (M^+ , 7), 293 (100), 237 (10), 180 (12), 165 (15), 154 (14), 109 (48), 95 (41), 81 (43), 67 (37), 55 (34).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

1,2-Dibutyl-1-cyclobuten (**38I**)



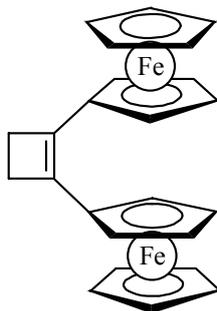
In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wurde das diiodid (2.1 g, 5 mmol) in Ether (20 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde *n*-Butyllithium (1.4 mL, 1.5 M in Pentan, 5 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 45 min bei -78 °C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht. Es wurde mit ges. NH_4Cl -Lsg. gequencht, mit Ether (3 x 20 mL) extrahiert und die organischen Phasen mit Wasser (30 mL) und ges. NaCl-Lsg.. (30 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach abdestillieren der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt flashchromatographisch über Kieselgel (Pentan) gereinigt. Das Produkt **38I** wurde als farbloses Öl (656 mg, 79 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.24 (s, 4H), 1.99 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 1.42 – 1.27 (m, 8H), 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.4, 29.8, 27.9, 27.4, 22.6, 13.9.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 166 (M^+ , 47), 137 (10), 123 (17), 109 (38), 95 (55), 81 (100), 67 (71), 55 (22).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

1,2-Diferrocenyl-1-cyclobuten (38m)


Gemäß AAV 4 wurde Titan(IV)chlorid (4.68 g, 25 mmol) bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF (50 mL) gelöst und nach Zugabe von Zink (6.5 g, 0.1 mol), Pyridin (7.7 mL, 0.1 mol) und Diketon (4.54 g, 10 mmol) bei Raumtemperatur für 5 h gerührt. Das Produkt **38m** wurde als roter Feststoff (2.69 g, 56%) erhalten.

Smp: $104\text{ }^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3437 (m), 2906 (s), 1635 (s), 1302 (m), 1104 (s), 817 (s), 478 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.17 – 4.04 (m, 18H), 2.53 (s, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 134.1, 80.9, 69.0, 68.3, 55.8, 27.6.

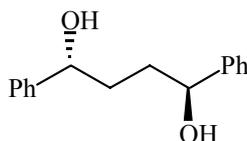
MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 422 (M^+ , 100), 355 (21), 236 (25), 211 (13), 178 (11), 121 (18).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_2$ HRMS ber.: 422.0420,

gef.: 422.0436.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_2$ (422.04) ber.: C 68.29 % H 5.25 %

gef.: C 68.40 % H 5.02 %

Darstellung der *anti*-1,4-Diole
***Anti*-1,4-Diphenyl-1,4-butandiol (40a)**


Nach AAV 5 wurden 1-Phenyl-2-methyl-cyclobuten (618 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschliessend mit Boran-THF-Komplex (3.0 mL, 3.0 mmol) versetzt. Das

Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C für 3 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H₂O₂-Lösung (15 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40a** (646 mg, 89 %) als ein Diastereoisomer (NMR).

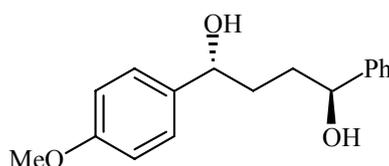
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.36 – 7.28 (m, 5H), 4.79 – 4.76 (m, 2H), 2.50 (s br, 2H), 1.91 – 1.84 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.9, 128.8, 127.9, 126.3, 74.7, 35.5.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 224 (M⁺-H₂O, 14), 118 (100), 107 (37), 91 (12), 79 (53), 51 (7).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

***Anti*-1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-1,4-butandiol (40b)**



Nach AAV 5 wurden 1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-cyclobuten (708 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschliessend mit Boran-THF-Komplex (15 mL, 15.0 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für 30 min bei RT gerührt, danach wurde das überschüssige Boran und das THF im Hochvakuum entfernt. Anschliessend wurde der Rückstand wieder in 10 mL THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C für 24 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H₂O₂-Lösung (15 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40b** (726 mg, 79 %) als ein Diastereoisomer (NMR).

IR (KBr): 3367 (m), 3060 (m), 3028 (s), 2962 (m), 2930 (m), 1493 (s), 1453 (s), 1375 (s), 1106 (m), 757 (m), 704 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.27 – 7.12 (m, H), 6.80 – 6.75 (m, H), 4.65 – 4.53 (m, 2H), 3.70 (s, 3H), 2.50 (s br, 2 H), 1.84 – 1.66 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 159.4, 145.0, 137.1, 128.8, 127.5, 126.2, 114.2, 74.6, 74.3, 55.7, 35.6, 35.4.

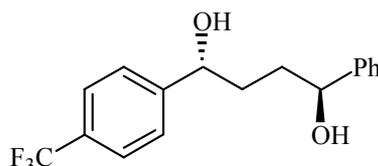
MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 254 (M⁺, 1), 179 (2), 130 (84), 104 (100), 91 (42), 77(28), 51 (12).

$C_{17}H_{20}O_3$ HRMS ber.: 272.1412,

gef.: 272.1432.

$C_{17}H_{20}O_3$ (272.14)	ber.:	C	74.97 %	H	7.40 %
	gef.:	C	74.78 %	H	7.62 %

***Anti*-1-(4-Trifluorphenyl)-4-phenyl-1,4-butandiol (**40c**)**



Nach AAV 5 wurden 1-(4-Trifluormethylphenyl)-2-phenyl-cyclobuten **38c** (822 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschliessend mit Boran-THF-Komplex (3.3 mL, 3.3 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C für 24 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H_2O_2 -Lösung (15 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40c** (828 mg, 89 %) als ein Diastereoisomer (NMR).

IR (film): 3321 (m), 3067 (s), 2922 (s), 1939 (m), 1860 (s), 1557 (s), 1490 (m), 1377 (s), 1352 (m), 986 (m), 772 (m), 698 (m) cm^{-1} .

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.76 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.52 – 7.03 (m, 7H), 4.01 – 3.92 (m, 1H), 3.86 – 3.77 (m, 1H), 2.54 - 2.31 (m, 2H), 2.12 – 2.00 (m, 2H).

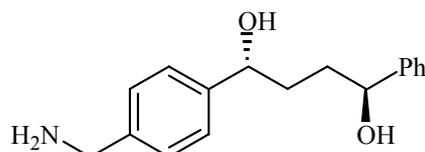
^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 140.2, 137.2, 132.5, 128.1, 127.4, 127.3, 125.5, 62.1, 40.0, 23.5, 18.8.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 310 (M^+ , 11), 214 (100), 201 (14), 130 (7), 106 (6).

$C_{17}H_{17}F_3O_2$ HRMS ber.: 310.1181,

gef.: 310.1178.

$C_{17}H_{17}F_3O_2$ (310.12)	ber.:	C	65.80 %	H	5.52 %
	gef.:	C	66.02 %	H	5.68 %

Anti-1-(4-Benzylamino)-4-phenyl-1,4-butandiol (40d)


Nach AAV 5 wurden 1-Phenyl-2-(4-cyanophenyl)-cyclobuten **38d** (693 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschliessend mit Boran-THF-Komplex (15 mL, 15 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für 30 min bei RT gerührt, danach wurde das überschüssige Boran und das THF im Hochvakuum entfernt. Anschliessend wurde der Rückstand wieder in 10 mL THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C für 24 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H₂O₂-Lösung (15 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40d** (577 mg, 71 %) als ein Diastereoisomer (NMR).

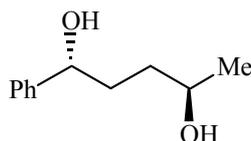
IR (film): 3061 (m), 2961 (m), 1597 (s), 1493 (s), 1451 (m), 1380 (s), 1029 (s), 744 (m), 703 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ [ppm] = 7.34 – 7.23 (m, 9H), 4.53 – 4.51 (m, 2H), 3.74 (s, 2H), 2.56 – 2.54 (m, 2H), 1.70 – 1.56 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO): δ [ppm] = 146.7, 144.7, 142.1, 128.2, 127.1, 126.9, 126.1, 125.9, 72.8, 72.7, 45.6, 36.2, 36.0.

MS (APCI, m/z (rel. Int.)) = 270 (M⁺, 5), 254 (47), 199 (100).

C₁₇H₂₁NO₂ HRMS ber.: 271.1572,
gef.: 271.1585.

Anti-1-Phenyl-1,4-pentandiol (40e)


Nach AAV 5 wurden 1-Phenyl-2-methyl-cyclobuten **38e** (432 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschliessend mit Boran-THF-Komplex (3.0 mL, 3.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C für 24 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H₂O₂-

Lösung (15 mL, 30 %ig) gequencht. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40e** (427 mg, 79 %) als ein Diastereoisomer (NMR).

IR (film): 3351 (m), 2960 (s), 2874 (m), 1602 (s), 1453 (s), 1029 (s), 700 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.29 - 7.19 (m, 5H), 4.67 (t, $J = 6.3$ Hz, 1H), 3.87-3.74 (m, 1H), 2.11 (br s, 2H), 1.86-1.74 (m, 2H), 1.64-1.33 (m, 2H), 1.05 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 145.0, 128.8, 127.9, 126.2, 74.8, 68.3, 35.5, 35.4, 23.9.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 180 (M^+), 141 (13), 120 (56), 107 (100), 91 (13), 79 (63), 56 (13).

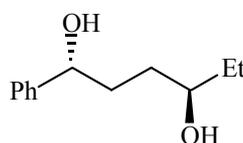
$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ HRMS ber.: 180.1150,

gef.: 180.1144.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (180.19) ber.: C 86.59 % H 13.41 %

gef.: C 86.35 % H 13.56 %

***Anti*-1-Phenyl-1,4-hexandiol (40f)**



Nach AAV 5 wurden 1-Phenyl-2-ethyl-cyclobuten **38f** (474 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschliessend mit Boran-THF-Komplex (3.3 mL, 3.3 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C für 24 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H_2O_2 -Lösung (15 mL, 30 %ig) gequencht. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40f** (477 mg, 82 %) als ein Diastereoisomer (NMR).

IR : 3351 (vs), 2960 (s), 2874 (s), 1602 (w), 1453 (s), 1029 (s), 700 (s) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.34 - 7.16 (m, 5H), 4.66 (t, $J = 6$ Hz, 1H), 3.55 - 3.47 (m, 1H), 1.81 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 1.64 - 1.33 (m, 4H), 0.85 (t, $J = 9$ Hz, 3H).

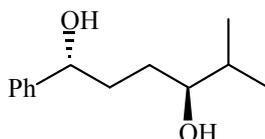
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 144.6, 128.2, 127.2, 125.6, 74.2, 73.0, 34.6, 32.6, 30.0, 9.74.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 194 (M^+ , 5), 176 (14), 147 (30), 120 (68), 107 (100), 91 (20), 79 (51), 55 (8).

C₁₂H₁₈O₂ HRMS ber.: 194.1307,
gef.: 194.1328.

C₁₄H₁₈ (180.19)	ber.:	C	86.59 %	H	13.41 %
	gef.:	C	86.35 %	H	13.56 %

***Anti*-1-Phenyl-5-methyl-1,4-hexandiol (40g)**



Nach AAV 5 wurden 1-Phenyl-2-*iso*-propyl-cyclobuten **38g** (516 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschliessend mit Boran-THF-Komplex (3.3 mL, 3.3 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C für 24 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H₂O₂-Lösung (15 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40g** (449 mg, 72 %) mit Selektivitäten von 95 : 5.

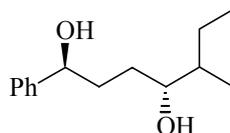
IR (film): 3422 (m), 3067 (s), 2998 (m), 2874 (m), 1939 (s), 1855 (s), 1602 (s), 1494 (m), 1352 (m), 1045 (m), 997 (m), 763 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.28 – 7.15 (m, 5H), 4.67 – 4.56 (m, 1H), 3.48 – 3.50 (m, 1H), 1.57 – 1.25 (m, 4H), 1.14 – 0.99 (m, 1H), 0.84 – 0.75 (m, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145.2, 128.8, 127.7, 126.2, 74.8, 74.2, 40.6, 36.2, 30.7, 12.2.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 222 (M^+ , 2), 204 (10), 147 (76), 129 (39), 120 (90), 107 (100), 91 (52), 79 (43), 70 (28), 57 (14).

C₁₃H₂₀O₂ HRMS ber.: 208.1463,
gef.: 208.1446.

Anti-1-Phenyl-5-methyl-1,4-heptandiol (40h)


Nach AAV 5 wurden 1-Phenyl-2-*sec*-butyl-cyclobuten **38h** (558 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschliessend mit Boran-THF-Komplex (3.3 mL, 3.3 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C für 24 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H₂O₂-Lösung (15 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40h** (466 mg; 70 %) mit Selektivitäten von 71 : 29 d.r.(1) und 89 : 11 dr(2).

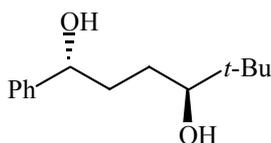
IR (film): 3480 (m), 3080 (s), 3024 (m), 2960 (m), 2924 (m), 1342 (s), 1055 (s), 702 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.27 – 7.10 (m, 5H), 4.71 – 4.67 (m, 0.8H), 4.62 – 4.58 (m, 0.2H), 3.20 – 3.15 (m, 0.8H), 3.13 – 3.11 (m, 0.2H), 1.94 – 1.18 (m, 4H), 0.82 (s, 1.8H), 0.80 (s, 7.2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.1, 127.4, 126.3, 124.8, 79.3, 79.0, 73.9, 73.1, 36.4, 35.6, 34.9, 34.0, 27.5, 26.3, 24.7.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 222 (M⁺, 3), 204 (7), 186 (2), 147 (100), 120 (81), 107 (58), 91 (56), 70 (38), 57 (24).

C₁₄H₂₂O₂ HRMS ber.: 222.1620,
gef.: 222.1638.

Anti-1-Phenyl-5,5-dimethyl-hexan-1,4-diol (40i)


Nach AAV 5 wurden 1-Phenyl-2-*tert*-butyl-cyclobuten **38i** (558 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschliessend mit Boran-THF-Komplex (3.3 mL, 3.3 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C für 24 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H₂O₂-

Lösung (15 mL, 30 %ig) gequencht. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40i** (460 mg, 69 %) mit einer Selektivität von 80 : 20.

IR (film): 3480 (m), 3080 (s), 3024 (m), 2960 (s), 2924 (m), 1342 (s), 1055 (s), 702 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.27 – 7.10 (m, 5H), 4.71 – 4.67 (m, 0.8H), 4.62 – 4.58 (m, 0.2H), 3.20 – 3.15 (m, 0.8H), 3.13 – 3.11 (m, 0.2H), 1.94 – 1.18 (m, 4H), 0.82 (s, 1.8H), 0.80 (s, 7.2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 144.1, 127.4, 126.3, 124.8, 79.3, 79.0, 73.9, 73.1, 36.4, 35.6, 34.9, 34.0, 27.5, 26.3, 24.7.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 222 (M^+ , 3), 204 (7), 186 (2), 147 (100), 120 (81), 107 (58), 91 (56), 70 (38), 57 (24).

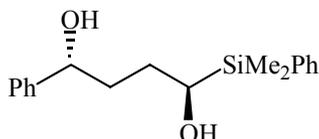
$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ HRMS ber. : 222.1620,

gef. : 222.1608.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222.16) ber.: C 75.63 % H 9.97 %

gef.: C 75.76 % H 9.85 %

***Anti*-1-Dimethylphenylsilyl-2-phenyl-1,4-butandiol (**40j**)**



Nach AAV 5 wurden Dimethylphenyl(2-phenyl-cyclobutenyl)silan **38j** (792 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschließend mit Boran-THF-Komplex (3.0 mL, 3.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C für 3 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H_2O_2 -Lösung (15 mL, 30 %ig) gequencht. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40j** (621 mg, 69%) als ein Diastereoisomer (NMR).

IR (film): 3328 (m), 2945 (s), 2867 (m), 1464 (s), 1028 (s), 883 (m), 833 (m), 663 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.27 – 6.89 (m, 11H), 4.64 – 4.60 (m, 1H), 3.49 – 3.42 (m, 1H), 1.91 – 1.59 (m, 4H), 0.00 (s, 6H).

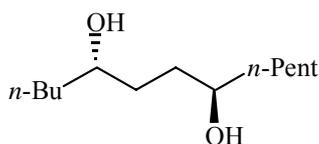
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.9, 136.5, 134.4, 134.1, 129.1, 127.9, 127.5, 126.2, 74.2, 55.0, 32.6, 15.6, 1.0.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 300 (M^+ , 19), 283 (24), 266 (100), 165 (33), 131 (11).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$ HRMS ber.: 300.1546,

gef.: 300.1528.

Anti-Tridecan-5,8-diol (**40k**)



Nach AAV 5 wurden 1-Pentyl-2-butyl-cyclobuten **38k** (540 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschliessend mit Boran-THF-Komplex (3.0 mL, 3.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C für 24 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H_2O_2 -Lösung (15 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde Flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40k** (512 mg, 79 %) als ein Diastereoisomer (NMR).

IR (Film): 3402 (m), 1960 (s), 1637 (s), 1453 (s), 1059 (m), 698 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.57-3.55 (m, 2H), 1.59-1.23 (m, 16H), 0.86-0.80 (m, 6H).

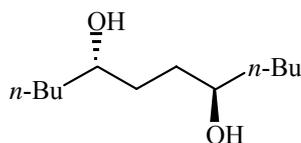
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 70.9, 70.8, 36.5, 36.2, 32.2, 30.9, 27.0, 24.4, 21.7, 21.6, 13.1, 13.0.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 215 (M^+ , 1), 173 (10), 155 (16), 141 (54), 123 (69), 109 (100), 95 (31), 81 (79), 69 (75), 55 (93).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2$ HRMS ber. : 216.2089,

gef. : 216.2078.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (216.21)	ber.:	C	72.17 %	H	13.04 %
	gef.:	C	72.30 %	H	13.24 %

Anti-Dodecan-5,8-diol (40l)


Nach AAV 5 wurden 1,2-Dibutyl-cyclobuten **38l** (498 mg, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschliessend mit Boran-THF-Komplex (3.0 mL, 3.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C für 24 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H₂O₂-Lösung (15 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde Flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40l** (509 mg, 84 %) als ein Diastereoisomer (NMR).

IR (Film): 3337 (m), 2955 (m), 1636 (s), 1466 (s), 1128 (s), 1042 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.59-3.57 (m, 2H), 2.06 (s, 2H), 1.61-1.23 (m, 12H), 0.84 (t, J = 7 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 72.4, 37.6, 33.6, 28.3, 23.1, 14.4.

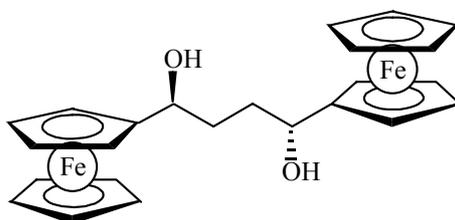
MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 202 (M⁺, 1), 183 (1), 127 (77), 109 (100), 83 (14), 70 (38), 57 (25).

C₁₂H₂₆O₂ HRMS ber.: 202.1933,

gef.: 202.1946.

C₁₄H₂₂O₂ (202.19) ber.: C 71.23 % H 12.95 %

gef.: C 71.45 % H 12.79 %

Anti-1,4-Diferrocenyl-1,4-butandiol (40m)


Nach AAV 5 wurden Diferrocenylcyclobuten **38m** (1.27 g, 3.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschließend mit Boran-THF-Komplex (3.0 mL, 3.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C für 3 h gerührt und mit NaOH (15 mL, 2M) und H₂O₂-Lösung (15 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt

(Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40m** (893 mg, 65 %) als ein Diastereoisomer (NMR).

Smp: 124 °C.

IR (KBr): 3391 (m), 3089 (m), 2915 (s), 1409 (s), 1105 (m), 1022 (s), 811 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.17 – 3.92 (m, 18H), 2.30 – 2.18 (m, 2H), 1.49 – 4.46 (m, 2H), 1.19 – 1.17 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 88.3, 76.9, 68.0, 67.3, 66.0, 32.2.

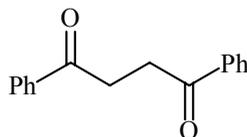
MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 440 (M⁺-H₂O, 100), 438 (16), 267 (10), 226 (23), 207 (49), 186 (25), 120 (34), 73 (24).

C₂₄H₂₆Fe₂O₂ HRMS ber.: 458.0632,
gef.: 458.0626.

C₂₄H₂₆Fe₂O₂ (458.06)	ber.:	C	62.92 %	H	5.72 %
	gef.:	C	62.67 %	H	5.66 %

Darstellung der 1,4-Diketone

1,4-Diphenylbutan-1,4-dion (**94a**)



In einem Zweihalskolben wurde Aluminiumchlorid (6.65 g, 50 mmol) in Benzol (100 mL) suspendiert. Bei 0 °C wurde langsam Bernsteinsäuredichlorid (3.88 g, 25 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Bei 0 °C wurde durch vorsichtige Wasserzugabe gequencht. Es wurde mit Ether extrahiert und die organischen Phasen wurden mit Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und das Produkt **94a** wurde aus Ether umkristallisiert. (4.4 g, 74 %)

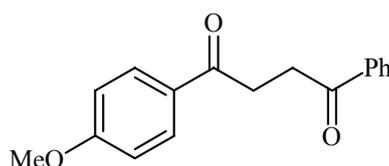
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.03 (d, 7.3 Hz, 2H), 7.63 – 7.38 (m, 10H), 3.45 (s, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 198.6, 136.7, 133.1, 128.6, 128.2, 32.5.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 238 (M⁺, 64), 183 (100), 165 (12), 161 (37), 115 (16), 105 (65), 77 (31).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹¹⁷

1-(4-Metoxyphenyl)-4-phenyl-1,4-butandion (94b)



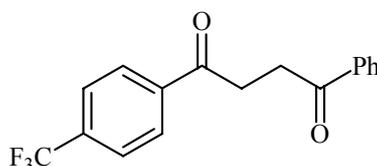
Gemäß AAV 6 wurde 1-(4-Metoxyphenyl)-4-phenyl-1,4-butandiol (381 mg, 1.5 mmol) bei -60 °C mit Oxalylchlorid (0.3 mL, 3 mmol), Me₂SO (0.9 mL, 6 mmol und Triethylamin (3 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 4:1) Das Diketon **94b** wurde als farbloses Öl erhalten (285 mg, 76 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.05 - 8.00 (m, 4H), 7.57 - 7.46 (m, 3H), 6.96 - 6.93 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.47 - 3.39 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 195.7, 194.6, 136.8, 133.1, 130.4, 129.9, 128.6, 128.4, 128.1, 113.7, 55.4, 32.6, 32.2.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹¹⁸

1-(4-Trifluorphenyl)-4-phenyl-1,4-butandion (94c)



Gemäß AAV 6 wurde 1-(4-Trifluorphenyl)-4-phenyl-1,4-butandiol (465 mg, 1.5 mmol) bei -60 °C mit Oxalylchlorid (0.3 mL, 3 mmol), Me₂SO (0.9 mL, 6 mmol und Triethylamin (3 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 4:1) Das Diketon **94c** wurde als farbloses Öl erhalten (358 mg, 78 %).

117 M. Yasuda, T. Oh-hata, I. Shibata, A. Baba, H. Matsuda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1993**, 859.

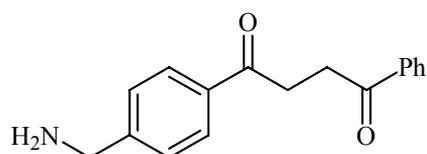
118 M. Yasuda, S. Tsuji, Y. Shigeyoshi, A. Baba, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7440.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.76 - 7.12 (m, 7H), 7.02 - 6.96 (m, 2H), 3.52 - 3.44 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 201.6, 194.8, 140.4, 137.4, 132.6, 130.0, 128.6, 128.2, 127.8, 127.4, 124.4, 33.5, 33.1.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.

1-(4-Benzylamino)-4-phenyl-1,4-butandion (**94d**)



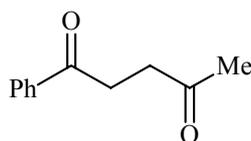
Gemäß AAV 6 wurde 1-(4-Benzylamino)-4-phenyl-1,4-butandiol (405 mg, 1.5 mmol) bei -60 °C mit Oxalylchlorid (0.3 mL, 3 mmol), Me_2SO (0.9 mL, 6 mmol) und Triethylamin (3 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 4:1). Das Diketon **94d** wurde als farbloses Öl erhalten (288 mg, 78 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.99 - 7.52 (m, 7H), 6.98 - 6.95 (m, 2H), 3.72 (s, 2H), 3.45 - 3.34 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 196.4, 192.8, 146.8, 136.1, 132.6, 128.8, 127.4, 127.1, 126.9, 125.7, 45.4, 36.2, 35.4.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.

1-Phenyl-penta-1,4-dion (**94e**)



In einem ausgeheizten und mit einem Rückflusskühler ausgestatteten Schlenkkolben wurden Acetylaceton (5.5 g, 55 mmol), Phenacylchlorid (7.7 g, 50 mmol) und wasserfreies Kaliumcarbonat (6.9 g, 50 mmol) in 50 mL abs. Ethanol gemischt und für 16 h refluxiert. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand in Wasser (50 mL) aufgenommen und

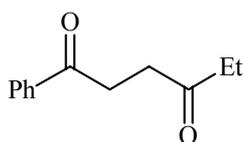
mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit Wasser (50 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt Säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt **94e** wurde als farbloses Öl (4.58 g, 52 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.92 – 7.88 (m, 4H), 7.48 – 7.35 (m, 6H), 3.19 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 2.80 (t, *J* = 6.2 Hz), 2.18 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 207.2, 198.5, 136.8, 133.2, 128.6, 128.1, 37.1, 32.5, 30.1.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.

1-Phenyl-1,4-hexandion (**94f**)



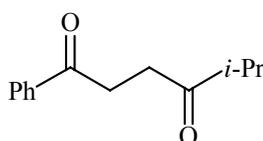
Gemäß AAV 6 wurde 1-Phenyl-1,4-hexandiol (291 mg, 1.5 mmol) bei - 60 °C mit Oxalylchlorid (0.3 mL, 3 mmol), Me₂SO (0.9 mL, 6 mmol) und Triethylamin (3 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 4:1) Das Diketon **94f** wurde als farbloses Öl erhalten (239 mg, 84 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 7.99 - 7.46 (m, 5H), 3.30 (t, *J*=6.6 Hz, 2H), 2.86 (t, *J*=6.6 Hz, 2H), 2.57 q, *J*=7.2 Hz, 2H, 1.10 (t, *J*=7.2 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 210.2, 198.9, 136.8, 133.2, 128.6, 128.1, 36.2, 35.9, 32.5, 7.9.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹¹⁹

1-Phenyl-5-methyl-1,4-hexandion (**94g**)



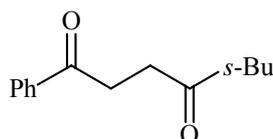
Gemäß AAV 6 wurde 1-Phenyl-5-methyl-1,4-hexandiol (312 mg, 1.5 mmol) bei - 60 °C mit Oxalylchlorid (0.3 mL, 3 mmol), Me₂SO (0.9 mL, 6 mmol) und Triethylamin (3 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 4:1) Das Diketon **94g** wurde als farbloses Öl erhalten (250 mg, 82 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.99 - 7.46 (m 5H), 3.26 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.97 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.22 (s, 9H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 214.5, 198.9, 136.9, 133.1, 128.6, 128.1, 44.1, 32.4, 30.8, 26.6.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.

1-Phenyl-5-methyl-1,4-heptandion (**94h**)

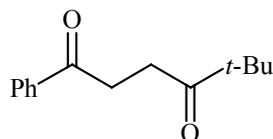


Gemäß AAV 6 wurde 1-Phenyl-5-methyl-1,4-heptandiol (333 mg, 1.5 mmol) bei - 60 °C mit Oxalylchlorid (0.3 mL, 3 mmol), Me₂SO (0.9 mL, 6 mmol) und Triethylamin (3 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 4:1) Das Diketon **94h** wurde als farbloses Öl erhalten (261 mg, 80 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.99 - 7.46 (m 5H), 3.30 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.00 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.32 (m, 1H), 1.24-1.10 (m, 8H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 212.7, 199.6, 137.2, 132.9, 128.4, 128.0, 44.2, 32.6, 30.7, 26.8, 22.4, 15.6, 14.7.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.

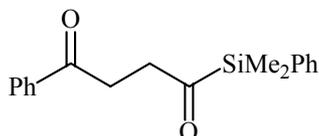
1-Phenyl-5,5-dimethyl-hexan-1,4-dion (94i)


Gemäß AAV 6 wurde 1-Phenyl-5,5-dimethyl-hexan-1,4-diol (333 mg, 1.5 mmol) bei - 60 °C mit Oxalylchlorid (0.3 mL, 3 mmol), Me₂SO (0.9 mL, 6 mmol) und Triethylamin (3 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 4:1). Das Diketon **94i** wurde als farbloses Öl erhalten (258 mg, 79 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.99 - 7.46 (m 5H), 3.26 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.97 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.22 (s, 9H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 214.5, 198.9, 136.9, 133.1, 128.6, 128.1, 44.1, 32.4, 30.8, 26.6.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.

1-Dimethylphenylsilyl-2-phenyl-1,4-butandiol (94j)


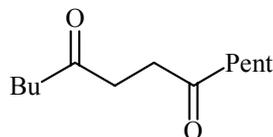
Gemäß AAV 6 wurde 1-(4-Metoxyphenyl)-4-phenyl-1,4-butandiol (450 mg, 1.5 mmol) bei - 60 °C mit Oxalylchlorid (0.3 mL, 3 mmol), Me₂SO (0.9 mL, 6 mmol) und Triethylamin (3 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 4:1). Das Diketon **94j** wurde als farbloses Öl erhalten (575 mg, 86 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.62-7.38 (m 10H), 2.94 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 2.64 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 0.79 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 207.1, 159.8, 140.8, 136.2, 134.9, 132.5, 132.3, 128.3, 128.1, 35.6, 29.9, 0.1.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹²⁰

Tridecan-5,8-dion (94k)



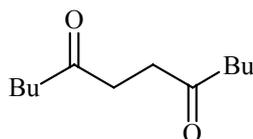
Gemäß AAV 6 wurde Tridecan-5,8-diol (324 mg, 1.5 mmol) bei - 60 °C mit Oxalylchlorid (0.3 mL, 3 mmol), Me₂SO (0.9 mL, 6 mmol und Triethylamin (3 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 4:1) Das Diketon **94k** wurde als farbloses Öl erhalten (280 mg, 88 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.30 - 3.24 (m, 4H), 2.47 - 1.60 (m, 14H), 1.16 - 1.08 (m, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 210.4, 209.8, 33.6, 32.8, 26.6, 26.1, 23.5, 23.3, 23.1, 22.8, 22.4, 14.6, 13.5.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹²¹

Dodecan-5,8-dion (94l)



Gemäß AAV 6 wurde Dodecan-5,8-diol (303 mg, 1.5 mmol) bei - 60 °C mit Oxalylchlorid (0.3 mL, 3 mmol), Me₂SO (0.9 mL, 6 mmol und Triethylamin (3 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 4:1) Das Diketon **94l** wurde als farbloses Öl erhalten (234 mg, 79 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.32 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 2.44 - 1.97 (m, 12H), 1.12 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H).

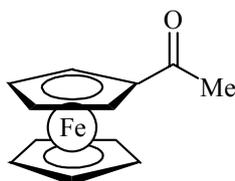
¹²⁰ G. A. Molander, C. S. Siedem, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 130.

¹²¹ M. Miyashita, B. Z. E. Awen, A. Yoshikoshi, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7569.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 214.5, 198.9, 136.9, 133.1, 128.6, 128.1, 44.1, 32.4, 30.8, 26.6.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹²²

Acetylferrocen

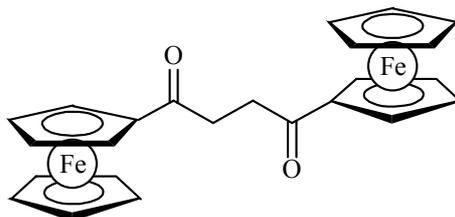


In einem 250 mL Zweihalsrundkolben mit Argoneinlass und aufgesetztem Tropftrichter wurden Ferrocen (9.30 g, 50 mmol) und Benzoylchlorid (6.38 mL, 55.0 mmol) gelöst in CH_2Cl_2 (50 mL) vorgelegt und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Im Anschluß wurde aus dem Tropftrichter langsam Aluminium(III)-chlorid (7.34 g, 55 mmol), suspendiert in CH_2Cl_2 (30 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich dabei allmählich von rot nach dunkelviolett. Nach 1 h Rühren wurde bei 0 °C langsam Wasser (30 mL, Vorsicht: Gasentwicklung !) zugetropft. Nach beendeter Hydrolyse wurde mit CH_2Cl_2 (200 mL) verdünnt, mit ges. K_2CO_3 -Lsg. (100 mL) und ges. NaCl -Lsg. (100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 6:1). Das Keton **96** (11.90 g, 41 mmol, 80 %) wurde als rotbrauner Feststoff erhalten.

Smp.: 83 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.74 (t, J = 2 Hz, 2H), 4.48 (t, J = 2 Hz, 2H), 4.18 (s, 5H), 2.23 (s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 202.1, 79.2, 72.3, 69.8, 69.5, 27.4.

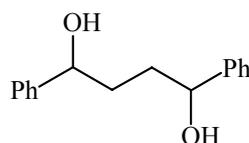
1,4-Diferrocenyl-1,4-butadion (94m)

In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wurde zu einer frisch hergestellten Lösung von LDA, hergestellt aus Diisopropylamin (1.10 g, 11 mmol) und *n*-BuLi (7 mL, 1.5 M in Pentan, 10.6 mmol), bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von Acetylferrocen (2.28 g, 10 mmol) in THF (10 mL) getropft. Das Gemisch wurde für 15 min gerührt und anschließend wurde eine Lösung von Kupfer(II)-chlorid (1.34 g, 10 mmol) in DMF (10 mL) schnell zugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und noch weitere 30 min gerührt. Die Reaktion wurde mit Salzsäure gequench (10 %, 50 mL) und mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt flashchromatographisch gereinigt (PE / CH_2Cl_2 / Ether 20 : 20 : 1 später 40 : 40 : 3). Das Produkt **94m** wurde als roter Feststoff (1.79 g, 79%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.85 (s, 4H), 4.51 (s, 4H), 4.27 (s, 10H), 3.15 (s, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 203.3, 79.2, 72.5, 70.4, 69.7, 33.5.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.

Reduktion der 1,4-Diketone**1,4-Diphenyl-1,4-butandiol (40a)**

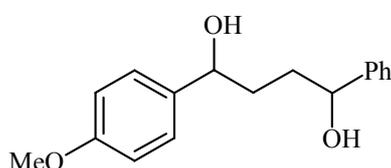
Gemäß AAV 7 wurde 1,4,-Diphenyl-1,4-butandion (238 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben.

Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40a** (222 mg, 93 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.29 – 7.08 (m, 10H), 4.52 – 4.46 (m, 2H), 3.21 (s br, 2H), 1.77 – 1.62 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 146.1, 145.5, 127.3, 126.9, 124.8, 74.3, 73.9, 34.9, 34.0.

1-(4-Metoxyphenyl)-4-phenyl-1,4-butandiol (**40b**)

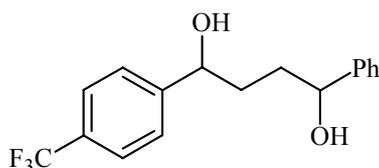


Gemäß AAV 7 wurde 1-(4-Metoxyphenyl)-4-phenyl-1,4-butandion (268 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40b** (247 mg, 91 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.27 – 7.12 (m, H), 6.80 – 6.75 (m, H), 4.65 – 4.53 (m, 2H), 3.70 (s, 3H), 2.50 (s br, 2 H), 1.84 – 1.66 (m, 4 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 159.4, 145.0, 137.1, 128.8, 127.5, 126.2, 114.2, 74.6, 74.3, 73.9, 73.1, 55.7, 35.6, 35.4.

1-(4-Trifluorphenyl)-4-phenyl-1,4-butandiol (**40c**)

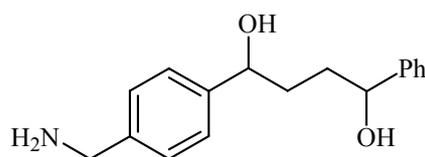


Gemäß AAV 7 wurde 1-(4-Trifluorphenyl)-4-phenyl-1,4-butandion (306 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40c** (276 mg, 89 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.76 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.52 – 7.03 (m, 7H), 4.01 – 3.92 (m, 1H), 3.86 – 3.77 (m, 1H), 2.54 – 2.31 (m, 2H), 2.12 – 2.00 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 140.2, 137.2, 132.5, 128.1, 127.4, 127.3, 125.5, 62.9, 62.1, 40.0, 39.8, 23.5, 18.8.

1-(4-Benzylamino)-4-phenyl-1,4-butandiol (**40d**)

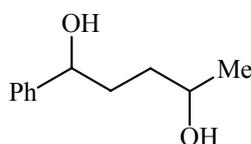


Gemäß AAV 7 wurde 1-(4-Benzylamino)-4-phenyl-1,4-butandion (267 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40d** (214 mg, 79 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ [ppm] = 7.34 – 7.23 (m, 9H), 4.53 – 4.51 (m, 2H), 3.74 (s, 2H), 2.56 – 2.54 (m, 2H), 1.70 – 1.56 (m, 4H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO): δ [ppm] = 146.7, 144.7, 142.1, 128.2, 127.1, 126.9, 126.1, 125.9, 72.8, 72.2, 71.9, 71.3, 45.6, 36.2, 36.0.

1-Phenyl-1,4-pentandiol (**40e**)

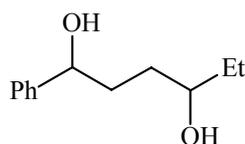


Gemäß AAV 7 wurde 1-Phenyl-1,4-pentandion (176 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40e** (159 mg, 87 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.29 - 7.19 (m, 5H), 4.69 -4.62 (m, 1H), 3.85-3.72 (m, 1H), 2.11 (br s, 2H), 1.84-1.76 (m, 2H), 1.61-1.37 (m, 2H), 1.13 (d, *J* = 6 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.0, 127.7, 126.7, 125.0, 74.7, 74.4, 67.5, 67.2, 35.2, 35.1, 34.4, 23.0, 22.8.

1-Phenyl-1,4-hexandiol (40f)

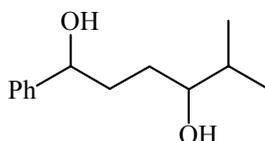


Gemäß AAV 7 wurde 1-Phenyl-1,4-hexandion (190 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40f** (175 mg, 90 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.34 – 7.16 (m, 5H), 4.66 (t, *J* = 6 Hz, 1H), 3.55 – 3.47 (m, 1H), 1.81 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 1.64 – 1.33 (m, 4H), 0.85 (t, *J* = 9 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.6, 128.2, 127.2, 125.6, 74.7, 74.4, 73.8 73.0, 34.6, 34.0, 32.6, 32.4, 30.0, 9.74.

1-Phenyl-5-methyl-1,4-hexandiol (40g)

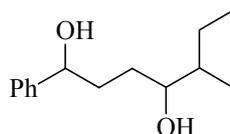


Gemäß AAV 7 wurde 1-Phenyl-5-methyl-1,4-hexandion (204 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40g** (179 mg, 86 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.28 – 7.15 (m, 5H), 4.67 – 4.56 (m, 1H), 3.48 – 3.50 (m, 1H), 1.85 – 1.74 (m, 2H), 1.57 – 1.25 (m, 4H), 1.14 – 0.99 (m, 1H), 0.84 – 0.75 (m, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145.2, 128.8, 127.7, 126.2, 75.5, 74.8, 74.4, 73.8, 40.6, 36.2, 30.7, 12.2.

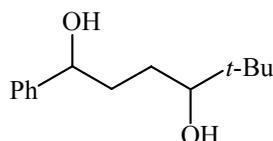
1-Phenyl-5-methyl-1,4-heptandiol (40h)



Gemäß AAV 7 wurde 1-Phenyl-5-methyl-1,4-heptandion (218 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40h** (182 mg, 82 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.27 – 7.10 (m, 5H), 4.71 – 4.58 (m, 4H), 3.20 – 3.11 (m, 1H), 1.94 – 1.18 (m, 2H), 0.82 - 0.78 (m, 6H).

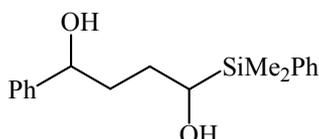
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.1, 127.4, 126.3, 124.8, 79.3, 79.0, 73.9, 73.1, 36.4, 35.6, 34.9, 34.0, 27.5, 26.3, 24.7.

1-Phenyl-5,5-dimethyl-hexan-1,4-diol (40i)


Gemäß AAV xx wurde 1-Phenyl-5,5-dimethyl-hexan-1,4-dion (218 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40i** (181 mg, 87 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.25 – 7.08 (m, 5H), 4.70 - 4.54 (m, 4H), 3.20 - 3.08 (m, 2H), 1.92 – 1.48 (m, 4H), 0.82 (s, 4.5H), 0.80 (s, 4.5H).

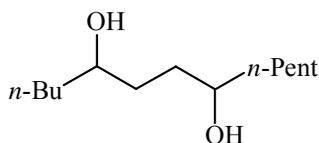
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.1, 127.4, 126.3, 124.8, 79.3, 79.0, 73.9, 73.1, 36.4, 35.6, 34.9, 34.0, 27.5, 26.3, 24.7.

1-Dimethylphenylsilyl-2-phenyl-1,4-butandiol (40j)


Gemäß AAV 7 wurde 1,4-Diphenyl-1,4-butandion (296 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40j** (273 mg, 91 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.27 – 6.89 (m, 11H), 4.64 – 4.60 (m, 1H), 3.49 – 3.42 (m, 1H), 1.91 – 1.59 (m, 4H), 0.00 (s, 6H).

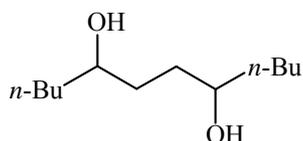
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 140.9, 136.5, 134.4, 134.1, 129.1, 127.9, 127.5, 126.2, 74.8, 74.2, 55.4, 55.0, 32.6, 32.4, 15.6, 1.0.

Dodecan-5,8-diol (40k)


Gemäß AAV 7 wurde 5,8-Tridecandion (212 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40k** (198 mg, 92 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.60-3.52 (m, 2H), 2.84 (s br, 2H), 1.62-1.18 (m, 14H), 0.86 – 0.81 (m, 3H).

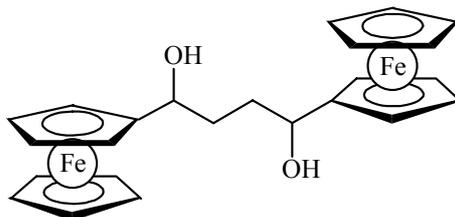
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 72.2, 71.0, 70.9, 70.8, 36.5, 36.3, 33.1, 32.1, 27.2, 27.0, 21.8, 13.41.

Dodecan-5,8-diol (40l)


Gemäß AAV 7 wurde 5,8-Dodecandion (198 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40l** (170 mg, 84 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.60-3.52 (m, 2H), 2.84 (br s, 2H), 1.62-1.18 (m, 12H), 0.86 – 0.81 (m, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 72.4, 72.0, 36.5, 36.3, 33.1, 32.1, 27.0, 21.8, 13.41.

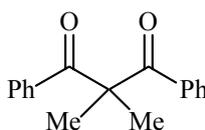
1,4-Diferrocenyl-1,4-butandiol (40m)

Gemäß AAV 7 wurde 1,4-Ferrocenyl-1,4-butandion (454 mg, 1.0 mmol) in Ether (10mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise LAH (152 mg, 4.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **40m** (343 mg, 75 %) als roten Feststoff.

Smp: 122 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.17 – 3.92 (m, 18H), 2.30 – 2.18 (m, 2H), 1.49 – 4.46 (m, 2H), 1.19 – 1.17 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 88.4, 88.3, 77.9, 77.1, 68.0, 67.5, 67.3, 66.0, 32.2.

2,2-Dimethyl-1,3-diphenyl-1,3-propan-dion (109)

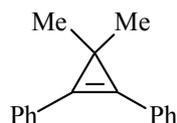
In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten Schlenkkolben wurde 1,3-Diphenyl-1,3-propan-dion (6.72 g, 30 mmol) in DMSO (80 mL) und Chloroform (40 mL) gelöst. Bei 0 °C wurden K₂CO₃ (15.0 g, 0.11 mol) und Methyljodid (12.8 g, 90 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei 0 °C gerührt und anschließend bei RT für weitere 12 h. Es wurden 100 mL Ether zugegeben und filtriert. Die organische Phase wurde mit H₂O (2 x 50 mL) und ges. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether, 4:1). Das Produkt **109** wurde als farbloser Feststoff (4.60 g, 61%) erhalten.

Smp.: 95 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.99 - 7.76 (m, 4H), 7.56 - 7.15 (m, 6H), 1.62 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 200.0, 143.8, 133.0, 129.3, 128.2, 59.2, 25.4.

2,2-Dimethyl-1,3-diphenyl-cyclopropen (**110**)^{72b}



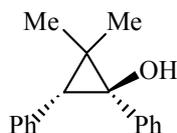
Gemäß AAV 4 wurde Titan(IV)chlorid (4.68 g, 25 mmol) bei -20 °C in THF (50 mL) gelöst und nach Zugabe von Zink (6.5 g, 0.1 mol), Pyridin (7.7 mL, 0.1 mol) und Diketon **109** (2.52 g, 10 mmol) bei Raumtemperatur für 5 h gerührt. Das Produkt **110** wurde als farbloser Feststoff (1.74 g, 79%) erhalten.

Smp.: 84 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.66 - 7.63 (m, 4H), 7.48 - 7.43 (m, 4H), 7.35 - 7.29 (m, 2H), 1.50 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 130.3, 129.2, 128.7, 128.0, 124.2, 24.7, 20.4.

3,3-Dimethyl-1,2-Diphenylcyclopropanol (**111**)



Nach AAV 5 wurden 2,2-Dimethyl-1,3-diphenyl-cyclopropen **110** (222mg, 1.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschließend mit Boran-THF-Komplex (1.0 mL, 1.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C für 16 h gerührt und mit NaOH (6 mL, 2 M in H₂O) und H₂O₂-Lösung (6 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **111** (204 mg, 86 %) als farbloses Öl.

IR : 3045 (m), 2982 (m), 1646 (s), 1490 (s), 1129 (m), 989 (m), 768 (m) cm⁻¹.

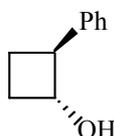
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.97 - 7.67 (m, 4 H), 7.24 – 7.06 (m, 6H), 4.05 (s, 1H), 1.72 (s, 6H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 132.4, 129.2, 129.0, 128.7, 128.5, 128.0, 126.7, 125.8, 80.2, 46.8, 25.2, 21.0.

MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 238 (M⁺, 34), 220 (54), 194 (14), 178 (45), 165 (32), 152 (12), 147 (100), 142 (14), 133 (21), 129 (92), 120 (75), 115 (59), 104 (38), 91 (100), 77 (25).

C₁₇H₁₈O: HRMS ber.: 238.1358,
gef.: 238.1366.

1-Phenyl-2-cyclobutanol (131)



Nach AAV 5 wurde 1-Phenyl-cyclobuten (206 mg, 1.0 mmol) in THF (10 mL) gelöst und anschließend mit Boran-THF-Komplex (1.0 mL, 1.0 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C für 3 h gerührt und mit NaOH (6 mL, 2M) und H₂O₂-Lösung (6 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan/Ether: 4/1). Man erhielt das Produkt **131** (215 mg, 89 %) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.23 – 7.01 (m, 5H), 4.10 – 4.05 (m, 1H), 4.00 – 3.90 (m, 1H), 2.96 – 2.83 (m, 1H), 2.54 – 2.50 (m, 1H), 2.21 – 2.10 (m, 2H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 135.6, 127.6, 126.9, 125.8, 61.8, 41.5, 22.7, 19.5.

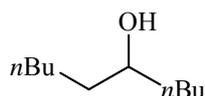
MS (EI, m/z (rel. Int.)) = 147 (M⁺, 1), 130 (31), 104 (100), 91 (12), 77 (13).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.¹²³

Hydroborierungsexperimente

5-Octanol (136)

123 H. Nemoto, J. Miyata, H. Hakamata, M. Nagamochi, K. Fukumoto, *Tetrahedron* **1995**, 51, 5511.

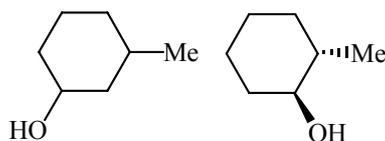


Gemäss AAV 8 wurde 4-Octen (12 mg, 1 mmol) in Ether (2 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde das Borolan **40a** (1.2 mL, 1.2 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und für 16 h gerührt. Danach wurde mit NaOH (4 mL, 2 M in H₂O) und H₂O₂ (4 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan / Ether 4 : 1). Das Produkt **136** wurde als farbloses Öl (110 mg, 84 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.95 - 3.90 (m, 1H), 1.52 - 0.85 (m, 16H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 71.2, 40.0, 37.4, 28.2, 23.0, 19.1, 14.2.

Hydroborierung von 3-Methylcyclohexen



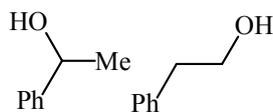
Gemäss AAV 8 wurde das 3-Methylcyclohexen (96 mg, 1 mmol) in Ether (2 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde das Borolan **40a** (1.2 mL, 1.2 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und für 16 h gerührt. Danach wurde mit NaOH (4 mL, 2 M in H₂O) und H₂O₂ (4 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan / Ether 4 : 1). Das Produkt **144** wurde als farbloses Öl (87 mg, 76 %) erhalten. Das Verhältnis **144a:144b** war: 72:28.

GC: Säule B, 50 °C (1min) bis 250 °C (25 °C/min) **144a**: 2.43 min, **144b**: 2.64 min.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.82 - 2.68 (m, 2H), 1.55 - 1.20 (m, 13H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 68.4, 69.0, 39.7, 29.5, 26.0, 25.9, 25.0, 24.8, 23.2, 22.8.

Hydroborierung von Styrol



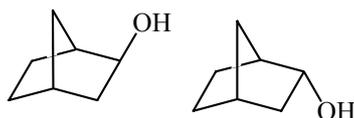
Gemäss AAV 8 wurde das Styrol (104 mg, 1 mmol) in Ether (2 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde das Borolan **40a** (1.2 mL, 1.2 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und für 16 h gerührt. Danach wurde mit NaOH (4 mL, 2 M in H₂O) und H₂O₂ (4 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan / Ether 4 : 1). Das Produkt **145** wurde als farbloses Öl (102 mg, 84 %) erhalten. Das Verhältnis **145a:145b** war: 15:85.

GC: Säule B, 50 °C (1min) bis 250 °C (25 °C/min) **145a:** 2.10 min, **145b:** 2.24 min.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.39 - 7.05 (m, 5H), 4.91 - 4.84 (m, 1H), 3.52 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.63 - 2.59 (m, 2H) 1.50 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 146.0, 138.9, 128.6, 128.4, 128.2, 127.0, 126.3, 125.4, 69.9, 63.0, 39.0, 25.0.

Hydroborierung von Norbornen



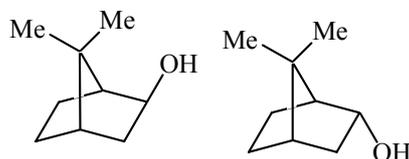
Gemäss AAV 8 wurde das Norbornen (94 mg, 1 mmol) in Ether (2 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde das Borolan **40a** (1.2 mL, 1.2 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und für 16 h gerührt. Danach wurde mit NaOH (4 mL, 2 M in H₂O) und H₂O₂ (4 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan / Ether 4 : 1). Das Produkt **146** wurde als farbloses Öl (78 mg, 70 %) erhalten. Das Verhältnis **146a:146b** war: 99:1.

GC: Säule B, 50 °C (1min) bis 250 °C (25 °C/min) **146a:** 1.94 min, **146b:** 2.02 min.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.01 (br s, 2H), 2.00 - 1.06 (m, 10H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 73.7, 73.5, 43.5, 43.1, 41.0, 39.9, 35.3, 33.6, 33.5, 29.2, 22.4.

Hydroborierung von Dimethylnorbornen



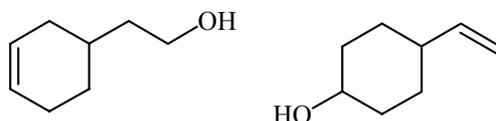
Gemäss AAV 8 wurde das 4-Octen (122 mg, 1 mmol) in Ether (2 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde das Borolan **40a** (1.2 mL, 1.2 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und für 16 h gerührt. Danach wurde mit NaOH (4 mL, 2 M in H_2O) und H_2O_2 (4 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan / Ether 4 : 1). Das Produkt **147** wurde als farbloses Öl (102 mg, 73 %) erhalten. Das Verhältnis **147a:147b** war: 11:89.

GC: Säule B, 50 °C (1min) bis 250 °C (25 °C/min) **147a**: 2.12 min, **147b**: 2.30 min.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.21 - 4.15 (m, 1H), 1.84 - 1.33 (m, 8H), 1.16 (s, 3H), 1.10 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 75.0, 74.8, 48.2, 48.1, 46.5, 45.8, 44.5, 40.9, 28.5, 28.4, 26.7, 24.7, 23.5, 23.2.

Hydroborierung von 1-Ethenyl-4-cyclohexen



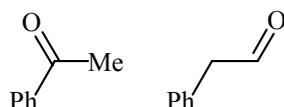
Gemäss AAV 8 wurde das 1-Ethenyl-4-cyclohexen (108 mg, 1 mmol) in Ether (2 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde das Borolan **40a** (1.2 mL, 1.2 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und für 16 h gerührt. Danach wurde mit NaOH (4 mL, 2 M in H_2O) und H_2O_2 (4 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan / Ether 4 : 1). Das Produkt **148** wurde als farbloses Öl (106 mg, 84 %) erhalten. Das Verhältnis **148a:148b** war: 99:1.

GC: Säule B, 50 °C (1min) bis 250 °C (25 °C/min) **148a:** 2.16 min, **148b:** 2.40 min.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.72 - 5.48 (m, 2H), 4.97 - 4.86 (m, 1H), 3.85 - 3.56 (m, 2H), 1.74 - 1.10 (m, 8H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.6, 128.3, 126.2, 113.8, 70.4, 60.8, 40.6, 39.4, 32.7, 32.3, 32.0, 27.9, 25.2, 24.0.

Hydroborierung von Phenylacetylen



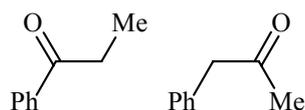
Gemäss AAV 8 wurde das Phenylacetylen (102 mg, 1 mmol) in Ether (2 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde das Borolan **40a** (1.2 mL, 1.2 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und für 16 h gerührt. Danach wurde mit NaOH (4 mL, 2 M in H₂O) und H₂O₂ (4 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch gereinigt (Pentan / Ether 4 : 1). Das Produkt **153** wurde als farbloses Öl (83 mg, 69 %) erhalten. Das Verhältnis **153a:153b** war: 10:90.

GC: Säule B, 50 °C (1min) bis 250 °C (25 °C/min) **153a:** 2.22 min, **153b:** 2.10 min.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.71 (m, 1H), 7.93 - 7.36 (m, 5H), 3.59 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.51 (s, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 199.3, 196.4, 136.9, 131.8, 129.7, 129.1, 128.5, 128.2, 127.6, 50.6, 25.2.

Hydroborierung von 1-Phenyl-1-propin



Gemäss AAV 8 wurde das 1-Phenyl-1-propin (116 mg, 1 mmol) in Ether (2 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde das Borolan **40a** (1.2 mL, 1.2 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und für 16 h gerührt. Danach wurde mit NaOH (4 mL, 2 M in H₂O) und H₂O₂ (4 mL, 30 %ig) gequenchet. Das Rohprodukt wurde

flashchromatographisch gereinigt (Pentan / Ether 4 : 1). Das Produkt **154** wurde als farbloses Öl (96 mg, 72 %) erhalten. Das Verhältnis **154a:154b** war: 70:30.

GC: Säule B, 50 °C (1min) bis 250 °C (25 °C/min) **154a**: 2.44 min, **154b**: 2.38 min.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.90 - 7.88 (m, 1H), 7.46 - 6.91 (m, 4H), 3.66 (s, 2H), 2.91 - 2.88 (m, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.16 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 205.6, 198.7, 137.1, 134.9, 131.5, 129.3, 128.8, 128.2, 127.3, 126.9, 50.7, 37.8, 29.0, 7.2.

Strukturdaten der Rechnungen

103a-TS-2

```

\\0,1\B,0,-0.028012,1.49507,1.567428\H,0,-0.02
2405,2.64277,1.965762\H,0,-0.117913,0.663541,2.426576\C,0,0.990457,1.3
04659,0.398637\C,0,-1.417342,1.66043,0.353125\H,0,-2.051247,2.302075,0
.978878\C,0,0.721372,2.272867,-0.741121\C,0,1.990951,0.240523,0.24623\
C,0,-2.136631,0.389593,0.036579\C,0,-0.803936,2.499734,-0.770472\H,0,1
.073187,1.888544,-1.723281\H,0,1.277509,3.221141,-0.563853\H,0,-1.2178
44,2.261822,-1.773944\H,0,-1.032511,3.577302,-0.612204\C,0,1.755634,-1
.066982,0.751245\C,0,2.722108,-2.080526,0.618762\C,0,3.95487,-1.809969
,0.004085\C,0,4.217014,-0.516424,-0.486677\C,0,3.248856,0.490717,-0.37
4563\H,0,0.81031,-1.311747,1.239066\H,0,2.511228,-3.079456,1.002536\H,
0,4.706562,-2.594339,-0.091244\H,0,5.176567,-0.297052,-0.956217\H,0,3.
490134,1.485229,-0.754456\C,0,-3.203577,-0.025602,0.881504\C,0,-3.9128
84,-1.21282,0.642789\C,0,-3.580961,-2.029754,-0.451935\C,0,-2.531677,-
1.643874,-1.299588\C,0,-1.820896,-0.45506,-1.056683\H,0,-3.488609,0.58
2622,1.742239\H,0,-4.725732,-1.501719,1.310255\H,0,-4.132282,-2.950944
,-0.639582\H,0,-2.26334,-2.267367,-2.153421\H,0,-1.013686,-0.202842,-1
.745758\

```

E1

```

\\0,1\C,0,-1.2167760059,-1.8560276843,-1.2000996269\C,0,-0.8725502123
,-1.4603181108,0.0102373051\H,0,-0.5354156708,-1.6849861986,-2.0208861
89\H,0,-1.5397050202,-1.6137846273,0.8443344317\C,0,-2.5052552084,-2.5
435928253,-1.5541516197\H,0,-3.137948125,-2.6727006003,-0.6832882139\H
,0,-3.0593987259,-1.9722430034,-2.2942389898\H,0,-2.3172177369,-3.5239
307857,-1.9842879687\C,0,0.4361276341,-0.8046914099,0.3607870854\H,0,0
.965165023,-0.5545057898,-0.5520326771\O,0,0.1750365917,0.364878849,1.
1205127323\C,0,1.3164910417,-1.7113764617,1.2126753497\H,0,2.244316791
4,-1.2086445991,1.4634511275\P,0,0.3514519236,1.9289229731,0.652831420
1\C,0,-0.4697667681,1.9929000111,-1.00200329\H,0,-0.360867387,3.000425
8507,-1.3939224239\H,0,-0.062610364,1.2992627948,-1.7300567616\H,0,-1.
5295151309,1.7922296,-0.8914840871\C,0,2.1184578399,2.0060818509,0.111
4556419\H,0,2.7666995854,1.8417855568,0.9656792155\H,0,2.3802456453,1.
2943347736,-0.6652921279\H,0,2.3184659588,3.0051113423,-0.2658553617\H

```

,0,0.8085128258,-1.9643850389,2.1368453559\H,0,1.5468308166,-2.6286968
836,0.6810564359\\

E2

\\0,1\C,0,1.1671475869,2.2591507934,-0.9033924424\C,0,0.8937431019,1.
5928437118,0.2045871764\H,0,1.600495511,1.6308691042,1.0175199799\H,0,
2.0944994891,2.8093552964,-0.9309994627\C,0,-0.3305590234,0.7703550249
,0.5177586329\H,0,-0.8558914764,0.5101725615,-0.3912758373\O,0,0.08242
31693,-0.4067300183,1.1939905608\P,0,0.1396238725,-1.9372220695,0.6007
4943\C,0,0.9685351246,-1.7447298736,-1.0400902492\H,0,1.0043225775,-2.
7203363912,-1.517025367\H,0,0.4703509069,-1.0553324898,-1.7136443318\H
,0,1.9890599279,-1.4077802715,-0.8967229905\C,0,-1.5948165765,-2.22717
81265,0.0269559396\H,0,-2.2641054994,-2.2211920128,0.8807370958\H,0,-1
.9533684719,-1.5056629488,-0.700553932\H,0,-1.6462160395,-3.2141054485
, -0.4243804982\C,0,-1.2861359954,1.5129158046,1.4448542069\H,0,-0.7842
040059,1.7695421604,2.3711084173\H,0,-1.6383871715,2.4266574639,0.9776
51272\H,0,-2.140249473,0.8882092734,1.683228926\C,0,0.3420266362,2.366
5396089,-2.157370485\H,0,-0.5701985955,1.7848345565,-2.1192707677\H,0,
0.0648191361,3.4014868244,-2.3401380534\H,0,0.9156846172,2.0360718495,
-3.0192170612\\

E3

\\0,1\C,0,1.0157554449,1.7753041569,-1.27033963\C,0,0.9038793144,1.2
683600698,-0.0521197383\H,0,1.829579284,0.9906244863,0.4250777434\H,0,
2.0254803654,1.8462264688,-1.6454190132\C,0,-0.2631060355,1.0452866708
,0.8847122492\O,0,-0.2292295277,-0.2529411654,1.4654619974\P,0,-0.1190
727613,-1.7885397685,0.8887060912\C,0,1.6356832715,-1.9509311226,0.325
6306767\H,0,1.7920050608,-2.9862717917,0.0339006966\H,0,1.9026259422,-
1.313402708,-0.5080227403\H,0,2.3018290014,-1.742933875,1.1565087479\C
,0,-0.9411799883,-1.7724210349,-0.767528278\H,0,-2.0112122684,-1.63451
56798,-0.6607248949\H,0,-0.5499738307,-1.0238116474,-1.4469967306\H,0,
-0.7826499082,-2.7514716408,-1.2121239429\H,0,-0.0692174172,1.68954166
2,1.736198132\C,0,-0.004704743,2.287713256,-2.2508758969\H,0,-1.024627
4988,2.2090886223,-1.9128634904\H,0,0.1956067664,3.3318767061,-2.47763
33071\H,0,0.0815490891,1.742989511,-3.1875734683\C,0,-1.6748470613,1.3
689045829,0.4133834504\H,0,-1.9685513787,0.803095551,-0.4599053046\H,0
, -2.3617882794,1.1313750748,1.2171207872\H,0,-1.7696085022,2.425915638
1,0.1909924398\\

E4

\\0,1\C,0,0.8617592063,1.7622526227,-1.2083038255\C,0,0.7809715413,1.
2479486626,0.0050929764\H,0,1.6854548544,0.9371328716,0.503362197\C,0,
-0.4626946879,1.0966236249,0.8467743177\O,0,-0.5909174809,-0.199478563
8,1.4161468668\P,0,-0.524363446,-1.7401328267,0.8499924722\C,0,1.25261
22331,-2.0029851198,0.4064072485\H,0,1.369697071,-3.0471834456,0.12825
81848\H,0,1.6100763889,-1.3875808957,-0.410073578\H,0,1.8731722175,-1.
8273808098,1.2790523558\C,0,-1.2321145713,-1.6885052819,-0.857378971\H
,0,-2.292229675,-1.4637561319,-0.8220998358\H,0,-0.7396308501,-0.98455
02396,-1.5182036675\H,0,-1.1244441958,-2.6846935925,-1.2786021123\H,0,
-0.3197058647,1.7256158001,1.7192291926\H,0,-0.0329839034,2.0871144901
, -1.7137340731\C,0,-1.7671057922,1.533800258,0.1916863131\H,0,-1.96492

01369,1.0084670228,-0.7337947569\H,0,-2.5849276921,1.3411348899,0.8756
 109739\H,0,-1.7445970341,2.5978231242,-0.0193751\C,0,2.1413864212,1.94
 91823553,-1.9750499723\H,0,2.1092710708,1.4122842723,-2.9195272528\H,0
 ,2.3012065141,2.9978872871,-2.2114715712\H,0,2.9984666683,1.5956035368
 ,-1.4130614951\\

E5

\\0,1\C,0,-1.269277746,-2.0080736269,-0.9432273459\C,0,-0.9066057637
 ,-1.3927268622,0.1667358608\H,0,-0.5099999281,-2.2772399472,-1.6620384
 713\H,0,-1.6496876989,-1.105570634,0.8958895818\C,0,-2.6784215719,-2.3
 798516574,-1.3090814793\H,0,-3.3828432177,-2.0693865501,-0.5455001472\
 H,0,-2.9693332848,-1.9171771264,-2.2484266194\H,0,-2.7739854828,-3.454
 5109801,-1.4410262749\C,0,0.5136108488,-1.0459028548,0.527092306\H,0,1
 .1682581879,-1.3405276165,-0.2876897313\O,0,0.6421645747,0.3492749585,
 0.7503050142\C,0,0.9614501904,-1.7339587238,1.8089470635\H,0,1.9802632
 243,-1.450774016,2.048569428\P,0,0.7950998036,1.3861034835,-0.52976151
 31\C,0,-0.7824623141,2.3306313921,-0.3928682566\H,0,-0.9669731552,2.65
 94230244,0.6248850335\H,0,-0.7451989545,3.200503209,-1.0429163926\H,0,
 -1.6113518428,1.7095333469,-0.7135430432\C,0,1.9341160628,2.5947052075
 ,0.263515054\H,0,1.5798428931,2.8925361017,1.24490939\H,0,2.919136787,
 2.1539619323,0.3703427703\H,0,2.0269223796,3.4778208403,-0.3620453447\
 H,0,0.3244378518,-1.4410745987,2.6367927165\H,0,0.9122403511,-2.812206
 1538,1.6991004727\\

E6

\\0,1\C\C,1,1.34009\H,2,1.09106,1,116.0352\H,1,1.09169,2,115.21106,3,
 0.0535,0\C,2,1.51385,1,133.6259,4,179.26274,0\O,5,1.4488,2,109.50352,1
 ,130.8109,0\P,6,1.69333,5,119.19295,2,-62.92118,0\C,7,1.85762,6,96.769
 53,5,-139.95194,0\H,8,1.0964,7,109.64682,6,-167.23743,0\H,8,1.09586,7,
 111.58594,6,-46.23184,0\H,8,1.09461,7,109.57308,6,74.27755,0\C,7,1.859
 86,6,99.0344,5,120.30342,0\H,12,1.09455,7,109.52636,6,-75.87822,0\H,12
 ,1.09594,7,111.5868,6,44.761,0\H,12,1.09677,7,109.68474,6,165.81409,0\
 H,5,1.0994,2,106.28934,1,-119.49118,0\C,1,1.50332,2,131.75685,5,-0.719
 67,0\H,17,1.08874,1,114.17191,2,1.73054,0\H,17,1.09863,1,110.11303,2,1
 23.55529,0\H,17,1.09844,1,109.94024,2,-119.60469,0\C,5,1.5273,2,119.38
 308,1,1.91673,0\H,21,1.09403,5,111.79177,2,60.34285,0\H,21,1.09498,5,1
 08.62503,2,179.71403,0\H,21,1.09502,5,111.15913,2,-61.5595,0\\

E7

\\0,1\C,0,1.066820428,1.1461973377,-2.0543140798\C,0,0.836107955,1.25
 78720873,-0.7595814479\H,0,1.6718650167,1.3432477091,-0.0814164533\C,0
 ,-0.5063486612,1.3032541886,-0.0699515806\O,0,-0.5483668674,0.36423820
 9,0.9967986092\P,0,-0.4364257692,-1.2702802698,0.7475647363\C,0,-1.696
 2718442,-1.7948293904,1.9837475335\H,0,-1.6469515813,-2.870503316,2.12
 65645322\H,0,-1.5466274207,-1.3036593089,2.9396736322\H,0,-2.688943597
 9,-1.5503942264,1.6215385583\C,0,1.0911340474,-1.6281353458,1.71564398
 53\H,0,1.9633436641,-1.2822797987,1.1717201232\H,0,1.0719264819,-1.143
 9650515,2.6867582207\H,0,1.1916323555,-2.7006463721,1.8575379108\H,0,-
 0.573802962,2.258602539,0.439372918\H,0,0.2400917928,1.0593752643,-2.7
 399060878\C,0,-1.7232246886,1.1741854751,-0.976935635\H,0,-1.717291529
 6,0.2436783832,-1.5322700598\H,0,-2.6222687939,1.2061551663,-0.3717492

198\H,0,-1.7622022683,1.9965695942,-1.6834099877\C,0,2.432200257,1.127
8326054,-2.6821494876\H,0,2.5897492466,0.2056163636,-3.2350795174\H,0,
2.5452653568,1.9458970143,-3.388928045\H,0,3.2150307563,1.2143426663,-
1.9370221711\\

E8

\\0,1\C\C,1,1.33899\H,2,1.09085,1,118.46304\C,2,1.50733,1,128.00626,3
, -179.9674,0\O,4,1.44561,2,110.04716,1,124.26538,0\P,5,1.68834,4,117.7
8594,2,-78.82228,0\C,6,1.86038,5,100.40133,4,112.19593,0\H,7,1.09604,6
,111.81928,5,47.21699,0\H,7,1.09685,6,109.60473,5,168.32034,0\H,7,1.09
44,6,109.23919,5,-73.41097,0\C,6,1.85615,5,96.64984,4,-147.75788,0\H,1
1,1.09445,6,109.64491,5,72.95658,0\H,11,1.09634,6,109.5524,5,-168.4801
9,0\H,11,1.09583,6,111.47768,5,-47.62266,0\C,4,1.52833,2,111.82819,1,-
118.09844,0\H,15,1.09557,4,110.3922,2,-58.1132,0\H,15,1.09528,4,110.48
165,2,61.86901,0\H,15,1.09486,4,110.18948,2,-177.65218,0\C,1,1.50345,2
,128.3396,4,0.03543,0\H,19,1.09283,1,113.14004,2,-4.43422,0\H,19,1.098
67,1,110.69187,2,116.85214,0\H,19,1.09786,1,110.46898,2,-125.38395,0\H
,4,1.09699,2,110.5011,1,3.81717,0\H,1,1.0911,2,117.08632,4,179.63803,0
\\

P1

\\0,1\C,0,0.863569303,-0.9445022702,0.8889368616\H,0,0.5658091028,-0.
8836796988,1.9370510016\C,0,2.1693704299,-0.9902152104,0.6057110542\H,
0,2.4905595895,-1.0448400288,-0.4334837641\C,0,3.2669900428,-0.9681967
642,1.6303386764\H,0,3.9282844623,-0.1041422627,1.480656739\H,0,3.8998
105337,-1.8630224925,1.5559185766\C,0,-0.2710153022,-0.9449729805,-0.1
083205296\H,0,-1.1031168538,-1.522620249,0.3217656594\C,0,0.0898199258
, -1.5328907495,-1.4827316251\H,0,0.8024589248,-0.8914449731,-2.0088007
234\H,0,0.5331066638,-2.5273291238,-1.3635580467\H,0,-0.7972245099,-1.
6308225198,-2.1175313787\P,0,-0.9226608214,0.7936321765,-0.3461463697\
H,0,2.868768664,-0.9181724148,2.6496298021\C,0,-2.6232553981,0.5660114
376,-1.0082214281\H,0,-3.0976565571,1.5477142507,-1.1047315477\H,0,-2.
5764746341,0.1136789502,-2.0029517436\H,0,-3.2372900751,-0.0642041493,
-0.3555935734\C,0,-1.2062392518,1.4471439696,1.3449937669\H,0,-1.71733
34449,2.4120950869,1.270096064\H,0,-1.8155001538,0.7674211673,1.951309
6114\H,0,-0.243364874,1.6042913899,1.8379755656\O,0,-0.0495453767,1.66
32912282,-1.2062246694\\

P2

\\0,1\C,0,0.9699046754,-1.003277166,0.6932697631\H,0,0.7432485639,-1.
0699430537,1.7598136395\C,0,2.2472722771,-0.954961215,0.3032339022\H,0
,2.4661705861,-0.8738766622,-0.7619723716\C,0,3.4318485291,-0.98589026
51,1.2241465205\H,0,4.0354680639,-0.0746412426,1.1173280967\H,0,4.0954
550454,-1.8300022362,0.9923261942\C,0,-0.2228481909,-0.9421144589,-0.2
297585282\H,0,0.0932534842,-1.2536130648,-1.2347646786\P,0,-0.70856007
07,0.8426174168,-0.4984517733\H,0,3.1277907773,-1.0707555235,2.2732240
795\C,0,-2.3406636601,0.8025325443,-1.3429752643\H,0,-2.6356870237,1.8
340892458,-1.5598928781\H,0,-2.2481932916,0.2706914494,-2.2953603949\H
,0,-3.1219236392,0.3286145829,-0.7408446604\C,0,-1.0822420536,1.517614
3178,1.1668905948\H,0,-1.8251037622,0.9173143287,1.7031340932\H,0,-0.1
591568412,1.5554486605,1.751812787\H,0,-1.4620980672,2.5382711436,1.05

85006516\O,0,0.3286628915,1.6192764694,-1.2588237301\C,0,-1.3636534861
 ,-1.8594216921,0.2461559204\H,0,-1.7579192374,-1.5427107025,1.21951423
 4\H,0,-2.1959211072,-1.8848401848,-0.4639590098\H,0,-0.9939941678,-2.8
 844121367,0.362729206\\

P3

\\0,1\C,0,0.9965091407,-1.0530919062,0.9728299812\H,0,0.7699064952,-1
 .1367801812,2.0367589681\C,0,2.2854531487,-1.0244734886,0.609777821\H,
 0,3.0243250676,-1.1055125321,1.4083555808\C,0,-0.2187689207,-0.9744411
 785,0.0756753303\H,0,0.02827988,-1.379111911,-0.9143543008\P,0,-0.6121
 281133,0.8113299567,-0.3015160523\C,0,-2.3049329132,0.8252011726,-1.01
 79721891\H,0,-2.545051581,1.8553475896,-1.299525997\H,0,-2.3232207913,
 0.2133897317,-1.9255398216\H,0,-3.066338821,0.4591596299,-0.3223668192
 \C,0,-0.8017386888,1.6356211663,1.326506158\H,0,-1.5291824936,1.126569
 696,1.9680237871\H,0,0.1697651303,1.653139097,1.8278554728\H,0,-1.1286
 823199,2.6679220309,1.1678685679\O,0,0.4100303614,1.449701767,-1.20070
 67729\C,0,-1.3915481541,-1.7821818596,0.6612885735\H,0,-1.7237463224,-
 1.372924244,1.6234094582\H,0,-2.2534765143,-1.8071911687,-0.0123949152
 \H,0,-1.0783347435,-2.8170612658,0.83972902\C,0,2.8517267943,-0.891281
 3841,-0.7738749915\H,0,3.5078729866,-0.0135690933,-0.8300063016\H,0,3.
 4671168927,-1.7655804872,-1.0284679823\H,0,2.0822435022,-0.7574755102,
 -1.5363338482\\

P4

\\0,1\C\H,1,1.08996\C,1,1.3413,2,116.45397\H,3,1.09138,1,115.80444,2,
 1.34715,0\C,1,1.52053,2,114.13098,3,178.7534,0\P,5,1.86599,1,112.78112
 ,2,111.12288,0\C,6,1.8392,5,104.70562,1,-159.00397,0\H,7,1.09458,6,108
 .64988,5,174.87795,0\H,7,1.09375,6,109.59485,5,-67.35406,0\H,7,1.09526
 ,6,112.36927,5,54.19091,0\C,6,1.83352,5,104.97656,1,-49.74696,0\H,11,1
 .09559,6,111.87837,5,-53.56966,0\H,11,1.09298,6,108.97337,5,67.06791,0
 \H,11,1.09439,6,109.03313,5,-174.34221,0\O,6,1.50554,5,114.67034,1,76.
 51912,0\H,5,1.09905,1,106.85429,2,-3.30352,0\C,3,1.50401,1,129.4161,2,
 -179.22031,0\H,17,1.09741,3,109.85339,1,136.54798,0\H,17,1.09983,3,110
 .62209,1,-106.31933,0\H,17,1.0915,3,112.88308,1,16.68711,0\C,5,1.54356
 ,1,113.88855,2,-122.05839,0\H,21,1.09211,5,111.41531,1,-68.78139,0\H,2
 1,1.09508,5,109.85962,1,51.28706,0\H,21,1.09604,5,111.3483,1,170.79593
 ,0\\

U1

\\0,1\C,0,-0.3643173544,-1.6557100035,-0.5975446048\C,0,-0.2486233639
 ,-1.6158682942,0.7849051663\H,0,0.5536772265,-1.7454260851,-1.17614667
 04\H,0,-1.1588846152,-1.6364558835,1.3853767827\C,0,-1.6170235363,-2.0
 764764955,-1.3168241508\H,0,-2.5148268186,-1.8378641286,-0.7371760373\
 H,0,-1.7014640256,-1.5958352441,-2.2962862133\H,0,-1.6098458072,-3.163
 2623848,-1.4867711058\C,0,0.89972857,-1.0432957063,1.3504299397\H,0,1.
 8329515697,-1.1577515737,0.8042162656\O,0,0.7546261412,0.8383228093,0.
 7391860864\C,0,1.0502130125,-0.8041271333,2.8210365758\H,0,1.679338941
 9,0.0731384242,2.9955698665\P,0,0.0099423462,0.9016836202,-0.644968526
 \C,0,-1.4409871815,2.03616431,-0.4313269958\H,0,-1.137675533,2.9971942
 545,-0.0010137595\H,0,-1.9320627447,2.2121414982,-1.3951590328\H,0,-2.
 1625779451,1.5664593771,0.2445946122\C,0,1.1104409625,1.8621509324,-1.

7920266563\H,0,2.0414670501,1.3066980292,-1.9424988028\H,0,0.622180692
6,1.9886109666,-2.764926688\H,0,1.35740093,2.8484685762,-1.3835143043\
H,0,0.0799314689,-0.636790583,3.2991636438\H,0,1.5276586338,-1.6681876
782,3.303714997\

U2

\0,1\C,0.158061687,-1.6924492673,-0.2401887544\C,0.125577326,-1
.4893979161,1.1342925631\H,1.0909704706,-1.5195402511,-0.7698584572\H,
-0.7925346356,-1.7589760348,1.65647977\C,-0.8113284892,-2.5940694936,-
0.9574902813\H,-1.7805361344,-2.6321446829,-0.4491608705\H,-0.97579760
21,-2.271310446,-1.9902493427\H,-0.4161405328,-3.6198223408,-0.9959117
848\C,0.9187400711,-0.4906692453,1.7246564476\O,0.1393278875,1.1439319
476,0.8876571699\P,-0.4120437093,0.7888014938,-0.540345209\C,-2.206550
2604,1.2547136515,-0.5695393768\H,-2.3538155475,2.289424834,-0.2402243
904\H,-2.615185457,1.1368233713,-1.5796016503\H,-2.7582710764,0.594602
0456,0.1072607291\C,0.3434834758,2.0107555615,-1.7161480253\H,1.429851
7375,1.8799898863,-1.714853706\H,-0.0258471317,1.8374369814,-2.7331603
348\H,0.1172426346,3.0423015827,-1.4235135246\C,2.3546832953,-0.215841
7054,1.3749823782\H,3.0064596839,-0.8988266649,1.9386552403\H,2.566357
1413,-0.3616052078,0.3116434237\H,2.6224108339,0.8095935439,1.64158780
57\H,0.654865522,-0.2096741163,2.7414381622\3

U3

\0,1\C\C,1,1.390805\H,2,1.090167,1,117.24126\C,2,1.406178,1,120.2443
15,3,-151.70196,0\O,4,1.947158,2,101.426243,1,62.34537,0\P,5,1.577939,
4,110.865759,2,-27.193478,0\C,6,1.853082,5,106.785489,4,122.273078,0\H
,7,1.095751,6,111.454823,5,51.28897,0\H,7,1.095951,6,110.291006,5,172.
769071,0\H,7,1.094613,6,108.90178,5,-68.365179,0\C,6,1.856842,5,105.74
5113,4,-128.859954,0\H,11,1.094435,6,109.115946,5,64.46876,0\H,11,1.09
5798,6,110.135196,5,-176.67112,0\H,11,1.095657,6,111.562222,5,-55.3568
18,0\C,4,1.499185,2,122.011842,1,171.447422,0\H,15,1.094571,4,111.2715
44,2,-30.139451,0\H,15,1.098676,4,110.329464,2,90.064947,0\H,15,1.0934
91,4,110.178155,2,-150.609288,0\C,1,1.511453,2,125.24416,4,43.446832,0
\H,19,1.093619,1,113.089938,2,-35.477157,0\H,19,1.100166,1,109.219667,
2,83.968779,0\H,19,1.094171,1,111.337835,2,-157.389947,0\H,4,1.085825,
2,118.21025,1,-35.893299,0\H,1,1.089862,2,116.669166,4,-162.171643,0\

U4

\0,1\C\C,1,1.39633\H,2,1.090167,1,114.269914\C,2,1.412801,1,123.834
738,3,-146.373087,0\O,4,1.93578,2,101.1038,1,57.914964,0\P,5,1.577453,
4,110.802901,2,-25.278952,0\C,6,1.852302,5,106.968721,4,122.080772,0\H
,7,1.09573,6,111.527238,5,51.606668,0\H,7,1.095915,6,110.239649,5,173.
098458,0\H,7,1.0946,6,108.900431,5,-68.055834,0\C,6,1.85553,5,105.9200
86,4,-128.661475,0\H,11,1.094271,6,109.110707,5,64.361748,0\H,11,1.095
708,6,110.110852,5,-176.787361,0\H,11,1.095616,6,111.596832,5,-55.4837
72,0\H,4,1.088696,2,113.719947,1,159.31331,0\C,1,1.512806,2,128.768431
,4,51.013784,0\H,16,1.09057,1,114.201665,2,-42.649045,0\H,16,1.100091,
1,109.061683,2,77.320796,0\H,16,1.094783,1,110.563518,2,-164.628455,0\
H,1,1.091088,2,114.377334,4,-156.980912,0\C,4,1.505769,2,127.986907,1,
-51.823693,0\H,21,1.099167,4,109.297382,2,-77.299411,0\H,21,1.090567,4
,113.57703,2,42.966996,0\H,21,1.093392,4,109.824808,2,164.203004,0\

I1

\\0,1\C,0,-0.4145645936,0.782574413,-2.0342806331\P,0,-0.3584044684,0
 .5648441308,-0.1958072889\C,0,1.3163650571,0.4937864903,0.4670016015\H
 ,0,1.3771214837,0.6859360157,1.5479884391\C,0,0.9055851385,-0.93180974
 29,0.0408641771\C,0,-0.1220473709,-1.5385149757,0.9420924784\O,0,-1.14
 03557255,-0.4628309813,0.8887876038\H,0,0.1505253065,-1.6073471951,2.0
 077063256\C,0,-1.4737015481,1.9930857443,0.2755601214\H,0,1.5989990295
 ,-1.5368269285,-0.5392749833\H,0,-1.2643205699,0.2014000137,-2.4117328
 533\H,0,-0.561001672,1.8293884233,-2.326055808\H,0,0.4898037979,0.3745
 303259,-2.4901166972\H,0,-1.5002191073,2.0988292174,1.3629351415\H,0,-
 1.1055145207,2.9229486043,-0.1718468815\H,0,-2.4991520527,1.8233082964
 ,-0.0733770786\C,0,2.4932116583,1.1005843188,-0.2797720847\H,0,2.56663
 74261,2.1815797989,-0.115923951\H,0,3.4280326135,0.6409088047,0.066112
 786\H,0,2.4299607228,0.9246694621,-1.359025299\C,0,-0.7107692545,-2.85
 64101069,0.468483443\H,0,0.0210879465,-3.6659199602,0.5786952545\H,0,-
 1.5981341006,-3.1121073613,1.0572680815\H,0,-0.9993879938,-2.791088474
 9,-0.5862385946\\

I2

\\0,1\C,0,-0.3026125433,0.4963505638,-2.3265927417\P,0,-0.4042904121,
 0.425589452,-0.4801191583\C,0,1.1959626247,0.4101546656,0.3465772392\H
 ,0,1.1661605221,0.6996585241,1.4055661808\C,0,0.8119126572,-1.04420000
 4,-0.0162597102\C,0,-0.3163444636,-1.6019740168,0.8025337719\O,0,-1.30
 74942825,-0.5240251549,0.5802378209\C,0,-1.5415144508,1.8915475107,-0.
 2142399222\H,0,1.5555957063,-1.6844260307,-0.4853530668\H,0,-1.0994573
 797,-0.1413040786,-2.7275259426\H,0,-0.4497977801,1.5115527382,-2.7133
 08977\H,0,0.6495736287,0.083705372,-2.6660619115\H,0,-1.6653449863,2.0
 755432153,0.8560141007\H,0,-1.1210833365,2.7845287259,-0.6902251624\H,
 0,-2.5333120054,1.7048791853,-0.6428374024\C,0,2.4438571039,0.94229998
 94,-0.3402805463\H,0,2.5185788047,2.0328814494,-0.2633005321\H,0,3.336
 9697266,0.5074314537,0.1268253632\H,0,2.4751707715,0.6738401273,-1.401
 8036768\C,0,-0.1645679749,-1.8114954589,2.3070764207\H,0,0.5201707674,
 -2.6463983599,2.4972095106\H,0,0.2383379033,-0.9188180054,2.7964689837
 \H,0,-1.1285881303,-2.0479321736,2.7717274869\H,0,-0.6988214897,-2.522
 8821821,0.3436027848\\

I3

\\0,1\C,0,1.35113,-1.55024,1.27841\P,0,0.69143,-0.35466,0.02745\C,0,0
 .37724,1.26883,0.74015\C,0,0.38901,2.56462,-0.06314\C,0,-0.88829,0.415
 97,0.95124\C,0,-1.63932,0.10957,-0.30704\O,0,-0.53297,-0.45149,-1.1198
 3\H,0,-1.99728,0.97088,-0.89321\C,0,2.01822,-0.54672,-1.27706\H,0,-1.3
 8808,0.4173,1.91728\H,0,0.91052,1.36568,1.68982\H,0,0.88401,-2.52587,1
 .10088\H,0,2.43867,-1.67188,1.20929\H,0,1.0597,-1.2211,2.27888\H,0,1.8
 5934,0.17609,-2.08162\H,0,3.00735,-0.38549,-0.83437\H,0,1.99449,-1.551
 22,-1.71585\H,0,-0.05782,2.42451,-1.05333\H,0,-0.19061,3.33725,0.45779
 \H,0,1.40921,2.94051,-0.20706\C,0,-2.75927,-0.90588,-0.15283\H,0,-2.41
 089,-1.78028,0.40757\H,0,-3.60534,-0.46338,0.38695\H,0,-3.11333,-1.238
 19,-1.13451\\

I4

\\0,1\C\p,1,1.848179\C,2,1.795807,1,113.275211\C,3,1.528879,2,125.249
 78,1,149.904856,0\C,3,1.541912,2,73.023232,1,-86.676712,0\C,5,1.50166,
 3,117.164285,2,-65.771039,0\O,6,1.482949,5,99.502117,3,48.142561,0\C,6
 ,1.52858,5,122.811259,3,-71.030657,0\C,2,1.870311,1,99.258692,5,176.10
 8242,0\H,5,1.087368,3,119.212471,2,134.742906,0\H,3,1.094499,2,107.986
 739,1,16.251161,0\H,1,1.096076,2,108.113847,7,5.997351,0\H,1,1.096367,
 2,112.342374,7,125.48668,0\H,1,1.092545,2,109.327982,7,-110.98472,0\H,
 9,1.093313,2,109.946307,1,-175.719816,0\H,9,1.09574,2,110.026898,1,-55
 .390013,0\H,9,1.096304,2,111.121243,1,64.778705,0\H,6,1.098502,5,108.9
 86971,3,160.916687,0\H,4,1.093842,3,111.994143,2,34.32969,0\H,4,1.0972
 99,3,110.128652,2,154.170269,0\H,4,1.097253,3,111.048634,2,-86.024704,
 0\H,8,1.092831,6,112.043254,5,52.891438,0\H,8,1.096559,6,110.856683,5,
 174.017665,0\H,8,1.096293,6,109.381692,5,-66.997702,0\

E1p

\\0,1\C,0,-3.6960723253,-1.2293711566,-0.8155107798\C,0,-2.81406706
 49,-1.3346575591,0.1820215502\H,0,-3.5121263814,-1.7853740902,-1.73693
 53766\H,0,-2.9665802263,-0.7816798515,1.1102515446\C,0,-4.945140183,-0
 .3972367741,-0.7857242935\H,0,-5.0531489232,0.1346436458,0.1651917894\
 H,0,-4.9422805173,0.3461672469,-1.5940477235\H,0,-5.8393151884,-1.0179
 285987,-0.9337120296\C,0,-1.5778370033,-2.1911820496,0.1378342913\H,0,
 -1.4869754265,-2.6449951859,-0.8592388365\O,0,-0.3926611202,-1.3994341
 732,0.4046861786\C,0,-1.5911684578,-3.2884936676,1.2005426062\H,0,-0.6
 709990169,-3.8799355371,1.1505903716\P,0,0.1460433446,-0.3672190931,-0
 .8097307501\H,0,-1.6654452094,-2.8500036279,2.2016712387\H,0,-2.447564
 0953,-3.9536941244,1.0484264112\C,0,-0.2305974399,1.2926940019,-0.0814
 903777\C,0,-0.6787515272,2.3091799133,-0.9346005881\C,0,-0.9684426502,
 3.5818899297,-0.43422346\C,0,-0.8290854149,3.8410036478,0.9288585897\C
 ,0,-0.3965862945,2.8279313747,1.7914085005\C,0,-0.0944459256,1.5638943
 646,1.2894203198\H,0,-0.8080614587,2.1026518807,-1.9948843744\H,0,-1.3
 109774369,4.3643867029,-1.1065519463\H,0,-1.0595235325,4.8278651841,1.
 32208496\H,0,-0.290159383,3.0289274732,2.8546032588\H,0,0.2445314119,0
 .7771964093,1.9576940629\C,0,1.9536899142,-0.4762049404,-0.4313728226\
 C,0,2.4928232092,-1.5142380817,0.3398281145\C,0,3.8732813169,-1.609502
 7719,0.5323574437\C,0,4.7321455938,-0.6760380457,-0.0479037515\C,0,4.2
 034324935,0.3584332537,-0.8243626226\C,0,2.8264432304,0.4552885067,-1.
 016740492\H,0,1.8260637284,-2.2373129861,0.7974890123\H,0,4.2765207043
 ,-2.4163887927,1.1395656397\H,0,5.8059486626,-0.7529647326,0.101479659
 9\H,0,4.8646182231,1.0917408307,-1.2792113717\H,0,2.4283840295,1.27011
 82609,-1.6180478353\

E2p

\\0,1\C,0,1.7114090512,1.9408159061,-2.33109368\C,0,1.7631084698,2.
 0040819516,-0.9965593051\H,0,2.7354338826,2.0619625765,-0.5083755799\H
 ,0,2.660187191,1.9371153168,-2.868484657\C,0,0.6051266953,2.0675565368
 ,-0.0315245436\H,0,-0.3060155204,1.6475882389,-0.4718672048\O,0,0.9418
 18923,1.3277546779,1.171266356\P,0,0.618794059,-0.2825519663,1.4793352
 395\C,0,0.3397853908,3.5090403446,0.4121799406\H,0,1.2315790009,3.9242
 913343,0.8931320028\H,0,0.0928361783,4.1312294408,-0.4545687613\H,0,-0
 .488979291,3.553774701,1.1260298913\C,0,0.4898939738,1.873327234,-3.20
 44454383\H,0,-0.4429362627,1.8476656556,-2.6339979425\H,0,0.4437914287

,2.7406632037,-3.8771244412\H,0,0.5201316503,0.9804508638,-3.842526878
 7\C,0,0.993218041,-1.1997987318,-0.0915721364\C,0,2.2406629139,-1.8432
 074395,-0.1384177368\C,0,2.6394375968,-2.5578462861,-1.2690383604\C,0,
 1.7870906228,-2.6493943022,-2.3698917585\C,0,0.5375654357,-2.024941991
 6,-2.3350228933\C,0,0.144921003,-1.305480718,-1.2064123127\H,0,2.90245
 36098,-1.784470492,0.722769271\H,0,3.6090432332,-3.0486239598,-1.28676
 48962\H,0,2.0905385239,-3.2114207742,-3.2494470045\H,0,-0.1325289705,-
 2.1006998704,-3.1878828207\H,0,-0.8333779131,-0.8345374677,-1.18768903
 07\C,0,-1.2337141368,-0.3361030374,1.5102407443\C,0,-1.9252325171,-1.5
 442280837,1.3143356599\C,0,-3.3052243311,-1.6173880964,1.5058435366\C,
 0,-4.0220732612,-0.4862157189,1.9015668754\C,0,-3.3454509488,0.7152130
 329,2.1165174275\C,0,-1.9637169503,0.7863354031,1.9322584585\H,0,-1.38
 5150192,-2.4346566544,1.0030781387\H,0,-3.82148308,-2.5600927868,1.342
 4727415\H,0,-5.0973988377,-0.5433472591,2.0479605565\H,0,-3.8923845792
 ,1.5996903949,2.4335981641\H,0,-1.4430446151,1.7190635882,2.1257421444
 \\
 \

E3p

\0,1\C,0,0.9678314249,2.0947263569,1.8479601705\C,0,0.2713881761,
 2.1963143387,0.7068320473\H,0,-0.8067135676,2.2902984508,0.8225540199\
 H,0,0.3574393451,2.1044047103,2.7534958417\C,0,0.6855306482,2.30040519
 55,-0.7397635963\O,0,-0.0708068142,1.4080011831,-1.6136490158\P,0,-0.4
 175487012,-0.2234583895,-1.5578193067\H,0,0.3302301771,3.2837277127,-1
 .0806417704\C,0,2.4353323875,1.9527693575,2.1410553061\H,0,3.087648570
 4,1.998880897,1.2696023838\H,0,2.7515386443,2.7321461094,2.8471562315\
 H,0,2.6157852095,0.9898675719,2.6374654234\C,0,2.1652760015,2.21201748
 24,-1.1066721783\H,0,2.6137415136,1.2662366117,-0.7959590289\H,0,2.253
 5588644,2.2904129682,-2.1941823851\H,0,2.7273223252,3.0393339942,-0.66
 01399538\C,0,0.9108783362,-1.0705375062,-0.5721822337\C,0,1.976307863,
 -1.60168782,-1.3187845369\C,0,3.0310267676,-2.2711740516,-0.6956456029
 \C,0,3.0240033364,-2.4419040111,0.6895513078\C,0,1.9603493324,-1.93979
 1046,1.444066366\C,0,0.9175433154,-1.2535944757,0.8194140621\H,0,1.976
 6716616,-1.487823052,-2.4005876269\H,0,3.8489134961,-2.665784662,-1.29
 21679616\H,0,3.8374269411,-2.9712964174,1.1784541038\H,0,1.9421967818,
 -2.0823866735,2.5217049164\H,0,0.0925836332,-0.8729674753,1.4099931062
 \C,0,-1.8861600949,-0.3269155473,-0.4373016849\C,0,-2.2614275704,-1.53
 611268,0.1731091847\C,0,-3.4885295166,-1.656250759,0.8280490404\C,0,-4
 .371180954,-0.5761630051,0.8767144157\C,0,-4.0207256383,0.6238163558,0
 .2555648903\C,0,-2.7958371294,0.7434195188,-0.4014903672\H,0,-1.596149
 0192,-2.3948352036,0.1400052313\H,0,-3.7552155464,-2.5988726774,1.2993
 41508\H,0,-5.3276934385,-0.6726004089,1.3833798197\H,0,-4.7039777262,1
 .468897105,0.2763057383\H,0,-2.545262946,1.6742005949,-0.9021574136\

E4p

\0,1\C,0,0.8643884395,1.7450768384,-1.2140781731\
 C,0,0.7768269957,1.246417367,0.0229099609\H,1.6900615372,0.9433387033,0.
 5358468188\C,-0.4726661133,1.1100789265,0.8577628609\O,-0.6171499986,-
 0.1982280157,1.467078904\P,-0.5171588359,-1.7488352216,0.8517228414\C,
 1.2737025467,-1.9774986636,0.3706534207\H,1.397043106,-3.024369018,0.0
 650438304\H,1.6133031446,-1.3306309667,-0.4435410039\H,1.9077318242,-1
 .814378957,1.2485751836\C,-1.230587836,-1.6792845272,-0.8719937181\H,-

2.301966984,-1.4593201242,-0.8308536653\H,-0.7350300124,-0.9553804772,
 -1.5269943508\H,-1.1143048555,-2.6793457733,-1.3084175809\H,-0.3333941
 319,1.7526985956,1.7391385264\H,-0.0410050769,2.0653782179,-1.72987645
 45\C,-1.7751995249,1.5430380772,0.1856694402\H,-1.9653760245,0.9985908
 721,-0.7432993037\H,-2.6087622327,1.3595694336,0.8696084272\H,-1.74866
 59273,2.6142435701,-0.0438652861\C,2.1456529533,1.9187726032,-1.979615
 4267\H,2.1198765898,1.3638430196,-2.9272090533\H,2.3118437125,2.972886
 1943,-2.2398640552\H,3.0105230931,1.5716254311,-1.4046160756\

E5p

\0,1\C,0,-0.8594171655,-2.494876005,-2.9824042795\C,0,-0.887666960
 4,-2.4974019847,-1.6470101717\H,0,0.1090754853,-2.5329049536,-3.484954
 1869\H,0,-1.8408167879,-2.4489196249,-1.1180488992\C,0,-2.0643928681,-
 2.442784062,-3.8761511889\H,0,-2.9935272083,-2.3972664252,-3.298714748
 \H,0,-2.0284765397,-1.5645968417,-4.5345688419\H,0,-2.1114985508,-3.32
 3739894,-4.5306773652\C,0,0.3329366722,-2.5710471119,-0.7704077314\H,0
 ,1.2334966782,-2.5450601021,-1.4001856543\O,0,0.3723078437,-1.45397248
 93,0.1534858348\C,0,0.3514597382,-3.8276646068,0.0980068496\H,0,1.2423
 161984,-3.8391155111,0.7345995424\P,0,0.7672627552,0.0588733459,-0.467
 1244712\H,0,-0.5336356414,-3.8597424596,0.7427076919\H,0,0.3551918001,
 -4.7237374618,-0.5313257735\C,0,-0.8488792647,0.9510324293,-0.32504801
 3\C,0,-1.1893312233,1.8787185688,-1.3177248626\C,0,-2.393587404,2.5850
 982574,-1.2482964102\C,0,-3.2755956136,2.353396479,-0.1932998839\C,0,-
 2.9514278666,1.4173503061,0.7945576266\C,0,-1.744201866,0.7245478628,0
 .7323901843\H,0,-0.5127876761,2.0448630778,-2.1534160846\H,0,-2.645145
 4744,3.3060657509,-2.0219822144\H,0,-4.2158735774,2.8962204356,-0.1401
 466554\H,0,-3.6399478198,1.2344256676,1.6159001704\H,0,-1.489609936,-0
 .0006243491,1.5002461479\C,0,1.6247405459,0.7170875508,1.0346076271\C,
 0,2.0869768957,-0.1215498092,2.0572736652\C,0,2.8039004774,0.405052535
 ,3.1345390836\C,0,3.0745455999,1.7718368738,3.2006780417\C,0,2.6231807
 289,2.6144298289,2.1814552651\C,0,1.9074088507,2.0906876143,1.10633899
 93\H,0,1.8718088948,-1.1838123636,2.0110234685\H,0,3.1500139976,-0.257
 169757,3.9245011441\H,0,3.6340398228,2.1793045969,4.0386634727\H,0,2.8
 277230556,3.681228687,2.2249825605\H,0,1.5563535408,2.7597728942,0.323
 3478077\

E6p

\0,1\C,0,4.0998871657,-0.2200095608,0.2299905586\C,0,3.0514167805,
 -0.2885553773,-0.6018200558\H,0,2.8145143598,0.6226320883,-1.151648265
 4\H,0,4.6014099811,0.7488954281,0.2623076067\C,0,2.0935586193,-1.39769
 24343,-0.976263553\O,0,0.7312442939,-0.8881567518,-0.9426257429\P,0,0.
 1119795275,-0.3155398176,0.5156494974\H,0,2.2370420475,-1.5898137733,-
 2.0488081346\C,0,4.7292299109,-1.23817942,1.1394266909\H,0,4.260694058
 9,-2.2204070056,1.1046249388\H,0,5.7926228129,-1.3587223128,0.89119484
 61\H,0,4.693575867,-0.8849552921,2.1789371365\C,0,2.1750052171,-2.7382
 683491,-0.2509306042\H,0,2.0376212215,-2.6251907695,0.8284599654\H,0,1
 .3836221535,-3.3928485526,-0.6299061509\H,0,3.1366099191,-3.227322582,
 -0.4369182489\C,0,-0.1208541795,1.4757573669,0.104111945\C,0,0.0355865
 568,2.4184024313,1.1283117314\C,0,-0.1451620471,3.7809229738,0.8749844
 503\C,0,-0.4663579301,4.212396005,-0.4117289459\C,0,-0.6092034307,3.27
 97302499,-1.4443623723\C,0,-0.4420887483,1.9202313472,-1.1879102502\H,

0,0.3082360638,2.0866520114,2.128029114\H,0,-0.0240899857,4.5028264882
 ,1.6786651057\H,0,-0.6005634547,5.2720303379,-0.6135515421\H,0,-0.8565
 628813,3.6153183393,-2.448531826\H,0,-0.5532203157,1.1948503018,-1.988
 9031373\C,0,-1.6243004661,-0.9192740559,0.2970031045\C,0,-2.0165249722
 ,-1.7304358841,-0.7757928524\C,0,-3.3290688944,-2.200677098,-0.8634326
 622\C,0,-4.2636542217,-1.8690294078,0.1177992411\C,0,-3.8794583586,-1.
 0649180709,1.1939604976\C,0,-2.5687776573,-0.5993109313,1.2851493085\H
 ,0,-1.2901900366,-1.9859434919,-1.5399999492\H,0,-3.620906792,-2.82718
 93058,-1.7029281274\H,0,-5.2839766032,-2.2371068739,0.048422423\H,0,-4
 .6003984808,-0.8040439089,1.9646419095\H,0,-2.2810872663,0.022151444,2
 .1311984265\

E7p

\0,1\C,1,1.319878\H,2,1.078843,1,119.2463
 55\C,2,1.510157,1,127.17007,3,179.555811,0\O,4,1.426006,2,110.233239,1
 ,130.47735,0\P,5,1.650177,4,121.94896,2,-63.059444,0\H,4,1.084361,2,10
 7.468089,1,-118.137901,0\H,1,1.077569,2,119.894987,4,-0.804156,0\C,4,1
 .522445,2,115.760615,1,2.420948,0\H,9,1.08348,4,112.050957,2,59.856625
 ,0\H,9,1.084005,4,109.549021,2,-179.730011,0\H,9,1.084552,4,110.2292,2
 ,-61.124641,0\C,1,1.502798,2,124.625544,4,179.315844,0\H,13,1.086737,1
 ,110.734957,2,120.898289,0\H,13,1.087065,1,110.913212,2,-120.419059,0\
 H,13,1.083966,1,111.552079,2,0.329721,0\C,6,1.838096,5,101.119142,4,11
 1.040435,0\C,17,1.38951,6,118.836999,5,-143.526894,0\C,18,1.388116,17,
 120.712393,6,179.67487,0\C,19,1.38346,18,119.846312,17,-0.730876,0\C,2
 0,1.388613,19,119.960049,18,0.194407,0\C,21,1.383056,20,120.100643,19,
 0.373309,0\H,18,1.075649,17,119.696064,6,0.273714,0\H,19,1.074838,18,1
 19.984738,17,179.926002,0\H,20,1.075008,19,120.017797,18,-179.588248,0\
 \H,21,1.075035,20,119.994697,19,-179.888573,0\H,22,1.073537,21,120.014
 646,20,179.995652,0\C,6,1.843014,5,97.775503,4,-146.265109,0\C,28,1.39
 2436,6,119.59324,5,36.152574,0\C,29,1.384623,28,120.804006,6,175.03320
 5,0\C,30,1.385668,29,120.15941,28,-0.474569,0\C,31,1.384858,30,119.554
 922,29,-0.045146,0\C,32,1.385539,31,120.238121,30,0.313035,0\H,29,1.07
 3245,28,119.915648,6,-5.855517,0\H,30,1.075056,29,119.742557,28,179.36
 0682,0\H,31,1.074931,30,120.222429,29,179.78843,0\H,32,1.074979,31,120
 .117463,30,179.853575,0\H,33,1.074567,32,119.097291,31,179.478315,0\

E8p

\0,1\C,0,0.7020202264,2.358328479,-3.2369969387\C,0,0.7
 49340095,2.4014260497,-1.8999097602\H,0,1.7240803535,2.391508792,-1.41
 18397908\C,0,-0.407915171,2.4731136792,-0.9392534095\O,0,-0.2970976175
 ,1.4271009446,0.0601179769\P,0,-0.6315902701,-0.1487038553,-0.42268462
 36\C,0,-0.427334797,3.7893271544,-0.1633410352\H,0,0.509518331,3.92161
 35859,0.3886574004\H,0,-0.5466812181,4.6331950133,-0.8508724057\H,0,-1
 .2551533749,3.7971781562,0.5534059615\C,0,-0.5082648658,2.3592932477,-
 4.1283417056\H,0,-1.4502163228,2.3210798692,-3.57541907\H,0,-0.5247530
 168,3.2582853116,-4.7596888411\H,0,-0.4830966965,1.4990342691,-4.80978
 47556\H,0,-1.3599013111,2.3508360396,-1.4694824253\H,0,1.6554346217,2.
 3205432106,-3.7654524569\C,0,-1.3795484675,-0.7411920169,1.1633733667\
 C,0,-1.6501535258,-2.1114162612,1.3070967171\C,0,-2.2728810833,-2.5967
 909313,2.4555740012\C,0,-2.6438974642,-1.7177164056,3.4763918593\C,0,-
 2.3862083918,-0.3537544876,3.3385003426\C,0,-1.7602493352,0.1340948406

,2.1886546259\H,0,-1.3643371229,-2.8077939751,0.5211011837\H,0,-2.4694
 187593,-3.6614170726,2.5541395625\H,0,-3.1323357816,-2.094852891,4.371
 085645\H,0,-2.6712884254,0.3364216246,4.1289142889\H,0,-1.5549709668,1
 .194328507,2.0854653108\C,0,1.0426202509,-0.9286029667,-0.2937694962\C
 ,0,1.9897036132,-0.5241340467,0.6600687759\C,0,3.2388934809,-1.1386638
 856,0.7175938077\C,0,3.5547776965,-2.1722411252,-0.170444331\C,0,2.621
 0358623,-2.5806172707,-1.1224088063\C,0,1.3736914211,-1.9535427226,-1.
 1891822294\H,0,1.7420113258,0.2780831643,1.3493602497\H,0,3.9672544348
 ,-0.8175911841,1.4582258009\H,0,4.5286172276,-2.65265397,-0.1213945968
 \H,0,2.8656045126,-3.377475222,-1.8201672431\H,0,0.6564899137,-2.25804
 09394,-1.9485629858\\

P1p

\\0,1\C,0,2.3835406054,-1.2616734689,-0.3274551164\H,0,2.4671348179
 ,-1.2529216015,0.7594833951\C,0,3.5046091521,-1.1977515512,-1.05231497
 73\H,0,3.4434573146,-1.1923291835,-2.1396395081\C,0,4.8885206311,-1.12
 36612598,-0.4737518577\H,0,5.3985869028,-0.2043571371,-0.7916898412\H,
 0,5.510577442,-1.9619125662,-0.8162338818\C,0,0.9736672743,-1.31801025
 54,-0.8646825872\H,0,0.4168149955,-2.0670860342,-0.2810346516\C,0,0.86
 28850029,-1.6661203713,-2.3570635023\H,0,1.2959487477,-0.8754553552,-2
 .9767858971\H,0,1.3924163413,-2.6020982058,-2.5655089115\H,0,-0.182988
 2768,-1.7884113668,-2.654602936\P,0,0.11889603,0.317502199,-0.56383385
 96\H,0,4.8698915015,-1.1387741047,0.6212694165\O,0,0.6292904551,1.4518
 095787,-1.4096783125\C,0,-1.6663129621,0.0048176361,-0.8608139137\C,0,
 -2.3617702747,-1.1270021132,-0.4084398171\C,0,-3.7232541715,-1.2727782
 821,-0.6755965682\C,0,-4.4032454906,-0.290363518,-1.3989887003\C,0,-3.
 717267688,0.834457521,-1.8598082692\C,0,-2.3549839101,0.9808026996,-1.
 5952530912\H,0,-1.8492116573,-1.9076653665,0.1475655297\H,0,-4.2518469
 536,-2.154234545,-0.322351052\H,0,-5.4638336286,-0.4054767092,-1.60653
 59534\H,0,-4.2417968921,1.5971786031,-2.4292097671\H,0,-1.8049580148,1
 .843524978,-1.9589154089\C,0,0.2977837969,0.6710351569,1.2268787228\C,
 0,0.9040818051,1.8870826779,1.5693680849\C,0,1.0813946614,2.2318207453
 ,2.9104222415\C,0,0.6571116284,1.3645896358,3.9180301153\C,0,0.0518711
 954,0.1503024875,3.5840731292\C,0,-0.1288393468,-0.1946634707,2.244922
 0112\H,0,1.2288983016,2.5498419852,0.7729514332\H,0,1.5510962932,3.177
 5844634,3.1673876828\H,0,0.7951162886,1.6328071772,4.9622034852\H,0,-0
 .2819264761,-0.5260143352,4.3666098139\H,0,-0.6098925929,-1.1385159283
 ,2.0028160192\\

P2p

\\0,1\C,0,2.2303989056,-1.6553646312,0.1733858596\H,0,2.2415724062
 ,-1.6197052379,1.2641243766\C,0,3.3897441268,-1.6730125711,-0.49101977
 93\H,0,3.3690475768,-1.6917741384,-1.5813241733\C,0,4.7481966185,-1.65
 24314755,0.1466324372\H,0,5.3181551954,-0.7700061141,-0.1738199772\H,0
 ,5.3398634378,-2.5309250763,-0.1450180031\C,0,0.8671806153,-1.65245452
 75,-0.4692553933\H,0,0.9783268379,-1.9111909427,-1.531369277\P,0,0.264
 2643019,0.1174897272,-0.6213782088\H,0,4.681567366,-1.6340092477,1.239
 7412474\O,0,1.0969182484,0.8858008759,-1.611589446\C,0,-0.0860092609,-
 2.6682411764,0.1834995931\H,0,-0.1690477857,-2.5111139502,1.2645157759
 \H,0,-1.0901715001,-2.6285562604,-0.2487953185\H,0,0.3073740577,-3.680
 5669592,0.0370676298\C,0,-1.489422243,0.0424299501,-1.1651176695\C,0,-

1.7142596903,0.2395909393,-2.5364118968\C,0,-3.0081126343,0.1832426472
 ,-3.0554775786\C,0,-4.0913188322,-0.0641151682,-2.2105217514\C,0,-3.87
 84262493,-0.2479884043,-0.8426845836\C,0,-2.5851279123,-0.1941775989,-
 0.3217448184\H,0,-0.8677346009,0.4571765458,-3.1806685218\H,0,-3.17070
 87202,0.3402261064,-4.1185352789\H,0,-5.0997125069,-0.1048285286,-2.61
 39632393\H,0,-4.7202601721,-0.4265797266,-0.1788625285\H,0,-2.44004131
 87,-0.3172174332,0.7468344599\C,0,0.2995006047,0.8953401229,1.03999837
 54\C,0,0.9314024124,2.1460707632,1.1044617541\C,0,1.0190071651,2.83276
 38864,2.3158626772\C,0,0.4814752968,2.2762059719,3.4773619497\C,0,-0.1
 422318472,1.0279480926,3.425498086\C,0,-0.2322361743,0.339694305,2.214
 8065003\H,0,1.355674911,2.560380268,0.194999165\H,0,1.5102372135,3.801
 5016988,2.3524383416\H,0,0.5505358705,2.8103730881,4.4213537692\H,0,-0
 .5573515235,0.5875265306,4.3282237624\H,0,-0.7152026699,-0.6324702922,
 2.20080392\\

P3p

\\0,1\C,0,1.9829129691,-2.0045474104,0.4517117969\H,0,1.8633220344,
 -2.1036557108,1.5307039522\C,0,3.2242581859,-2.0576730763,-0.048349026
 \H,0,4.0349347633,-2.2186313332,0.6636218684\C,0,0.6935833148,-1.80545
 84872,-0.3084050254\H,0,0.8396064334,-2.0868919008,-1.3591866531\P,0,0
 .358990971,0.0289673975,-0.5053987741\O,0,1.3267909771,0.6440256992,-1
 .4814215984\C,0,-0.4439042916,-2.6698404391,0.2628649582\H,0,-0.602748
 6286,-2.483507868,1.3308638551\H,0,-1.3903141366,-2.5006022536,-0.2585
 270769\H,0,-0.1823944805,-3.7290129221,0.1586418033\C,0,3.6539128427,-
 1.9118409642,-1.4792163708\H,0,4.3418018696,-1.062853844,-1.5811247992
 \H,0,4.1977598943,-2.8051731897,-1.8165306071\H,0,2.819639217,-1.72411
 31231,-2.1578516225\C,0,-1.3699291405,0.2017378188,-1.1030273724\C,0,-
 1.529536192,0.3784667854,-2.4861215743\C,0,-2.8043589673,0.5018924343,
 -3.0395767209\C,0,-3.9316643911,0.4571936498,-2.2174094448\C,0,-3.7812
 918932,0.295426636,-0.8384834848\C,0,-2.507564717,0.1692408621,-0.2831
 09506\H,0,-0.645007231,0.4398481071,-3.1129860515\H,0,-2.9166088626,0.
 6414223247,-4.1115327173\H,0,-4.9246662344,0.5573554128,-2.6477454869\
 H,0,-4.6556682956,0.2746364764,-0.1933062459\H,0,-2.4061146463,0.06584
 59087,0.7927912017\C,0,0.4529448644,0.8288073474,1.1415171946\C,0,-0.1
 566056078,0.3500420817,2.311989978\C,0,-0.0215008915,1.0459701792,3.51
 3916886\C,0,0.7249467393,2.2251936319,3.5603496667\C,0,1.3405711745,2.
 7040389398,2.4029200535\C,0,1.2080172868,2.0091938871,1.2002650836\H,0
 ,-0.734806331,-0.5688659881,2.300515353\H,0,-0.4966336278,0.6652277074
 ,4.4141897401\H,0,0.8291262344,2.7655671383,4.4975598401\H,0,1.9281065
 564,3.6176786444,2.436218395\H,0,1.6927253762,2.361946599,0.2950170972
 \\

P4p

\\0,1\C\H,1,1.08931\C,1,1.34057,2,116.46698\H,3,1.09118,1,115.76354
 ,2,1.53327,0\C,1,1.51966,2,114.16477,3,178.82829,0\P,5,1.86373,1,113.1
 9132,2,110.90493,0\O,6,1.50696,5,115.11985,1,74.38935,0\H,5,1.09862,1,
 107.09004,2,-4.09351,0\C,3,1.50374,1,129.45224,2,-178.54642,0\H,9,1.09
 74,3,109.78368,1,136.50332,0\H,9,1.09989,3,110.76002,1,-106.28743,0\H,
 9,1.09136,3,112.78568,1,16.77255,0\C,5,1.54387,1,114.12613,2,-122.4446
 1,0\H,13,1.09199,5,111.50219,1,-66.03733,0\H,13,1.09505,5,109.57376,1,
 53.73447,0\H,13,1.09535,5,111.13672,1,173.39436,0\C,6,1.8316,5,106.427

67,1,-50.51901,0\C,17,1.40134,6,116.61795,5,139.76579,0\C,18,1.39559,1
 7,120.31814,6,179.11356,0\C,19,1.39554,18,120.10334,17,0.14752,0\C,20,
 1.39694,19,119.92309,18,0.24076,0\C,21,1.39456,20,120.04817,19,-0.2514
 ,0\H,18,1.08586,17,118.79212,6,-1.62418,0\H,19,1.08675,18,119.79235,17
 ,179.90529,0\H,20,1.08682,19,120.12223,18,179.92333,0\H,21,1.08682,20,
 120.12298,19,179.46053,0\H,22,1.08688,21,118.99117,20,179.2055,0\C,6,1
 .83769,5,104.99875,1,-163.47231,0\C,28,1.40311,6,124.03167,5,55.7432,0
 \C,29,1.3945,28,120.37645,6,-179.59742,0\C,30,1.39723,29,120.0409,28,-
 0.11852,0\C,31,1.39545,30,119.93051,29,-0.03612,0\C,32,1.39596,31,120.
 10633,30,0.12452,0\H,29,1.08688,28,120.58595,6,0.9648,0\H,30,1.08681,2
 9,119.83903,28,-179.96846,0\H,31,1.08685,30,119.95086,29,-179.93015,0\
 H,32,1.0868,31,120.09883,30,-179.8692,0\H,33,1.08586,32,120.99226,31,-
 179.99188,0\

U1p

\0,1\C,0.1581950533,-2.9211796298,0.1171562056
 \C,0.2021069069,-2.8516905031,1.5006842939\H,1.103028828,-2.8616501236
 ,-0.4210828717\H,-0.7182398934,-3.0113097782,2.0627899496\C,-0.9860136
 242,-3.5209864301,-0.6521244435\H,-1.9319704754,-3.424581196,-0.109986
 4248\H,-1.1024812107,-3.0510113276,-1.6333331182\H,-0.8048153471,-4.59
 22279193,-0.8241488278\C,1.2317892913,-2.1201376593,2.1115552517\H,2.1
 909515037,-2.0908289742,1.6003887748\O,0.8269898824,-0.2785236713,1.48
 65783233\C,1.2880062638,-1.8677790704,3.5858570672\H,1.769338748,-0.90
 6133573,3.784811781\p,0.1629351386,-0.3221275242,0.061972862\H,0.28704
 05449,-1.8562992498,4.0286447044\H,1.875461949,-2.6509982462,4.0847759
 408\C,1.2475282673,0.6625028966,-1.0534531693\C,2.2470095965,1.4930610
 736,-0.5232117914\C,3.0902905694,2.2100129995,-1.3719025773\C,2.946053
 462,2.1084576342,-2.7579611347\C,1.962917738,1.2752291347,-3.294619652
 7\C,1.1270825633,0.5465900576,-2.4466897132\H,2.3533084655,1.564329594
 8,0.5546737317\H,3.8593338289,2.8534216903,-0.9515716323\H,3.602969401
 6,2.669977059,-3.4171487921\H,1.8554511987,1.1818361796,-4.3723189767\
 H,0.3848757134,-0.1245392056,-2.8739682534\C,-1.4072225554,0.626425543
 5,0.2039792104\C,-1.9476331107,0.8587709919,1.4773053197\C,-3.18033880
 66,1.4987405652,1.6150315802\C,-3.8875726531,1.9143770278,0.4856291659
 \C,-3.3554841381,1.6859887192,-0.7859632632\C,-2.1278986934,1.04014511
 15,-0.9270837283\H,-1.3828805158,0.5497871865,2.3510782632\H,-3.585081
 7045,1.6802017266,2.6077849299\H,-4.8462930597,2.4147944162,0.59392916
 95\H,-3.8982688799,2.0110840314,-1.6700705053\H,-1.7245720148,0.873079
 1678,-1.9225990859\

U2p

\0,1\C,0.1792628456,-2.8785114829,0.2496485947\C,0,0.208614199,-
 2.7829158999,1.6333789575\H,0,1.1169910017,-2.8415733298,-0.2982328092
 \H,0,-0.7347166175,-2.9099848325,2.1637550004\C,0,-0.9745993435,-3.480
 3753043,-0.5051960679\H,0,-1.9205944801,-3.3447155669,0.0284426931\H,0
 ,-1.0767662322,-3.0418368725,-1.502533965\H,0,-0.8156939074,-4.5604807
 454,-0.6393054728\C,0,1.2050278815,-2.0314693359,2.2814266452\O,0,0.74
 62566294,-0.1972476164,1.628846772\p,0,0.1341317191,-0.2935061484,0.18
 5415826\C,0,2.6572394973,-2.0158523402,1.896590422\H,0,3.1616826102,-2
 .8851087391,2.3424644382\H,0,2.8099814444,-2.0622312316,0.8148542399\H
 ,0,3.1418718325,-1.1112779367,2.2719231405\H,0,1.0246518266,-1.8020849

906,3.3288626717\C,0,-1.5112123085,0.5249331367,0.2674344712\C,0,-2.22
 86036231,0.8632262596,-0.8903782115\C,0,-3.509381612,1.4057512831,-0.7
 951274288\C,0,-4.0971987837,1.6035891037,0.4570160562\C,0,-3.393113783
 5,1.2616617656,1.6128150326\C,0,-2.107850116,0.7249111176,1.521048711\
 H,0,-1.7818392083,0.71817695,-1.8707980433\H,0,-4.050233837,1.67364051
 25,-1.6993652649\H,0,-5.0972676887,2.0229372519,0.5297850499\H,0,-3.84
 23579241,1.4196851956,2.5903017689\H,0,-1.5466487471,0.4728962986,2.41
 5292519\C,0,1.1717009466,0.7685232716,-0.9025454068\C,0,2.0761490111,1
 .6877332956,-0.3483798549\C,0,2.882385827,2.4682125428,-1.1766668669\C
 ,0,2.7948983009,2.343177813,-2.5656371479\C,0,1.9062442457,1.423690182
 2,-3.1254093345\C,0,1.1079218475,0.6323003664,-2.2975792496\H,0,2.1399
 670863,1.7768503683,0.7314687882\H,0,3.5774450366,3.1800457174,-0.7382
 019465\H,0,3.422581337,2.9546171944,-3.2086748154\H,0,1.8436527475,1.3
 126947984,-4.2049527033\H,0,0.4403547052,-0.1031915329,-2.7417327852\

U3p

\0,1\C,0,0.1412604925,2.970363089,0.0916886165\C,0,0.1170417245,2.
 8746564838,1.4756283654\H,0,1.0732158303,2.9141031215,1.9965237954\C,0
 ,-0.9324902943,2.2101579673,2.1331900035\O,0,-0.691685326,0.376110383,
 1.4642076932\P,0,0.0130923294,0.3710099138,0.0544372146\C,0,-0.9083322
 269,1.9410115449,3.6065106101\H,0,0.1159544084,1.8267797484,3.97459888
 99\H,0,-1.3802178642,2.7700974367,4.1517871919\H,0,-1.4652565234,1.027
 3888133,3.8326131505\C,0,-1.0537319475,3.2165482397,-0.7968304144\H,0,
 -1.9704654033,2.7518257768,-0.4246467209\H,0,-1.2349436017,4.299492608
 ,-0.8665245522\H,0,-0.8783498565,2.8455493953,-1.8106798744\H,0,-1.925
 9941906,2.2636655677,1.698917957\H,0,1.0939170517,3.239540369,-0.36313
 57903\C,0,-1.1193041358,-0.5753750997,-1.0496198783\C,0,-0.7507605265,
 -0.8952632609,-2.365723028\C,0,-1.6439145905,-1.5516794807,-3.21179247
 75\C,0,-2.9250474695,-1.8802846994,-2.76176226\C,0,-3.3038534691,-1.55
 43884551,-1.4582961288\C,0,-2.4078384564,-0.9077083218,-0.6056197803\H
 ,0,0.2410048776,-0.6414625245,-2.7322834817\H,0,-1.3412830633,-1.80270
 59692,-4.2253447491\H,0,-3.6224480677,-2.386925821,-3.4237181564\H,0,-
 4.2974220315,-1.8126219499,-1.0998830313\H,0,-2.6883560288,-0.66693320
 73,0.4148057116\C,0,1.5206870146,-0.6702475031,0.2302254805\C,0,1.7085
 275792,-1.4550780562,1.3777611946\C,0,2.865018811,-2.2211199372,1.5246
 804905\C,0,3.8455998112,-2.212482283,0.5296129176\C,0,3.6725372346,-1.
 423714735,-0.6094370385\C,0,2.5214520232,-0.6477434131,-0.7523776281\H
 ,0,0.9424419202,-1.4521345438,2.1469316118\H,0,3.0005523461,-2.8292240
 139,2.4157284945\H,0,4.7453821226,-2.8111246542,0.6455477524\H,0,4.438
 9598781,-1.4028172291,-1.3800763631\H,0,2.4092964186,-0.0124371736,-1.
 6284158686\

U4p

\0,1\C,0,-0.2323462805,2.8417740273,0.5869353055\C,0,-0.3875442325
 ,2.5575145427,1.9412918907\H,0,0.5293398085,2.636014195,2.5247419824\C
 ,0,-1.322590556,1.6397503094,2.4660021811\O,0,-0.7400324307,-0.0033722
 971,1.575007705\P,0,0.0089503539,0.3139702472,0.2258698268\H,0,-1.0868
 69226,1.2986780347,3.4724689237\C,0,-1.2865469413,3.1438525643,-0.4531
 004011\H,0,-2.1581504174,2.4897381925,-0.4152667489\H,0,-1.6418095427,
 4.1757987752,-0.3150185537\H,0,-0.8628638538,3.0746902605,-1.459861210
 4\H,0,0.7375642943,3.2647998433,0.3241611624\C,0,-2.7931139044,1.53768

80874,2.166457628\H,0,-3.3294597569,2.3172851833,2.7259354898\H,0,-3.0
 342161726,1.6603659709,1.1105386204\H,0,-3.1719163203,0.5655535593,2.4
 933366978\C,0,-0.8943256098,-0.5957457519,-1.0937709857\C,0,-1.8351657
 703,-1.5843384858,-0.7653231946\C,0,-2.5351050524,-2.2517628909,-1.770
 2896076\C,0,-2.3042421783,-1.9435673939,-3.1134818081\C,0,-1.378811644
 2,-0.9540510646,-3.4494237646\C,0,-0.6872516093,-0.2754911258,-2.44436
 77035\H,0,-2.0091367129,-1.8178547776,0.2802580724\H,0,-3.2587913344,-
 3.0187642895,-1.5056787002\H,0,-2.8492378095,-2.4672653637,-3.89451212
 75\H,0,-1.204652918,-0.7007586198,-4.4920631034\H,0,0.0100081508,0.514
 7062502,-2.7146429471\C,0,1.6540531581,-0.4961187015,0.3642357389\C,0,
 2.1441287153,-0.8181729578,1.6385324888\C,0,3.4250927424,-1.3518210161
 ,1.787896871\C,0,4.2308397669,-1.5711408276,0.6694096693\C,0,3.7490134
 269,-1.2528433757,-0.6028635519\C,0,2.47295856,-0.7119955991,-0.754903
 764\H,0,1.504683621,-0.6645980637,2.5019074237\H,0,3.7908805798,-1.604
 3297293,2.7801745911\H,0,5.2272879169,-1.9890314241,0.7864406254\H,0,4
 .3688656048,-1.4255816955,-1.4791254853\H,0,2.110222683,-0.4732036746,
 -1.7513257075\\

I1p

\\0,1P,0,0.2347637137,0.4699273077,0.4226387488\C,0,0.3661428092,
 0.4483573242,2.223750685\H,0,1.4008777638,0.4549490832,2.5970157462\C,
 0,-0.2386022338,1.804556165,1.8066309955\C,0,0.7446295531,2.7100940504
 ,1.1325472467\O,0,1.2151705287,1.7968566596,0.0690051256\H,0,1.6514968
 526,2.9458569816,1.7120430846\H,0,-1.0774580547,2.1998013685,2.3765361
 51\C,0,-0.5439685566,-0.4304873679,3.0671780953\H,0,-0.1634991529,-1.4
 55027889,3.1476171623\H,0,-0.6195375334,-0.0171332873,4.0814035692\H,0
 ,-1.5565068853,-0.4754680907,2.653177244\C,0,0.1637826118,3.9796205359
 ,0.5332038079\H,0,-0.1219742596,4.6825320683,1.3252559851\H,0,0.901950
 2738,4.4693896881,-0.1107671177\H,0,-0.7234687168,3.7520681976,-0.0673
 841466\C,0,-1.3998226509,-0.1152406555,-0.2244581403\C,0,-1.5165679319
 ,-1.2821497437,-1.0021025541\C,0,-2.7606410964,-1.7030533002,-1.471371
 2303\C,0,-3.9093272569,-0.9634657607,-1.1843984678\C,0,-3.8056731913,0
 .2057549127,-0.429913933\C,0,-2.5613225288,0.6301322786,0.0360716302\H
 ,0,-0.636881132,-1.868179789,-1.2398590474\H,0,-2.8306201919,-2.612370
 6993,-2.0626382219\H,0,-4.8769400116,-1.2912850361,-1.5554592089\H,0,-
 4.6919160177,0.7964876915,-0.2131554602\H,0,-2.4745058075,1.54901085,0
 .6046642941\C,0,1.399075215,-0.6829472163,-0.4835722085\C,0,1.97344446
 51,-0.3604911853,-1.7231108042\C,0,2.846688005,-1.247012238,-2.3540492
 438\C,0,3.1646826757,-2.4680668501,-1.7538632482\C,0,2.6058732277,-2.7
 978809204,-0.5188544704\C,0,1.7284897571,-1.9096975747,0.1086912274\H,
 0,1.7487204556,0.5952223685,-2.1866863387\H,0,3.2856362395,-0.98195777
 33,-3.3127453468\H,0,3.8481695999,-3.1559897251,-2.2448835445\H,0,2.85
 35772764,-3.7429822517,-0.042063734\H,0,1.298762126,-2.176821372,1.072
 0303686\\

I2p

\\0,1P,0,0.1024861039,0.4973649145,0.3681049445\C,0,0.2424468266,
 0.4014236513,2.1656960915\H,0,1.272425288,0.4044583987,2.5482997488\C,
 0,-0.4092178173,1.7537411068,1.7993805076\C,0,0.5179361427,2.733941032
 1,1.1378689959\O,0,1.0207477528,1.873260972,0.0464367187\H,0,-1.259985
 2983,2.0932530733,2.3871376142\C,0,-0.6547441129,-0.53040442,2.9658822

642\H,0,-0.250319807,-1.5479267671,3.009607621\H,0,-0.7479475993,-0.15
 87850104,3.9947375592\H,0,-1.6628983344,-0.5830258597,2.5421951251\C,0
 ,1.7192861539,3.3016691293,1.8898926884\H,0,1.3744459042,3.9889648914,
 2.6714524049\H,0,2.3068556065,2.5082958498,2.3628731726\H,0,2.37964411
 4,3.8565608422,1.2140553969\H,0,-0.0557524065,3.557490067,0.6933120065
 \C,0,-1.5076347086,-0.0985533269,-0.3243907428\C,0,-1.5780798222,-1.19
 84958219,-1.1990688759\C,0,-2.8046893819,-1.625936995,-1.7069715687\C,
 0,-3.981656764,-0.9603559038,-1.3601507978\C,0,-3.92410737,0.143577731
 9,-0.5084397815\C,0,-2.6973587035,0.5763768674,-0.0054878392\H,0,-0.67
 59630829,-1.7269339819,-1.482956731\H,0,-2.8387948232,-2.4829321036,-2
 .3745898698\H,0,-4.935816191,-1.2938140691,-1.7599251689\H,0,-4.833050
 0195,0.677771273,-0.2442631881\H,0,-2.6455814134,1.4477716474,0.636979
 5254\C,0,1.3129142874,-0.5847839721,-0.5680856525\C,0,1.9225134676,-0.
 1885214847,-1.7688456317\C,0,2.8313839489,-1.0269110268,-2.4155811211\
 C,0,3.1498285855,-2.2732736528,-1.8704637447\C,0,2.5556251189,-2.67704
 85592,-0.6743818775\C,0,1.6431600638,-1.8368441369,-0.0313933199\H,0,1
 .6969787714,0.7868975093,-2.1885625457\H,0,3.2974247101,-0.7043134806,
 -3.3433936991\H,0,3.8608988175,-2.9235596659,-2.3734837625\H,0,2.80297
 81579,-3.6425854297,-0.2402122111\H,0,1.185548535,-2.1617499889,0.9009
 115186\\

I3p

\\0,1\P,0,0.040024486,0.3690947649,0.4809818376\C,0,0.0436246856,0
 .0592310699,2.2596083905\C,0,1.3261889262,-0.1110279599,3.0695939144\C
 ,0,-0.6628428008,1.4063541699,2.0595247174\C,0,0.2224716545,2.50658594
 94,1.5660173823\O,0,0.8365898039,1.837377041,0.3940525838\H,0,1.084018
 5764,2.7691549669,2.2010044672\H,0,-1.5556045474,1.6401939264,2.636343
 5665\H,0,-0.7002300729,-0.7052787149,2.4992296508\H,0,2.0956504134,0.6
 019277617,2.7551972928\H,0,1.1208511632,0.0632126618,4.1334936834\H,0,
 1.7412554303,-1.1192505173,2.9575320769\C,0,-0.5052702928,3.7695831721
 ,1.1377688248\H,0,-1.342939785,3.5239054286,0.4768183205\H,0,-0.896996
 9219,4.2985744305,2.0150753888\H,0,0.1754894648,4.4432138515,0.6065555
 115\C,0,1.3640123531,-0.5394290331,-0.4756066807\C,0,1.4219308752,-1.9
 359917854,-0.3397404212\C,0,2.4191834229,-2.6795351011,-0.9709798817\C
 ,0,3.3781496186,-2.0340349175,-1.7548474879\C,0,3.3344553324,-0.646573
 9416,-1.8979755642\C,0,2.3377948707,0.096688353,-1.2606539368\H,0,0.67
 65752767,-2.450973672,0.2636170783\H,0,2.4484600588,-3.7596092435,-0.8
 513905712\H,0,4.1567848144,-2.610015168,-2.2483415062\H,0,4.0806741361
 ,-0.1383086873,-2.5036323227\H,0,2.3177775348,1.1759080622,-1.36113017
 88\C,0,-1.4800503385,-0.2247122858,-0.3838555743\C,0,-1.4142781253,-0.
 7503631948,-1.6852341101\C,0,-2.5732150689,-1.1672862581,-2.3431605788
 \C,0,-3.8111446404,-1.0864602252,-1.7068314426\C,0,-3.8888828219,-0.55
 95520869,-0.414572855\C,0,-2.7390776058,-0.108256686,0.2280200623\H,0,
 -0.4584019206,-0.8373256157,-2.1893153045\H,0,-2.5027987604,-1.5618407
 321,-3.3534266629\H,0,-4.7116185645,-1.4176875101,-2.217309497\H,0,-4.
 8508608761,-0.4799717076,0.0851324444\H,0,-2.8094714109,0.3574172435,1
 .2049497776\\

I4p

\\0,1\P,0,0.056400542,0.5763858861,-0.0122852563\C,0,0.4072799162,1
 .640952983,1.3967984233\C,0,1.7822857497,1.779104076,2.0533243053\C,0,

-0.1936793557,2.5525171658,0.3165011695\C,0,0.5820641816,2.7208980973,
 -0.9575265696\O,0,0.9106075281,1.3056856918,-1.2461376668\C,0,1.874797
 7899,3.5338975417,-1.0289361449\H,0,-0.9237601775,3.3063134224,0.60393
 62063\H,0,-0.3710299806,1.4749717705,2.1476946776\H,0,-0.0952398284,3.
 0755092927,-1.7456512902\H,0,2.5929878325,1.7158850978,1.3224416399\H,
 0,1.8582244396,2.7493198356,2.5605162774\H,0,1.9446702519,0.9884196457
 ,2.7956631094\H,0,2.6041413874,3.2092786427,-0.2828693306\H,0,2.334660
 9313,3.450369156,-2.0208284331\H,0,1.6480260258,4.5911227154,-0.848677
 5889\C,0,-1.6548993617,-0.1086672052,-0.0564510339\C,0,-2.748700029,0.
 6754436074,0.3463240326\C,0,-4.0423038523,0.1611757665,0.3177560485\C,
 0,-4.2749609952,-1.1298199313,-0.164749507\C,0,-3.2024248265,-1.903679
 846,-0.6064563011\C,0,-1.9004896396,-1.4031382973,-0.5444316802\H,0,-2
 .5752459599,1.6976407256,0.6650446205\H,0,-4.8734531444,0.7763414415,0
 .652570988\H,0,-5.2872754618,-1.5229554469,-0.2075534058\H,0,-3.373896
 2691,-2.9038443136,-0.9956128049\H,0,-1.0760332043,-2.0239689834,-0.87
 62674895\C,0,1.0726557196,-0.9922238936,-0.0651174426\C,0,1.9026604258
 ,-1.3525938464,-1.1376859937\C,0,2.6778619624,-2.5134315398,-1.0780500
 26\C,0,2.639943344,-3.3276098579,0.054766093\C,0,1.8227485995,-2.97764
 27456,1.1320654771\C,0,1.0472179624,-1.8200125994,1.0688275418\H,0,1.9
 467644752,-0.7153384705,-2.013746372\H,0,3.3153939955,-2.7789298476,-1
 .917726083\H,0,3.2461718008,-4.2286964041,0.1004800777\H,0,1.790665587
 3,-3.6046671609,2.0194878877\H,0,0.4110133958,-1.5590617958,1.91272713
 92\

E1m

\O,1\C,0,-0.6464694987,-2.3178206673,-2.9519843921\C,0,-0.7350335
 197,-2.4721327005,-1.6222323196\H,0,0.3429728606,-2.1275272768,-3.3699
 530028\C,0,-1.7520760859,-2.3848914749,-3.9674489975\H,0,-2.7348215088
 ,-2.5489714786,-3.518982808\H,0,-1.7950005129,-1.4570984803,-4.5532587
 499\H,0,-1.5752363754,-3.1978171458,-4.6851463357\C,0,0.5242242842,-2.
 3666247142,-0.7800883412\H,0,1.3807343414,-2.1838285519,-1.4412859378\
 O,0,0.420541101,-1.2626568397,0.157638541\C,0,0.7989314067,-3.60496864
 4,0.0707777158\H,0,1.7202339838,-3.4730150762,0.6474660929\O,0,0.77907
 88592,0.2774623499,-0.4167732414\H,0,-0.0198780981,-3.7789082969,0.775
 4475097\H,0,0.9071074808,-4.4950209461,-0.5596217426\C,0,-0.8527629466
 ,1.1248026333,-0.173010163\C,0,-1.3469534905,1.8736728781,-1.249699626
 4\C,0,-2.5739417735,2.5351535376,-1.1601438255\C,0,-3.3274242311,2.441
 1651901,0.0086329084\C,0,-2.8522832037,1.6856803879,1.0854540655\C,0,-
 1.6223993586,1.0360197502,0.9993164537\H,0,-0.76766429,1.931602384,-2.
 1683046158\H,0,-2.9422162904,3.1136239849,-2.003186408\H,0,-4.28395176
 24,2.9517247032,0.0845661382\H,0,-3.4424084689,1.6104042295,1.99561336
 53\H,0,-1.2627580708,0.4616937489,1.8485840227\C,0,1.7366879957,0.9005
 347208,1.0354339409\C,0,1.907003244,0.1613592483,2.213725493\C,0,2.683
 9038869,0.6662388997,3.2581298083\C,0,3.3003860126,1.9125467634,3.1391
 561541\C,0,3.1394370581,2.6542826484,1.9665533149\C,0,2.3684085592,2.1
 485157038,0.9209293866\H,0,1.4354165068,-0.8117769073,2.3014517231\H,0
 ,2.8090305578,0.0823789522,4.1666071617\H,0,3.9088215281,2.300980088,3
 .9514233312\H,0,3.6221839771,3.622369675,1.8623550163\H,0,2.2606354871
 ,2.7285677857,0.0062806504\C,0,-2.012958322,-2.7275208813,-0.859692293
 1\H,0,-2.016982193,-2.1478276169,0.0689808936\H,0,-2.9006715612,-2.451
 9358392,-1.4338236537\H,0,-2.1161393906,-3.7863781398,-0.5875780552\

E2m

$\backslash\backslash 0,1\backslash C,0,1.4098130546,1.8635960236,-2.3050956479\backslash C,0,1.5807299938$
 $,1.9338516778,-0.976693182\backslash H,0,2.3112295924,1.8731032653,-2.9200456084$
 $\backslash C,0,0.419892549,1.9901463571,0.003402343\backslash H,0,-0.4876781737,1.60092359$
 $54,-0.4660937696\backslash O,0,0.7120333293,1.2264839694,1.2032827184\backslash P,0,0.4434$
 $674351,-0.4001182219,1.4827546425\backslash C,0,0.1509813352,3.4243269423,0.4734$
 $375568\backslash H,0,1.0094251117,3.819437147,1.0257293228\backslash H,0,-0.0385283573,4.0$
 $764745056,-0.3860176843\backslash H,0,-0.7202714727,3.4617599029,1.1356425245\backslash C,$
 $0,0.1340015045,1.7723830248,-3.098174479\backslash H,0,-0.7718155907,1.790216841$
 $4,-2.4873885729\backslash H,0,0.0640188534,2.6034243301,-3.8128591318\backslash H,0,0.1193$
 $746897,0.8459440502,-3.6880344073\backslash C,0,0.8627445137,-1.2794272713,-0.10$
 $01879139\backslash C,0,2.1500135188,-1.8361719258,-0.1738999217\backslash C,0,2.5776732974$
 $, -2.5071147843,-1.3206333832\backslash C,0,1.7119529275,-2.6523395013,-2.4050917$
 $79\backslash C,0,0.4209034041,-2.121803318,-2.3392194881\backslash C,0,0.0010615843,-1.439$
 $1719147,-1.1981168786\backslash H,0,2.8205196941,-1.7413825263,0.6771730526\backslash H,0,$
 $3.5798441855,-2.9251278968,-1.3610980999\backslash H,0,2.0356054496,-3.185880159$
 $1,-3.2946089953\backslash H,0,-0.2615443469,-2.2434115386,-3.1767375682\backslash H,0,-1.0$
 $087518062,-1.0435769256,-1.1535960181\backslash C,0,-1.4067850102,-0.5168206845,$
 $1.5165808644\backslash C,0,-2.0571180886,-1.7563761289,1.3898011557\backslash C,0,-3.43214$
 $43227,-1.8635384204,1.6006755246\backslash C,0,-4.1832310167,-0.7374172799,1.944$
 $6873248\backslash C,0,-3.5479569921,0.497360001,2.0803275492\backslash C,0,-2.1713190552,0$
 $.6036160727,1.8759891458\backslash H,0,-1.4919747058,-2.6463820399,1.124750239\backslash H$
 $,0,-3.9188772019,-2.8299123774,1.4971178906\backslash H,0,-5.2537671712,-0.82464$
 $49233,2.1105397004\backslash H,0,-4.1223013623,1.3791520494,2.3524860666\backslash H,0,-1.$
 $6765901903,1.5610562156,2.0045215537\backslash C,0,2.9620005505,2.0321284513,-0.$
 $3726183397\backslash H,0,3.0799052744,2.9508695349,0.215605809\backslash H,0,3.152143314,1$
 $.2004650156,0.3139167407\backslash H,0,3.7324735659,2.0240295782,-1.1496071377\backslash$

E3m

$\backslash\backslash 0,1\backslash C,0,-2.532517937,2.4019273803,-1.2092339703\backslash C,0,-1.203485677$
 $5,2.4466182967,-1.4003420084\backslash H,0,-3.1301628219,2.2660191808,-2.1112022$
 $528\backslash C,0,-0.1175115173,2.6147522742,-0.3419270602\backslash O,0,0.533465548,1.341$
 $1378086,-0.0496648811\backslash P,0,-0.4073103836,0.0335099161,0.4332545111\backslash H,0,$
 $0.6938937226,3.175306397,-0.8212161426\backslash C,0,-3.3375004036,2.5021741208,$
 $0.0652226095\backslash H,0,-2.9782585117,1.8092351234,0.8327039401\backslash H,0,-3.320540$
 $7598,3.5136570097,0.4895467058\backslash H,0,-4.3845793601,2.2550456898,-0.13571$
 $85329\backslash C,0,-0.4501229363,3.3532823514,0.9562873361\backslash H,0,-1.1450467363,2.$
 $8062616287,1.5968716434\backslash H,0,0.4744192777,3.5083842476,1.5219056042\backslash H,0$
 $, -0.8888320759,4.3361710189,0.7478989669\backslash C,0,-0.095531757,-1.147859245$
 $1,-0.9619285024\backslash C,0,-1.1708280566,-1.9116738352,-1.4332389875\backslash C,0,-0.9$
 $98247734,-2.8166220937,-2.4846819623\backslash C,0,0.2521800445,-2.9549937572,-3$
 $.0854382099\backslash C,0,1.3303953473,-2.1896944661,-2.6299421126\backslash C,0,1.1605900$
 $39,-1.2965293391,-1.573848598\backslash H,0,-2.1515130425,-1.7960127535,-0.97767$
 $30452\backslash H,0,-1.8418700704,-3.4040983541,-2.8370565452\backslash H,0,0.3896035288,-$
 $3.6535182545,-3.9063770291\backslash H,0,2.3064961377,-2.2935193248,-3.097170545$
 $9\backslash H,0,2.0071975501,-0.7104266647,-1.2275111753\backslash C,0,0.73533824,-0.65604$
 $88015,1.7119299869\backslash C,0,0.392215839,-1.8709414374,2.3265164837\backslash C,0,1.17$
 $60808008,-2.3976648737,3.3513311593\backslash C,0,2.3148603001,-1.7134098274,3.7$
 $845478101\backslash C,0,2.6619021683,-0.5046627972,3.1820072945\backslash C,0,1.8781235666$
 $,0.0234507262,2.1529808846\backslash H,0,-0.4929206974,-2.4139190643,2.000076522$

2\H,0,0.8954697422,-3.3397251496,3.8151269614\H,0,2.9245816476,-2.1196
 366377,4.5870164463\H,0,3.5475018881,0.0331819062,3.5115552437\H,0,2.1
 531506905,0.9629423806,1.6850549486\C,0,-0.6312948175,2.2949217483,-2.
 7946572859\H,0,-0.1283974198,3.2169347565,-3.1211707233\H,0,0.12527672
 76,1.5014126266,-2.814988106\H,0,-1.4014111002,2.0523944811,-3.5326807
 056\

E4m

\0,1\C,0,2.3986619398,-2.6339056171,-1.2132261391\C,0,1.06239155
 54,-2.5557042175,-1.2947872987\C,0,0.1708541029,-2.6102040782,-0.05943
 97866\O,0,-0.4842221113,-1.3222701532,0.1478711425\P,0,0.4292851518,0.
 0005176164,0.6478328737\H,0,-0.6839112193,-3.2537689676,-0.3040568904\
 H,0,2.8443389478,-2.7605107163,-0.2282262971\C,0,0.7915232208,-3.14004
 6047,1.2321307542\H,0,1.6224244041,-2.5185819529,1.5790523905\H,0,0.02
 71783468,-3.1580124301,2.0145959896\H,0,1.1581595423,-4.1610047364,1.0
 828801765\C,0,3.403081362,-2.5615746417,-2.329180566\H,0,4.1254294772,
 -1.756209763,-2.1396462733\H,0,3.9866430973,-3.4904350032,-2.394002704
 9\H,0,2.9529677004,-2.3786047089,-3.3073365804\C,0,-0.7830097191,0.696
 0937988,1.861200777\C,0,-0.4480983933,1.880446829,2.5359826535\C,0,-1
 .3051454204,2.4197408454,3.4939368716\C,0,-2.5087493335,1.7777788871,3
 .7973767387\C,0,-2.8462641047,0.5964869228,3.1363894531\C,0,-1.9894260
 987,0.0565689896,2.1744148805\H,0,0.4879133467,2.3875203666,2.30861980
 84\H,0,-1.0319447923,3.337595125,4.0078389182\H,0,-3.1759262706,2.1942
 091384,4.5473344744\H,0,-3.7807192703,0.0911848994,3.3683305243\H,0,-2
 .2495748009,-0.8621005174,1.6592892392\C,0,0.1711181589,1.1524135854,-
 0.7827635417\C,0,1.2717321384,1.8921753195,-1.2356098875\C,0,1.1487816
 645,2.7711513713,-2.3156164814\C,0,-0.0779644308,2.9078632239,-2.96296
 84163\C,0,-1.1813471292,2.1679068202,-2.5259595275\C,0,-1.0608754294,1
 .3011466567,-1.4416153224\H,0,2.2338777238,1.7740632346,-0.7419447647\
 H,0,2.0117987157,3.3390750642,-2.6532309983\H,0,-0.1786559545,3.585047
 6156,-3.8073929015\H,0,-2.1382112414,2.270632876,-3.0316195413\H,0,-1.
 9278267428,0.7347800572,-1.113755563\C,0,0.2803402051,-2.4024499152,-2
 .5760559455\H,0,0.9099601086,-2.2799080293,-3.459540176\H,0,-0.3568939
 597,-3.2827078006,-2.74079956\H,0,-0.3881532771,-1.5371991706,-2.51210
 68156\

E5m

\0,1\C,0,-0.6692428329,-2.2824685299,-2.9714451552\C,0,-0.7962249
 361,-2.4385148063,-1.6449253269\H,0,0.3369603798,-2.1295656996,-3.3642
 787663\C,0,-1.7512743369,-2.3018621412,-4.0140184776\H,0,-2.7487424024
 ,-2.4478328437,-3.5925851347\H,0,-1.755726625,-1.3632764264,-4.5842645
 821\H,0,-1.5772565193,-3.1065691314,-4.741618352\C,0,0.4454420302,-2.3
 860518213,-0.7721965582\H,0,1.3248686282,-2.2396146852,-1.4122125758\O
 ,0,0.3661113047,-1.278886784,0.1642883833\C,0,0.6468416313,-3.63472781
 8,0.0840926254\H,0,1.5615455054,-3.5443726774,0.6792011389\P,0,0.79101
 86077,0.2469610093,-0.4031337985\H,0,-0.1929970564,-3.7703285655,0.772
 3451053\H,0,0.727110831,-4.5296896331,-0.5436823006\C,0,-0.81080104,1.
 1552307817,-0.1804332044\C,0,-1.2600966312,1.927403472,-1.2604528802\C
 ,0,-2.4622413861,2.6348880182,-1.1852197337\C,0,-3.2358972231,2.564304
 2309,-0.0279058833\C,0,-2.8056448177,1.7865667934,1.0520163082\C,0,-1.
 6001495681,1.0909214741,0.9804205303\H,0,-0.6655580042,1.9671363644,-2

.1703604289\H,0,-2.7959028286,3.2308495605,-2.0306089787\H,0,-4.173433
 98,3.1105887903,0.0366901959\H,0,-3.4115219459,1.7298744225,1.95322010
 41\H,0,-1.2742462311,0.5000160818,1.8320314875\C,0,1.7501433472,0.8320
 501444,1.0639750779\C,0,1.8835788693,0.0806272959,2.2394065243\C,0,2.6
 644509954,0.5542343745,3.2955675687\C,0,3.3216922593,1.7809203815,3.19
 1230781\C,0,3.1978393744,2.534479425,2.0215568592\C,0,2.4227942598,2.0
 599442016,0.9642634991\H,0,1.3797189616,-0.8772397965,2.315875069\H,0,
 2.7607121075,-0.0386315527,4.2018181716\H,0,3.9330213397,2.1448718042,
 4.0127429406\H,0,3.7124639969,3.4872848092,1.928978591\H,0,2.343869550
 3,2.648591071,0.0520753324\C,0,-2.1010646153,-2.6472502849,-0.91454238
 61\H,0,-2.9641155762,-2.3401757229,-1.5099968581\H,0,-2.2486283913,-3.
 7016909858,-0.6453725131\H,0,-2.1071835704,-2.0677172012,0.014361254\

E6m

\0,1\C,0,-0.0092866929,1.963761613,-3.1267209962\C,0,0.2705657137
 ,2.3938646278,-1.8851291106\H,0,0.8215433196,2.0006405532,-3.832505229
 2\C,0,-0.6730181458,2.4579718353,-0.6877344397\O,0,-0.4172654662,1.363
 6351283,0.243482775\P,0,-0.4587446918,-0.2196268967,-0.3229391632\H,0,
 -0.3617681384,3.3294318737,-0.0990807359\C,0,-1.2975047524,1.426302591
 2,-3.7044187671\H,0,-1.7272362817,0.6344559104,-3.0827852714\H,0,-2.05
 67354577,2.209004189,-3.8261107167\H,0,-1.1120149617,1.0010536313,-4.6
 957665309\C,0,-2.175816498,2.6097614261,-0.9312789053\H,0,-2.630642835
 3,1.7228538011,-1.3777113679\H,0,-2.673156025,2.793275737,0.0268076841
 \H,0,-2.383687935,3.4612390466,-1.5898529331\C,0,1.3011154304,-0.73279
 52563,-0.041043571\C,0,1.9195739114,-1.5310789778,-1.0117931108\C,0,3.
 2449400683,-1.9476878999,-0.8564930219\C,0,3.9703095002,-1.5556798051,
 0.2677784609\C,0,3.3661885895,-0.7500826924,1.2383311505\C,0,2.0410558
 441,-0.3453430198,1.0890524929\H,0,1.3621912693,-1.8273914269,-1.89745
 6783\H,0,3.7095164377,-2.5695484285,-1.6171308307\H,0,5.0025027339,-1.
 8727863767,0.3899338497\H,0,3.9293293287,-0.4411577637,2.1155228686\H,
 0,1.5828754014,0.2777370334,1.8520609147\C,0,-1.268478879,-1.000577039
 9,1.1437065889\C,0,-1.8154093137,-0.2540567636,2.195338134\C,0,-2.4869
 427539,-0.8923983281,3.2411739223\C,0,-2.6231687886,-2.2802852004,3.24
 98215992\C,0,-2.0818411288,-3.0326740861,2.2040709763\C,0,-1.414019486
 ,-2.3969956209,1.1589465755\H,0,-1.7104211991,0.8258862307,2.192888230
 4\H,0,-2.9038813568,-0.2995505507,4.0517461895\H,0,-3.1486333673,-2.77
 33945791,4.0632150262\H,0,-2.183809124,-4.1148227826,2.1999292919\H,0,
 -0.9984841579,-2.9953270434,0.3500112076\C,0,1.6671879179,2.8716070904
 ,-1.5439254986\H,0,1.6807905145,3.9543081831,-1.3502597862\H,0,2.02650
 34875,2.3841833772,-0.6298700081\H,0,2.3818092359,2.6635448488,-2.3454
 546976\

E7m

\0,1\C,0,-0.3382379263,-1.992308734,-3.1745620302\C,0,-0.35959419
 12,-2.3765309896,-1.8899116862\C,0,0.8656175953,-2.26178614,-0.9905561
 943\O,0,0.6380947547,-1.2615881897,0.0481787143\P,0,0.5782802829,0.368
 38652,-0.3688038526\H,0,0.9209408381,-3.1835472626,-0.3974758335\H,0,0.
 597313253,-1.6088646938,-3.5778190515\C,0,2.2205897735,-2.0702524291,
 -1.6697606516\H,0,2.2704069697,-1.1405509951,-2.2441728493\H,0,3.00256
 05047,-2.0428411313,-0.9052802689\H,0,2.4253259732,-2.9080718193,-2.34
 4385259\C,0,-1.4649364549,-2.0100987112,-4.1691136122\H,0,-1.619162354

651\C,0,4.225319882,-1.7101589714,-0.7182597455\H,0,4.4895224505,-1.0173472627,-1.5282876868\H,0,4.6074907069,-2.6958728909,-1.017774287\C,0,0.5134059151,-1.6078343194,0.6090760678\H,0,0.1623476663,-1.3328782318,1.613805106\C,0,0.0014839922,-3.0310151014,0.3070878241\H,0,0.2399726206,-3.3327451966,-0.7170619633\H,0,0.4776104784,-3.743412145,0.9897563727\H,0,-1.0834274849,-3.1080608847,0.4375430913\P,0,-0.2444119467,-0.3754502667,-0.572721703\H,0,4.7731853278,-1.4001031223,0.1757637872\O,0,-0.0751087422,-0.7423962742,-2.0236551598\C,0,-2.0206722892,-0.2429186849,-0.1261063689\C,0,-2.5106671165,-0.1889146685,1.187801024\C,0,-3.8825210847,-0.0967481599,1.426838906\C,0,-4.7779189144,-0.0619669859,0.3557872042\C,0,-4.2991519418,-0.124952382,-0.9537921574\C,0,-2.9280783806,-0.2170108792,-1.1952707251\H,0,-1.8294098127,-0.228737015,2.0347974462\H,0,-4.2515984851,-0.0612802474,2.4480272169\H,0,-5.8461708669,0.0088920264,0.5419511293\H,0,-4.9936701951,-0.1046374261,-1.7893857231\H,0,-2.5415853257,-0.2780926207,-2.2081688877\C,0,0.5202728006,1.2533886887,-0.191390459\C,0,1.3652225156,1.7834553445,-1.1753923473\C,0,2.0094363736,3.0031595039,-0.9694899856\C,0,1.8142154806,3.7066911433,0.2199850409\C,0,0.9688091275,3.1887941738,1.2037686695\C,0,0.3220794001,1.9693921102,0.9992765185\H,0,1.5038351385,1.2288690141,-2.098010137\H,0,2.6635693832,3.4040326065,-1.7391267231\H,0,2.3146493148,4.6581360162,0.3785615091\H,0,0.807958918,3.7364335131,2.1285236045\H,0,-0.3475972402,1.5922867529,1.7677867617\C,0,2.6567627834,-1.1418038097,1.9285956947\H,0,2.2604866664,-0.1860878415,2.2988431369\H,0,2.4184958679,-1.8974608228,2.6915057053\H,0,3.7441429012,-1.0504493088,1.8866161872\\

P2m

\\0,1\C,0,2.1530942732,-1.5779291735,0.577659877\C,0,2.6894805072,-2.4155410968,-0.3251731617\H,0,2.002454048,-3.0335781679,-0.9015110216\C,0,4.1377833682,-2.6118152886,-0.672108055\H,0,4.3069640038,-2.4205428168,-1.7399344756\H,0,4.4427060195,-3.6522603363,-0.4905659522\C,0,0.6373873754,-1.5409985272,0.7463618255\H,0,0.2399453676,-2.4911481555,0.3623514777\P,0,-0.135168509,-0.3736597172,-0.518593972\H,0,4.8135032307,-1.9667193292,-0.1043045126\O,0,0.1542687426,-0.8403562317,-1.9198076107\C,0,0.1716600187,-1.3957539012,2.205905877\H,0,0.5543145301,-0.4863220045,2.6783230032\H,0,-0.9190439057,-1.3867461757,2.2842854365\H,0,0.5452113548,-2.2443302555,2.7904229414\C,0,-1.9489736339,-0.3801422404,-0.2058309871\C,0,-2.6946892812,-1.2535954106,-1.012173193\C,0,-4.0777110446,-1.352251173,-0.8607953456\C,0,-4.7351413588,-0.5739660073,0.0928316698\C,0,-4.0029361472,0.306256393,0.8921262429\C,0,-2.6179461389,0.4020599367,0.7470346538\H,0,-2.1807487911,-1.8351237733,-1.7717392342\H,0,-4.6410215058,-2.0312257379,-1.4958480175\H,0,-5.8130686399,-0.6464021737,0.2082837455\H,0,-4.5097520919,0.9261270164,1.6270281833\H,0,-2.0731041759,1.1067785012,1.3694992128\C,0,0.4523783379,1.3488481126,-0.2675741689\C,0,0.8889274332,1.9958139715,-1.432525701\C,0,1.3481442217,3.3122499836,-1.3802430139\C,0,1.3806222818,3.9934298813,-0.162702596\C,0,0.9503078598,3.3569454973,1.0038313194\C,0,0.4843299113,2.0424495618,0.9529222988\H,0,0.8665537375,1.4432493878,-2.3669352964\H,0,1.6852099319,3.8033263772,-2.2889457055\H,0,1.7436701522,5.0167610707,-0.119070842\H,0,0.9814701046,3.8836699821,1.9540766487\H,0,0.1593256628,1.5612636834,1.8695600374\C,0,2.9622070657,-0.6550442285,1.461

1552892\H,0,2.539211009,0.3547533986,1.4756963355\H,0,2.9764601939,-1.0096741326,2.5011893863\H,0,3.9995671617,-0.5702084911,1.1312921272\\

P3m

\\0,1\C,0,1.2479766747,1.7073560146,1.8829490569\C,0,0.8580001922,1.7760024794,3.1670907444\H,0,1.6509164798,1.7960993506,3.9167294614\C,0,0.2630173328,1.6632084141,0.7233979941\H,0,-0.6794901485,2.1139645654,1.0575959168\P,0,-0.3032900171,-0.1130302496,0.4261003047\O,0,-0.7931317706,-0.7491683288,1.7000513795\C,0,0.7342739971,2.4436344764,-0.5169717181\H,0,1.6307079607,2.0068138965,-0.9657646991\H,0,-0.047192203,2.4921738974,-1.2807179832\H,0,0.9802817698,3.4721274644,-0.2302284583\C,0,-0.528669312,1.8107099703,3.7429225481\H,0,-0.7338100034,0.8776683825,4.2820800942\H,0,-0.622771578,2.6335433749,4.4644954399\H,0,-1.318216798,1.9198265278,2.9954467303\C,0,-1.6789478635,-0.022305826,-0.7984210999\C,0,-2.9559557442,-0.2787367054,-0.2752506797\C,0,-4.0814783711,-0.230245001,-1.0987602659\C,0,-3.9445691407,0.0752719482,-2.4535347746\C,0,-2.6776229683,0.3243488924,-2.9851322667\C,0,-1.5506526988,0.2749002284,-2.1643355933\H,0,-3.0428557921,-0.5277429934,0.777812147\H,0,-5.0639596856,-0.4369773887,-0.6834527666\H,0,-4.8198061045,0.1133008721,-3.0966126192\H,0,-2.5650923016,0.5516962809,-4.0417237397\H,0,-0.5761242193,0.4547555145,-2.6049696284\C,0,1.0518511641,-1.1076268766,-0.3192444157\C,0,1.7378035163,-0.8122505563,-1.5091799292\C,0,2.7342943453,-1.6668239456,-1.9816265371\C,0,3.0624978786,-2.8232989353,-1.2716406221\C,0,2.3898158015,-3.1235036506,-0.0867747325\C,0,1.3911581754,-2.2714477316,0.3875364957\H,0,1.5116725251,0.0811085136,-2.0811429237\H,0,3.2561944528,-1.4254149785,-2.9036245539\H,0,3.8393890977,-3.4859661256,-1.6439743431\H,0,2.639457831,-4.0234489861,0.4687384751\H,0,0.8526744487,-2.4947122322,1.3030633007\C,0,2.7228712484,1.6824808549,1.54255164\H,0,2.9926480375,0.8279989338,0.9111564205\H,0,3.0280951792,2.5854183875,0.9972038889\H,0,3.3277001065,1.6265228154,2.4525191669\\

P4m

\\0,1\C,0,1.6587524938,1.5950717651,1.3851320345\C,0,1.6692588904,1.483188302,2.723743742\H,0,2.64989,1.5100705294,3.201812023\C,0,0.4093077635,1.6726883009,0.503468485\P,0,-0.5670218264,0.0825399875,0.3839169189\O,0,-1.4844065771,-0.1974190476,1.5461857318\H,0,0.7637195751,1.8294014815,-0.5246425859\C,0,0.5186397029,1.3132659989,3.6780007622\H,0,0.7362883807,0.4969823664,4.3793171729\H,0,0.3789310024,2.2174206397,4.2878029902\H,0,-0.416348359,1.0665904514,3.1735355941\C,0,-0.5135039988,2.8646066804,0.8432706445\H,0,-1.003111165,2.7451947655,1.8132131882\H,0,0.0804491652,3.7842955962,0.8779304331\H,0,-1.2963156877,2.9990260769,0.0885467389\C,0,0.65043886,-1.2736051087,0.1475271242\C,0,0.7176150748,-2.230923657,1.1687712136\C,0,1.6234773174,-3.2886399586,1.0855810588\C,0,2.46467428,-3.4041024654,-0.0218383899\C,0,2.3960930279,-2.4609241633,-1.0499086155\C,0,1.4920512648,-1.4016455964,-0.968713469\H,0,0.0466456829,-2.1382776308,2.0175914018\H,0,1.6696082683,-4.0237412037,1.8846937807\H,0,3.1684719992,-4.2297065833,-0.0892346105\H,0,3.044575786,-2.5527660319,-1.9175240181\H,0,1.4423918943,-0.6885924368,-1.7874837728\C,0,-1.5163182848,0.2261324223,-1.1839225835\C,0,-1.0058892522,0.7267188894,-2.392079302\C,0,-1.8150051862,0.8001300877,-3.52

66914293\C,0,-3.1439342045,0.3755762492,-3.4668425019\C,0,-3.661855661
 9,-0.1180289946,-2.2682783895\C,0,-2.8547102573,-0.1915765003,-1.13261
 46588\H,0,0.0220739365,1.0753289424,-2.4586267187\H,0,-1.4093564505,1.
 1967136795,-4.4535440162\H,0,-3.774344142,0.4337329506,-4.3501725937\H
 ,0,-4.6970092011,-0.4450688437,-2.2159612919\H,0,-3.2493999959,-0.5642
 109294,-0.1919738921\C,0,2.9627578563,1.7130705845,0.6235799098\H,0,3.
 0951378676,0.8669806544,-0.0639464755\H,0,2.993522949,2.6268063318,0.0
 122930431\H,0,3.8236603907,1.7290547463,1.29902016\\

U1m

\\0,1\C,0,0.188337986,-2.7640060273,-0.0911207041\C,0,0.1992039613
 ,-2.7246592758,1.2976817343\H,0,1.153241669,-2.7484069884,-0.594864976
 2\C,0,-0.9836292753,-3.2163925947,-0.924820526\H,0,-1.9040433893,-2.70
 71590664,-0.6236436806\H,0,-0.8137474325,-3.0157490868,-1.9860778514\H
 ,0,-1.1472894043,-4.2976432272,-0.8118198786\C,0,1.3052862135,-2.05634
 42466,1.8649810481\H,0,2.2331702955,-2.0976584657,1.2975011387\O,0,0.9
 4830632,-0.1954948507,1.3099006634\C,0,1.4701912254,-1.8096740926,3.33
 20923465\H,0,2.2408817813,-1.056223162,3.5128194642\P,0,0.241220877,-0
 .1984319372,-0.0963122092\H,0,0.5386033513,-1.4640386433,3.7868573372\
 H,0,1.7727415647,-2.739703336,3.833219661\C,0,1.2903781331,0.871156540
 9,-1.1683384039\C,0,2.4643850045,1.4381045136,-0.6510886068\C,0,3.3107
 403995,2.1803662581,-1.4760370934\C,0,2.9939420314,2.3653827254,-2.823
 1199454\C,0,1.8270167103,1.8020409319,-3.3458618635\C,0,0.9839939401,1
 .0528440395,-2.5257371875\H,0,2.6927831148,1.2908484385,0.3991807653\H
 ,0,4.2163201552,2.6195393902,-1.065156623\H,0,3.6542273783,2.942006409
 7,-3.4653821836\H,0,1.5804364014,1.9371315153,-4.395581425\H,0,0.08518
 69136,0.6082789995,-2.9477842828\C,0,-1.3361282211,0.7178139646,0.1347
 782867\C,0,-1.5397256068,1.5135761481,1.2740584152\C,0,-2.7460279659,2
 .1890366682,1.4569439954\C,0,-3.7662822844,2.0757900971,0.5088311654\C
 ,0,-3.5795571108,1.2729131554,-0.6177678304\C,0,-2.3746289627,0.592298
 0637,-0.8004014288\H,0,-0.7450420436,1.5894634672,2.0101563354\H,0,-2.
 8894642501,2.8088963685,2.3385739979\H,0,-4.7056732451,2.6031919683,0.
 6517063021\H,0,-4.3765001968,1.1669983333,-1.3492795135\H,0,-2.2501196
 448,-0.0477149137,-1.6719995289\C,0,-1.0849804899,-2.8620079592,2.0839
 93792\H,0,-1.7881022481,-3.5385939667,1.5910986097\H,0,-0.9048821984,-
 3.2557629958,3.0890023265\H,0,-1.5825864153,-1.8866966363,2.1925486746
 \\

U2m

\\0,1\C,0,1.6349496153,-1.8274792403,1.3209610175\C,0,2.3584926212
 ,-1.9427619604,0.1427771223\H,0,0.8121642907,-2.5135089357,1.490619688
 9\C,0,2.114601494,-1.0656551228,2.5246601361\H,0,2.4359661969,-0.05718
 65015,2.2448662958\H,0,1.3284468576,-0.9723903461,3.2791693292\H,0,2.9
 715582715,-1.567343221,2.9983204193\C,0,1.6902951845,-2.4589313668,-0.
 9887608547\O,0,0.4245889466,-0.940800837,-1.3601339237\P,0,-0.00199687
 45,-0.2732027048,-0.0024165295\C,0,0.692688892,-3.5789996289,-0.989500
 203\H,0,1.2195865625,-4.5391664426,-1.086401837\H,0,0.0883553668,-3.62
 50157889,-0.0796736693\H,0,0.0143741761,-3.4814541404,-1.8413460817\H,
 0,2.2099971519,-2.3401698516,-1.9367716312\C,0,0.4657923836,1.50816749
 28,-0.1313784129\C,0,0.3366603786,2.3717481302,0.9681297842\C,0,0.7443
 29777,3.7030436294,0.8767484659\C,0,1.3051051037,4.1844107556,-0.30769

9168\C,0,1.4520629876,3.328743735,-1.4015890259\C,0,1.0340615938,1.999
 9042829,-1.3161928595\H,0,-0.0821369811,2.0123537578,1.9053174398\H,0,
 0.6344507397,4.3614668322,1.7347426075\H,0,1.6287596799,5.2198276588,-
 0.37549988\H,0,1.8867755366,3.7001148393,-2.3262516774\H,0,1.139823929
 9,1.3271001991,-2.1612883888\C,0,-1.8457142962,-0.2871021875,0.0371859
 004\C,0,-2.5828400863,-0.676704452,-1.0911536916\C,0,-3.9761259579,-0.
 7282914029,-1.0391952412\C,0,-4.6498841179,-0.3916549729,0.136810483\C
 ,0,-3.924053137,-0.0115847679,1.2671855589\C,0,-2.5305459717,0.0298990
 666,1.220855451\H,0,-2.0528322406,-0.9402803662,-2.0009323367\H,0,-4.5
 38354516,-1.0300573646,-1.9192180936\H,0,-5.735293553,-0.4316539318,0.
 1753385255\H,0,-4.4426962461,0.2415144197,2.1885127364\H,0,-1.97746288
 46,0.3067401888,2.115719934\C,0,3.579035091,-1.0753409196,-0.076862984
 1\H,0,4.2697492164,-1.1342436846,0.771070589\H,0,4.1253474134,-1.38201
 56497,-0.9742683594\H,0,3.3031932452,-0.0186508256,-0.2025951491\

U3m

\0,1\C,0,-1.5258863385,-2.4278410828,-0.0339766274\C,0,-1.5112267
 508,-2.2755140772,1.3473996388\C,0,-0.2656943546,-2.3254909935,2.00241
 8335\O,0,0.5785175929,-0.6140910626,1.3010135483\P,0,-0.0391723162,-0.
 2221291682,-0.0891009444\C,0,-0.0657286656,-2.0506662443,3.4598516257\
 H,0,-0.8004331961,-1.3412865133,3.846218004\H,0,-0.1463605303,-2.98118
 78021,4.0394546465\H,0,0.9337513545,-1.637693003,3.6187496084\C,0,-0.5
 883766912,-3.2589848735,-0.8758555316\H,0,0.4366616798,-3.2905849781,-
 0.5003116749\H,0,-0.9599565763,-4.2940747842,-0.9218215621\H,0,-0.5491
 871826,-2.8839701082,-1.9034521051\H,0,0.5151217303,-2.9262264774,1.55
 14530801\H,0,-2.4555002149,-2.1724609832,-0.5415032109\C,0,1.391675711
 7,-0.0322954461,-1.2362272553\C,0,1.2045922883,-0.0588063265,-2.626118
 5949\C,0,2.2919664957,0.0800833268,-3.4909909589\C,0,3.5815404104,0.22
 47712281,-2.9767672225\C,0,3.7803788183,0.2290419339,-1.5937954757\C,0
 ,2.6942275968,0.0990125671,-0.7285225358\H,0,0.2093207138,-0.200171454
 5,-3.0415381079\H,0,2.1327626046,0.0637199119,-4.5661055808\H,0,4.4276
 128577,0.3258860725,-3.6511791564\H,0,4.7827232748,0.3409818145,-1.188
 1660364\H,0,2.8405882696,0.0935934592,0.3471482562\C,0,-0.7286466186,1
 .4723630882,0.1421320865\C,0,-0.6566294614,2.0766405352,1.4059172684\C
 ,0,-1.2672948526,3.3103280993,1.6352039625\C,0,-1.9579545672,3.9545623
 973,0.6071964225\C,0,-2.0296196033,3.3610154716,-0.6553373414\C,0,-1.4
 258306551,2.1245510132,-0.8843470621\H,0,-0.1225750459,1.5665150459,2.
 202500466\H,0,-1.2017390448,3.768343565,2.6192366134\H,0,-2.442475226,
 4.9100133504,0.7888106135\H,0,-2.5660550815,3.8564295045,-1.4606799649
 \H,0,-1.5011365125,1.6672741797,-1.868457941\C,0,-2.6853440407,-1.5780
 070896,2.0069666847\H,0,-3.5934912138,-1.6911193796,1.4066958346\H,0,-
 2.9006406628,-1.9767879021,3.0037814883\H,0,-2.4964403263,-0.501108658
 2,2.1166879983\

U4m

\0,1\C,0,0.9014305496,2.1919837784,1.465275299\C,0,0.538288793,2.
 9822182947,0.3798840765\C,0,1.0268951735,2.7510929911,-0.9288064303\O,
 0,0.3045369015,0.9474507553,-1.3076589653\P,0,0.0184474491,0.188314693
 ,0.0408720993\H,0,0.4514121593,3.2577345784,-1.7027273321\C,0,2.232395
 4326,1.5996771346,1.8579294597\H,0,2.8919270495,1.3470212406,1.0285647
 33\H,0,2.7649867553,2.3228059437,2.4934653732\H,0,2.0864911476,0.69365

26608,2.454554543\H,0,0.2262699162,2.2573943811,2.3203817714\C,0,2.430
 4673329,2.4391210865,-1.373069106\H,0,3.0836605795,3.3043982411,-1.200
 9110283\H,0,2.8503022615,1.5759404546,-0.8575200377\H,0,2.4277051731,2
 .2114820093,-2.4417207629\C,0,1.0239721314,-1.3587737456,0.0183477574\
 C,0,1.6684593288,-1.8013089316,-1.1469255255\C,0,2.4551934224,-2.95393
 42127,-1.1232451426\C,0,2.6070694915,-3.6791939643,0.0611940966\C,0,1.
 9781724953,-3.2404151864,1.2278446457\C,0,1.1983128479,-2.0837004265,1
 .207564661\H,0,1.5493624251,-1.2338156963,-2.0648652078\H,0,2.94686993
 58,-3.2902814329,-2.0326083922\H,0,3.2188764954,-4.577168257,0.0779428
 651\H,0,2.1059133871,-3.7906171026,2.1567338143\H,0,0.7298064625,-1.73
 76826199,2.126660355\C,0,-1.7402077108,-0.3399199817,-0.0796147974\C,0
 ,-2.4639516134,-0.0724893225,-1.2516452233\C,0,-3.8203673214,-0.387590
 1942,-1.3267797114\C,0,-4.4702343579,-0.9673379257,-0.2352717673\C,0,-
 3.7571272335,-1.2329145415,0.9358040374\C,0,-2.4020776808,-0.913707293
 4,1.0152361278\H,0,-1.9522165168,0.3835610067,-2.0932296432\H,0,-4.371
 3515619,-0.1850710486,-2.2421503376\H,0,-5.5291060466,-1.2045606573,-0
 .29604012\H,0,-4.2589383885,-1.6738961112,1.7928884777\H,0,-1.86182572
 68,-1.1024774992,1.9403915809\C,0,-0.8262596162,3.6567792351,0.4573476
 415\H,0,-1.0720112687,3.9547977784,1.4817646528\H,0,-0.8592585323,4.55
 79170252,-0.1644462533\H,0,-1.6244714436,2.9870179013,0.1046405884\

IIm

\0,1\p,0,0.2914484504,0.3349362068,0.3543749742\C,0,0.0699805817,
 0.2215597138,2.1444458087\H,0,1.0138169334,0.1810147907,2.7045215278\C
 ,0,-0.3484828634,1.6453225839,1.6601729355\C,0,0.8857489452,2.45034685
 49,1.3247052853\O,0,1.5053761084,1.5353155961,0.3627078772\H,0,1.60668
 45377,2.5430646595,2.1529234912\C,0,-0.9942126247,-0.6734588767,2.7607
 355567\H,0,-0.6302865047,-1.7033873441,2.851507766\H,0,-1.2577424584,-
 0.3204661607,3.7655592825\H,0,-1.9106121332,-0.696573874,2.1649382579\
 C,0,0.6569229068,3.8102987761,0.6856450844\H,0,0.2708907204,4.53308824
 53,1.4142859745\H,0,1.6020086144,4.1947809031,0.2884148269\H,0,-0.0555
 566603,3.7345845057,-0.1435817404\C,0,-1.2614695817,-0.1716952937,-0.5
 363734411\C,0,-1.5311309238,-1.5198495028,-0.8328546547\C,0,-2.7279087
 433,-1.8856490984,-1.4483015242\C,0,-3.6574271394,-0.907517244,-1.8108
 738075\C,0,-3.3909570068,0.4357609178,-1.5441035905\C,0,-2.2046231224,
 0.7984290307,-0.9023718466\H,0,-0.8046405743,-2.2855850004,-0.57919840
 51\H,0,-2.9318445323,-2.9338980455,-1.651553241\H,0,-4.5837604773,-1.1
 926906934,-2.302902282\H,0,-4.1063694156,1.2017125539,-1.8320875573\H,
 0,-2.0061497237,1.8433348431,-0.6823887878\C,0,1.4747389849,-0.8517253
 228,-0.4806065154\C,0,1.5430863443,-0.972069188,-1.8763450992\C,0,2.45
 7072335,-1.8404528757,-2.4749337727\C,0,3.311371223,-2.6120539131,-1.6
 848842281\C,0,3.2501346789,-2.5056325014,-0.2945739532\C,0,2.341369621
 2,-1.6283824805,0.3005401924\H,0,0.8752891753,-0.3874143515,-2.5042906
 269\H,0,2.5002227311,-1.9160260849,-3.5586924709\H,0,4.019878193,-3.29
 26474068,-2.1499857066\H,0,3.9111931342,-3.1037824022,0.3278066338\H,0
 ,2.3131343299,-1.5465528288,1.3844430219\C,0,-1.6070432015,2.284404461
 2,2.1958502945\H,0,-1.5184892139,2.5529315893,3.2616814009\H,0,-1.8532
 281716,3.2033987497,1.6512324111\H,0,-2.4721966109,1.6187292341,2.1048
 422479\

I2m

\\0,1P,0,0.1927362788,0.3842883054,0.2539720448\C,0,0.1200548027,
 0.3641173308,2.0565673057\H,0,1.0980662705,0.3542775638,2.5559627291\C
 ,0,-0.4102317969,1.7380411861,1.5402339981\C,0,0.7013242451,2.60184463
 82,0.9875510235\O,0,1.2715705989,1.6638009086,0.0094490962\C,0,-0.8819
 351398,-0.5292266247,2.7762732273\H,0,-0.4769693031,-1.5373949337,2.92
 12001856\H,0,-1.1183249879,-0.1202943804,3.7667140014\H,0,-1.822724406
 1,-0.6266939321,2.2260098296\C,0,1.8181131559,3.1097238288,1.894836158
 2\H,0,1.4108971244,3.8315742013,2.613672359\H,0,2.2868538275,2.2935138
 138,2.4535212268\H,0,2.5987693931,3.6123915246,1.3132109828\H,0,0.2644
 567298,3.452184252,0.4448006832\C,0,-1.3567276595,-0.1650483784,-0.599
 3285794\C,0,-1.5136692474,-1.4701518107,-1.0986331964\C,0,-2.698347185
 1,-1.8487934727,-1.7294266492\C,0,-3.7307618661,-0.9233332678,-1.89928
 51639\C,0,-3.5787622098,0.3808014135,-1.4265051407\C,0,-2.4016521669,0
 .7543870961,-0.7765026902\H,0,-0.7102682876,-2.1907761117,-0.991596196
 1\H,0,-2.8124253074,-2.86592004,-2.0953053129\H,0,-4.6478579733,-1.217
 2307533,-2.4034338705\H,0,-4.3744338986,1.1082233366,-1.5647224434\H,0
 ,-2.2809968163,1.7646571801,-0.4014989353\C,0,1.4061928778,-0.81864060
 12,-0.5207790911\C,0,1.9158082283,-0.6293963489,-1.8150190069\C,0,2.81
 24366712,-1.5429229589,-2.3682845761\C,0,3.2145274406,-2.6638461294,-1
 .6363380821\C,0,2.7179921948,-2.8624956814,-0.3484541392\C,0,1.8201551
 768,-1.9435368888,0.2033988609\H,0,1.6194155677,0.2446051149,-2.388932
 3169\H,0,3.2016254181,-1.3796045382,-3.3703048758\H,0,3.9132727718,-3.
 3758299653,-2.0681348529\H,0,3.0304414721,-3.7288009138,0.2295761636\H
 ,0,1.4444163726,-2.1052679069,1.2113266982\C,0,-1.6051281755,2.3942886
 782,2.1894561082\H,0,-1.3755527421,2.7958477861,3.1914851715\H,0,-1.96
 23163626,3.238202603,1.5840848418\H,0,-2.4462899126,1.7027321959,2.308
 6282898\\

I3m

\\0,1P,0,0.1049352402,0.317462768,0.2739404814\C,0,0.0918888788,0
 .336637712,2.0750709677\C,0,1.3750147171,0.3134789143,2.9046586152\C,0
 ,-0.636385364,1.6283447325,1.6443394973\C,0,0.2903175483,2.6122889935,
 0.9762866694\O,0,0.9149899293,1.7452150695,-0.041098412\H,0,1.13773186
 2,2.9709064058,1.5853002314\H,0,-0.6517915175,-0.3723726971,2.45084967
 97\H,0,2.1536360552,0.9351379692,2.4512950038\H,0,1.1791949343,0.69953
 63832,3.9129755974\H,0,1.7737605981,-0.7031655745,2.9974265616\C,0,-0.
 3797016565,3.7992185555,0.3025514028\H,0,-1.2214708823,3.4697210309,-0
 .3159313508\H,0,-0.7502715667,4.5138182096,1.0470581724\H,0,0.34057193
 ,4.3187217416,-0.3382926711\C,0,1.4678809354,-0.74346649,-0.4416651284
 \C,0,1.5410402195,-2.0806580399,-0.0197808223\C,0,2.5646109233,-2.9198
 969437,-0.460700187\C,0,3.5358813354,-2.4315662845,-1.3374957501\C,0,3
 .4770522813,-1.1041465685,-1.7645954918\C,0,2.4536958558,-0.2645730415
 ,-1.3176098223\H,0,0.7870750594,-2.4731566081,0.6605332014\H,0,2.60551
 80265,-3.9513639672,-0.1196842282\H,0,4.3356273855,-3.0818525241,-1.68
 27066406\H,0,4.232940916,-0.7171357912,-2.4435705966\H,0,2.4236837902,
 0.7711542276,-1.6370040609\C,0,-1.3708638143,-0.4236453322,-0.55466540
 25\C,0,-1.2361113194,-1.2190618207,-1.7059658408\C,0,-2.3627434725,-1.
 7316077025,-2.3515818772\C,0,-3.6388174708,-1.4726118589,-1.8519889635
 \C,0,-3.7849667155,-0.6763703586,-0.7130071381\C,0,-2.6638627589,-0.13
 69801251,-0.0868870385\H,0,-0.2518213829,-1.4396460163,-2.102370297\H,

0,-2.2385751374,-2.3382279931,-3.2448471904\H,0,-4.5146986886,-1.87630
 97424,-2.3531500796\H,0,-4.775864482,-0.4578731884,-0.3233841476\H,0,-
 2.7823482264,0.5250777153,0.7614742087\C,0,-1.786838812,2.1301821947,2
 .4915634791\H,0,-2.4438095428,1.3094228777,2.8054758167\H,0,-1.4447083
 539,2.6226027138,3.4191811959\H,0,-2.4108766807,2.8579435339,1.9578886
 551\\

I4m

\\0,1\P,0,-0.0175120108,0.3414282246,0.1983144054\C,0,-0.051994590
 5,0.3287123599,1.9973003232\C,0,1.2010692799,0.2646433273,2.8762618609
 \C,0,-0.8357593205,1.5904470141,1.5811213178\C,0,-0.0263487693,2.64660
 35743,0.8701843742\O,0,0.6823385818,1.8233622966,-0.123897578\C,0,0.99
 83840816,3.5107260688,1.6057608128\H,0,-0.7940750065,-0.4080902317,2.3
 220062302\H,0,-0.7143151699,3.314354335,0.3318195227\H,0,2.0607359952,
 0.7382447739,2.3945020402\H,0,1.0220589588,0.7747563578,3.8311594432\H
 ,0,1.4775027043,-0.7744231556,3.0917677364\H,0,1.7460687739,2.90645006
 77,2.125138198\H,0,1.518021507,4.1787769312,0.9089462229\H,0,0.48317498
 86,4.132404768,2.348317285\C,0,-1.4346941923,-0.4752021885,-0.65636957
 83\C,0,-2.7466114792,-0.2913578321,-0.1889439229\C,0,-3.8234817958,-0.
 8968447552,-0.8321815981\C,0,-3.6161175745,-1.6585687203,-1.9850797147
 \C,0,-2.322805819,-1.8161531023,-2.4826954876\C,0,-1.2385388631,-1.236
 5177745,-1.8216756022\H,0,-2.9176503396,0.3396092842,0.6744439153\H,0,
 -4.8289262203,-0.7583158157,-0.4431717659\H,0,-4.4587514266,-2.1151219
 683,-2.4977048021\H,0,-2.1517286159,-2.3963438692,-3.385718785\H,0,-0.
 2389254487,-1.3806338434,-2.2153056258\C,0,1.4201271604,-0.623489349,-
 0.5079886533\C,0,2.3857675551,-0.0768775101,-1.3670540549\C,0,3.468109
 947,-0.8457975432,-1.8023011788\C,0,3.6057745064,-2.1693584946,-1.3816
 616031\C,0,2.6540463771,-2.7252056636,-0.5237209851\C,0,1.5725457598,-
 1.9562855926,-0.0936075852\H,0,2.2936103526,0.9561842613,-1.6835960006
 \H,0,4.2075379894,-0.406487846,-2.467441419\H,0,4.4510660283,-2.764570
 048,-1.7175679544\H,0,2.7556516113,-3.7544455116,-0.1886962934\H,0,0.8
 365078767,-2.4004328662,0.5745674823\C,0,-2.0250928259,2.0360580392,2.
 4012031763\H,0,-1.7314257209,2.5706246331,3.3222515729\H,0,-2.67528928
 48,2.7176756891,1.834813036\H,0,-2.643154667,1.1882711673,2.7246230913
 \\

41b

Name	E_{tot} HF (a.u.)	IMAG HF (cm^{-1})	E_0 HF (a.u.)	E_{tot} B3LYP (a.u.)	IMAG B3LYP (cm^{-1})	E_0 B3LYP (a.u.)	E_{tot} (cc-pVDZ) (a.u.)	E_{tot} (cc-pVTZ) (a.u.)	H_{383} (a.u.)
E1	-689.384487		-689.149007	-692.347789		-692.139792	-692.367046	-692.520877	-692.119034
E4	-689.375031		-689.151754	-692.340287		-692.131598	-692.359407	-692.512540	-692.111207
E5	-689.389051		-689.166577	-692.351968		-692.143935	-692.371449	-692.525139	-692.123052
E7	-689.383646		-689.160890	-692.347823		-692.139421	-692.372689	-692.521168	-692.118771
E 2	-689.381417		-689.158679	-692.345181		-692.136881	-692.364462	-692.518234	-692.116223
E 3	-689.366667		-689.142917	-692.333053		-692.123858	-692.352130	-692.505179	-692.103589
v6	-689.375522		-689.152248	-692.340814		-692.131878	-692.365743	-692.514157	-692.113950
E 8	-689.385796		-689.163046	-692.349267		-692.140836	-692.373711	-692.523071	-692.120116
P1	-689.409271		-689.186578	-692.372694		-692.163904	-692.386038	-692.550937	-692.143407
P2	-689.409058		-689.186430	-692.372559		-692.146207	-692.385778	-692.550853	-692.143512
P3	-689.407300		-689.184358	-692.371258		-692.162490	-692.382427	-692.549709	-692.141980
P4	-689.404896		-689.186430	-692.369431		-692.160375	-692.384045	-692.547453	-692.139974
U1	-689.306730	-603	-689.086464	-692.303509	-333	-692.097308	-692.325788	-692.481128	-692.076969
U2	-689.302448	-398	-689.081347	-692.299135	-346	-692.092669	-692.321349	-692.476347	-692.072481
U3	-689.303695	-414	-689.082587	-692.299360	-366	-692.092970	-692.311812	-692.476705	-692.072722
U4	-689.297470	-364	-689.075808	-692.290729	-386	-692.084150	-692.313238	-692.467536	-692.063883
I1	-689.299646		-689.076553	-692.280965		-692.072141	-692.299222	-692.454650	-692.052778
I2	-689.305202		-689.082280	-692.286007		-692.077594	-692.304756	-692.459791	-692.058092
I3	-689.303147		-689.080335	-692.284135		-692.075786	-692.302729	-692.457714	-692.059299
I4	-689.300325		-689.077273	-692.281310		-692.072731	-692.299336	-692.454431	-692.053341

41a									
Name	E_{tot} HF (a.u.)	IMAG HF (cm^{-1})	E_0 HF (a.u.)	E_{tot} B3LYP (a.u.)	IMAG B3LYP (cm^{-1})	E_0 B3LYP (a.u.)	E_{tot} (cc-pVDZ) (a.u.)	E_{tot} (cc-pVTZ) (a.u.)	H_{383} (a.u.)
E1p	-1070.395233		-1070.060354	-1075.818976		-1075.503783	-1075.871561	-1076.116346	-1075.472550
E4p	-1070.388157		-1070.049857	-1075.805815		-1075.489932	-1075.856824	-1076.101394	-1075.459109
E5p	-1070.405326		-1070.067750	-1075.818973		-1075.503763	-1075.871586	-1076.116335	-1075.475542
E7p	-1070.400497		-1070.062599	-1075.815366		-1075.499830	-1075.868492	-1076.112390	-1075.468783
E2p	-1070.394664		-1070.056443	-1075.810774		-1075.495052	-1075.861801	-1076.107136	-1075.464161
E3p	-1070.379894		-1070.041128	-1075.798674		-1075.482275	-1075.849309	-1076.094117	-1075.451608
E6p	-1070.392174		-1070.036067	-1075.808124		-1075.492140	-1075.861229	-1076.105094	-1075.461211
E8p	-1070.401996		-1070.064141	-1075.816091		-1075.500680	-1075.868801	-1076.113472	-1075.469497
P1p	-1070.424662		-1070.086362	-1075.838801		-1075.522824	-1075.881598	-1076.140192	-1075.491938
P2p	-1070.421566		-1070.083353	-1075.836302		-1075.520287	-1075.878837	-1076.137469	-1075.489387
P3p	-1070.419440		-1070.080946	-1075.834582		-1075.518612	-1075.877889	-1076.135901	-1075.487609
P4p	-1070.419735		-1070.081087	-1075.834565		-1075.518332	-1075.878516	-1076.135718	-1075.487544
U1p	-170.327583	-516	-1069.992150	-1075.775109	-302	-1075.461713	-1075.826040	-1076.075578	-1075.431034
U2p	-1070.322527	-541	-1069.986706	-1075.770742	-320	-1075.456985	-1075.821498	-1076.070826	-1075.426482
U3p	-1070.322876	-546	-1069.987141	-1075.770752	-330	-1075.457164	-1075.821925	-1076.071046	-1075.426561
U4p	-1070.314099	-338	-1069.977390	-1075.762093	-353	-1075.448061	-1075.812898	-1076.061710	-1075.417573
I1p	-1070.313903		-1069.975331	-1075.747614		-1075.431667	-1075.793550	-1076.043609	-1075.412872
I2p	-1070.319319		-1069.980974	-1075.752438		-1075.436754	-1075.798878	-1076.048611	-1075.417904
I3p	-1070.316981		-1069.978551	-1075.750428		-1075.434595	-1075.796219	-1076.045812	-1075.415872
I4p	-1070.314664		-1069.976100	-1075.747669		-1075.433168	-1075.792891	-1076.042671	-1075.413002

41c									
Name	E_{tot} HF (a.u.)	IMAG HF (cm^{-1})	E_0 HF (a.u.)	E_{tot} B3LYP (a.u.)	IMAG B3LYP (cm^{-1})	E_0 B3LYP (a.u.)	E_{tot} (cc-pVDZ) (a.u.)	E_{tot} (cc-pVTZ) (a.u.)	H_{383} (a.u.)
E1m	-1109.439219		-1109.071418	-1115.134128		-1114.790641	-1115.186223	-1115.444346	-1114.758161
E4m	-1109.433838		-1109.065865	-1115.130283		-1114.786645	-1115.182962	-1115.440125	-1114.754256
E5m	-1109.439218		-1109.071408	-1115.134146		-1114.790673	-1115.186268	-1115.444332	-1114.758216
E7m	-1109.433840		-1109.065859	-1115.130263		-1114.786638	-1115.182934	-1115.440117	-1114.754223
E2m	-1109.430409		-1109.062101	-1115.127432		-1114.783722	-1115.178479	-1115.436543	-1114.750309
E3m	-1109.427412		-1109.059078	-1115.123895		-1114.780004	-1115.176633	-1115.433729	-1114.746637
E6m	-1109.427412		-1109.059077	-1115.123834		-1114.779952	-1115.176601	-1115.433650	-1114.746603
E8m	-1109.437353		-1109.069412	-1115.132748		-1114.789089	-1115.176601	-1115.442873	-1114.756670
P1m	-1109.458337		-1109.090074	-1115.153499		-1114.809546	-1115.196306	-1115.467145	-1114.776160
P2m	-1109.451175		-1109.082505	-1115.148394		-1114.803881	-1115.191085	-1115.464879	-1114.770745
P3m	-1109.451419		-1109.082558	-1115.148453		-1114.804182	-1115.192062	-1115.462334	-1114.772176
P4m	-1109.455212		-1109.086483	-1115.151441		-1114.806992	-1115.194837	-1115.464879	-1114.773987
U1m	-1109.360302	-482	-1108.994894	-1115.088408	-313	-1114.746623	-1115.139052	-1115.401634	-1114.713557
U2m	-1109.355942	-501	-1108.990404	-1115.085097	-316	-1114.743737	-1115.135767	-1115.398142	-1114.710495
U3m	-1109.356380	-516	-1108.990781	-1115.085306	-301	-1114.743730	-1115.135890	-1115.398794	-1114.710559
U4m	-1109.345501	-553	-1108.980086	-1115.075818	-354	-1114.734717	-1115.126475	-1115.388620	-1114.707821
I1m	-1109.347892		-1108.979472	-1115.061991		-1114.717970	-1115.107816	-1115.370786	-1114.698497
I2m	-1109.352013		-1108.983621	-1115.065602		-1114.721797	-1115.111852	-1115.374501	-1114.702290
I3m	-1109.349079		-1108.980431	-1115.062574		-1114.718778	-1115.108298	-1115.370826	-1114.699308
I4m	-1109.348016		-1108.979437	-1115.061504		-1114.717481	-1115.106390	-1115.369529	-1114.697157

KOLJA MICHAEL KNAPP

Persönliche Angaben:

Geburtsdatum/ -ort: 15.03.1973 in Bielefeld
Familienstand: ledig
Saatsangehörigkeit: deutsch
Eltern: Knapp, Fritz und Anne, geb. Bunde

Schulbildung:

1979-1983: Grundschule Lippereihe, Oerlinghausen
1983-1992: Gymnasium Oerlinghausen, Oerlinghausen
Jun. 1992: Allgemeine Hochschulreife

Studium:

Okt. 1992 - Sept. 1994: Grundstudium an der Universität Bielefeld
Fachrichtung: Chemie
Sept. 1994: Diplom-Vorprüfung in Chemie
Sept. 1994 - Aug. 1998: Hauptstudium an der Universität Bielefeld
Dez. 1997 - Aug. 1998: Diplomarbeit an der Universität Bielefeld unter der Leitung
von Prof. Dr. E. V. Dehmlow
Aug. 1998: Diplomchemiker (Studienabschluss)

Promotion:

Dez. 1998 - Apr. 1999: Doktorarbeit an der *Philips-Universität* in Marburg unter der
Leitung von Prof. Dr. P. Knochel
Apr. 1999 - Apr. 2003 Fortsetzung der Doktorarbeit an der *Ludwig-Maximilians-Universität* in München

Tätigkeiten/Praktika:

März 1996 - Sept. 1996: Forschungsaufenthalt an der *University of California, Berkeley* in Berkeley/ USA unter der Leitung von Prof. T. D. Tilley
Dez. 1998 - Apr. 1999: Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der *Philips-Universität* in Marburg (Leibniz-Programm)
Apr. 1999 - Apr. 2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der *Ludwig-Maximilians-Universität* in München
Apr. 2002 - Apr. 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der *Ludwig-Maximilians-Universität* in München (DFG, SPP 1118)
Apr. 1999 - Apr. 2003 Betreuung von Studenten im Labor, Praktikum und in Seminaren