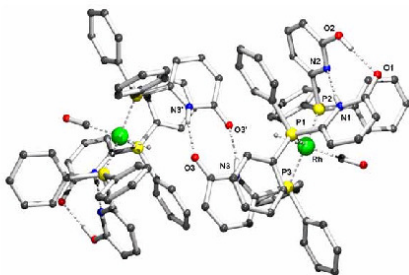




Wolfgang Seiche (Autor)
**Wasserstoffbrücken-Bindungen zum Aufbau
zweizähliger Liganden für die homogene
Übergangsmetallkatalyse**

Wolfgang Seiche

**Wasserstoffbrücken-Bindungen
zum Aufbau zweizähliger Liganden
für die
homogene Übergangsmetallkatalyse**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2136>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

I	INHALTSVERZEICHNIS	
A	Einleitung	1
B	Theoretische Grundlagen	3
1	Ligandenbibliotheken mittels nicht-kovalenter Wechselwirkungen	3
1.1	Ein neues Konzept zum Aufbau von Chelatliganden	3
1.2	Nicht-komplementäre Bindungsmotive	5
1.2.1	Einleitung	5
1.2.2	Homodimere Liganden	6
1.2.3	Heterodimere Liganden	6
1.3	Komplementäre Bindungsmotive	8
1.3.1	Einleitung	8
1.3.2	Homodimere Liganden	10
1.3.3	Heterodimere Liganden	11
1.4	Isomer-komplementäre Bindungsmotive	11
C	Kenntnisstand	13
1	Literaturbeispiele: Nicht-komplementäre Bindungsmotive	13
1.1	Homodimere Chelatliganden	13
1.1.1	Einleitung – Revival der einzähnigen Liganden	13
1.1.2	Van der Waals-Wechselwirkungen	15
1.1.3	Koordinative Wechselwirkungen zu einem Templat	17
1.1.4	Kation- π -Wechselwirkungen	24
1.1.5	Wasserstoffbrücken-Bindungen zu einem Anion-Templat	25
1.1.6	Spezialfall Sandwich-Komplexe	27
1.2	Heterodimere Chelatliganden	28
1.2.1	Einleitung	28
1.2.2	Van der Waals-Wechselwirkungen	29
1.2.2.1	Mischungen chiraler Liganden	29
1.2.2.2	Mischungen chiraler und achiraler Liganden	35
1.2.2.3	Mischungen achiraler Liganden	39
2	Literaturbeispiele: Komplementäre Bindungsmotive	41
2.1	Einleitung	41

2.2	Koordinative Wechselwirkungen	41
2.2.1	Box-TADDOL-Phosphite mit Zn(II) als Templat	41
2.2.2	<i>Supraphos</i> – Zinkporphyrinsysteme zum Aufbau zweizähliger Liganden	45
D	Aufgabenstellung	49
E	Eigene Ergebnisse	51
1	Prolog	51
1.1	<i>o</i> -DPPB-dirigierte diastereoselektive Hydroformylierung	51
1.2	Konzept einer nicht-kovalent gebundenen Katalysator-dirigierenden Gruppe	52
1.3	6-Diphenylphosphinopyridin-2(1 <i>H</i>)-on (4) als ncCDG	53
1.4	Literatursynthese von 6-Diphenylphosphinopyridin-2(1 <i>H</i>)-on (4)	54
1.5	Evaluierung von 6-Diphenylphosphinopyridin-2(1 <i>H</i>)-on (4) als ncCDG	55
1.5.1	Überlegungen zur Regioselektivität	56
1.5.2	Untersuchungen zur Aktivität	58
1.5.2.1	Präkoordination	58
1.5.2.2	Sterische und elektronische Eigenschaften	59
1.5.2.3	Hydroformylierung von 1-Octen (15)	63
2	Isomer-komplementäre Bindungsmotive	67
2.1	Die Tautomerie von 2(1 <i>H</i>)-Pyridonen	67
2.2	6-DPPon (4) – ein homodimerer, zweizähliger Ligand	72
2.2.1	Untersuchungen zur Natur der aktiven Spezies	73
2.2.1.1	³¹ P-NMR-Spektroskopie	73
2.2.1.2	¹ H-NMR-Spektroskopie	76
2.2.1.3	UV-Vis-Spektroskopie	82
2.2.1.4	Quantenmechanische Rechnungen	85
2.2.1.5	Kristallstrukturanalyse von <i>cis</i> -[Cl ₂ Pt(6-DPPon) ₂] (24)	89
2.2.1.6	Beeinflussung des Tautomerengleichgewichts	91
2.2.2	Evaluierung von 6-DPPon (4) in der Hydroformylierung	94
2.2.2.1	Vergleich zu anderen Liganden	94
2.2.2.2	Temperaturstabilität	97
2.2.2.3	Kompatibilität zu funktionellen Gruppen	100
2.2.2.4	Untersuchungen zur katalytisch aktiven Spezies	102

2.2.2.4.1	Derivate von 6-DPPon (4) in der Hydroformylierung	102
2.2.2.4.2	NMR-Untersuchungen	102
2.2.2.4.3	Kristallstrukturanalyse	105
2.2.3	Optimierte Ligandensynthese	108
2.2.3.1	Nukleophile Route	108
2.2.3.2	Elektrophile Route	111
2.2.4	Vergleich der 6-DPPon (4)-Derivate in der Hydroformylierung	112
2.2.4.1	³¹ P-NMR-Spektroskopie	113
2.2.4.2	Rhodium-katalysierte Hydroformylierung	113
2.2.5	Mischungen der Derivate von 6-DPPon (4)	115
2.3	Liganden auf der Basis von 3-Hydroxyisochinolin	118
2.3.1	Tautomerengleichgewicht	119
2.3.2	Synthese von 1-Diphenylphosphino-3-hydroxyisochinolin (66)	119
2.3.3	Kristallstrukturanalyse	120
2.3.4	UV-Vis-Spektroskopie	122
2.3.5	Hydroformylierungsergebnisse	123
2.3.6	Erklärungsansätze	124
2.3.6.1	³¹ P-NMR-Spektroskopie	124
2.3.6.2	Sterische Eigenschaften von 1-DPHIC (66)	125
3	Komplementäre Bindungsmotive	127
3.1	Basenpaaranaloga für Adenin und Thymin	128
3.2	Ein erster Versuch: 6-Diphenylphosphino-2-aminopyridin (77)	129
3.2.1	Synthese	129
3.2.2	Kristallstrukturanalyse	130
3.2.3	Hydroformylierungsexperimente	131
3.2.4	Untersuchungen an Platinkomplexen	132
3.2.4.1	³¹ P-NMR-Spektroskopie	132
3.2.4.2	Kristallstrukturanalyse von <i>cis</i> -[ClPt(6-DPAP) ₂]Cl (80)	133
3.3	Acylierte Aminopyridin-Liganden	134
3.3.1	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-(pivaloylamino)-pyridin (81)	134
3.3.2	Kristallstrukturanalyse	135
3.3.3	Hydroformylierungsexperimente	135
3.3.4	³¹ P-NMR-Spektroskopie	136
3.4	Isochinolon-Liganden	138

3.4.1	3-Diphenylphosphinoisochinolin-1(2 <i>H</i>)-on (68)	139
3.4.1.1	Nukleophiler Syntheszugang	139
3.4.1.2	Kristallstrukturanalyse	140
3.4.1.3	³¹ P-NMR-spektroskopische Untersuchung von [Cl ₂ Pt(3-DPICon) ₂] (87)	141
3.5	Heterodimere zweizählige Liganden auf Isochinolon/Aminopyridin-Basis	142
3.5.1	Hydroformylierungen	142
3.5.2	Untersuchungen zur katalytisch aktiven Spezies	143
3.5.2.1	NMR-Spektroskopie an <i>cis</i> -[Cl ₂ Pt(3-DPICon)(6-DPPAP)] (88)	143
3.5.2.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen an Rhodiumkomplexen	146
3.5.2.3	Kristallstruktur	150
3.5.3	Ligandenbibliotheken	152
3.5.3.1	Konzept	152
3.5.3.2	Optimierte Ligandensynthesen	152
3.5.3.2.1	Isochinolon-Liganden	153
3.5.3.2.2	Acylaminopyridin-Liganden	154
3.5.4	4x4-Chelatligandenmatrix	156
3.5.5	Evaluierung des Isochinolon/Aminopyridin-Bindungsmotivs	158
3.5.5.1	Synthese der Liganden	158
3.5.5.2	Hydroformylierungen	162
F	Zusammenfassung	165
1	Prolog	166
2	Isomer-komplementäre Bindungsmotive	167
3	Komplementäre Bindungsmotive	170
G	Ausblick	175
H	Experimenteller Teil	177
1	Allgemeine Vorbemerkungen	177
1.1	Allgemeines	177
1.2	Lösungsmittel und Reagenzien	177
1.3	Metallorganische Reagenzien	178
1.4	Chromatographie	178

1.5	Hydroformylierungen	179
1.6	Instrumentelle Analytik	180
1.6.1	Schmelzpunkte	180
1.6.2	Elementaranalysen	180
1.6.3	Gaschromatographie	180
1.6.4	Massenspektrometrie	181
1.6.5	Kernresonanzspektroskopie	181
1.6.6	IR-Spektroskopie	182
1.6.7	UV-Vis-Spektroskopie	182
2	Synthese der Liganden	183
2.1	Synthese der verwendeten Chlordiarylphosphate	183
2.1.1	Übersicht	183
2.1.2.	Vorstufe	183
2.1.2.1	Synthese von Dichlor- <i>N,N</i> -diethylaminophosphan	183
2.1.3	Synthese der sekundären Diarylphosphanoxide (1)	184
2.1.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	184
2.1.3.2	Synthese von Bis-(3-tolyl)-phosphanoxid (60b)	185
2.1.3.3	Synthese von Bis-(4-fluorphenyl)-phosphanoxid (60c)	186
2.1.3.4	Synthese von Bis-(bis-3,5-trifluormethylphenyl)-phosphanoxid (60d)	186
2.1.4	Synthese der Diaryl- <i>N,N</i> -diethylaminophosphate	187
2.1.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	187
2.1.4.2	Synthese von Bis-(4-methoxyphenyl)- <i>N,N</i> -diethylaminophosphan (61a)	188
2.1.4.3	Synthese von Bis-(3-tolyl)- <i>N,N</i> -diethylaminophosphan (61b)	189
2.1.4.4	Synthese von Bis-(4-fluorphenyl)- <i>N,N</i> -diethylaminophosphan (61c)	190
2.1.4.5	Synthese von Bis-(bis-3,5-trifluormethylphenyl)- <i>N,N</i> -diethylamino- phosphan (61d)	191
2.1.5	Synthese der Chlordiarylphosphate	192
2.1.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift <i>Methode A</i>	192
2.1.5.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift <i>Methode B</i>	192
2.1.5.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift <i>Methode C</i>	193
2.1.5.4	Chlor-bis-(4-methoxyphenyl)-phosphan (62a)	194
2.1.5.5	Chlor-bis-(3-tolyl)-phosphan (62b)	194
2.1.5.6	Chlor-bis-(4-fluorphenyl)-phosphan (62c)	195
2.1.5.7	Chlor-bis-(bis-3,5-trifluormethylphenyl)-phosphan (62d)	196

2.1.6	Synthese der sekundären Diarylphosphanoxide (2)	197
2.1.6.1	Synthese von Bis-(bis-(3,5-trifluormethyl)-phenyl)-phosphanoxid (60d)	197
2.2	Synthese der Pyridonliganden	198
2.2.1	Übersicht	198
2.2.2	Vorstufen	199
2.2.2.1	Synthese von 2- <i>tert</i> -Butoxy-6-chlorpyridin (54)	199
2.2.2.2	Synthese von 6-Chlorpyridin-2-ol (17)	200
2.2.2.3	Synthese von 2- <i>tert</i> -Butoxy-6-brompyridin (55)	200
2.2.2.4	Synthese von 6-Brompyridin-2-ol (23)	201
2.2.2.5	Synthese von 2-Benzylloxy-6-brompyridin (5)	202
2.2.2.6	Synthese von Tris-(3-anisyl)-phosphan (58)	203
2.2.3	Nukleophile Route	204
2.2.3.1	Synthese von 2- <i>tert</i> -Butoxy-6-diphenylphosphinopyridin (27) (1)	204
2.2.3.2	Synthese von 6-Diphenylphosphinopyridin-2(1 <i>H</i>)-on (4) (1)	205
2.2.3.3	Synthese von 6-Diphenylphosphinopyridin-2(1 <i>H</i>)-on (4) (2)	206
2.2.3.4	Synthese von 6-Diphenylphosphinopyridin-2(1 <i>H</i>)-on (4) (3)	207
2.2.3.5	Synthese von 2- <i>tert</i> -Butoxy-6-(bis-(3-methoxyphenyl)-phosphino)-pyridin (58a)	208
2.2.3.6	Synthese von 6-Bis-(3-methoxyphenyl)-phosphino-pyridin-2(1 <i>H</i>)-on (59)	209
2.2.4	Elektrophile Route	211
2.2.4.1	Synthese von 2- <i>tert</i> -Butoxy-6-diphenylphosphinopyridin (27) (2)	211
2.2.4.2	Synthese von 2- <i>tert</i> -Butoxy-6-bis-(4-fluorphenyl)-phosphino-pyridin (63a)	211
2.2.4.3	Synthese von 6-Bis-(4-fluorphenyl)-phosphinopyridin-2(1 <i>H</i>)-on (63) (1)	213
2.2.4.4	Synthese von 6-Bis-(4-fluorphenyl)-phosphinopyridin-2(1 <i>H</i>)-on (63) (2)	214
2.2.4.5	Synthese von 6-Bis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-phosphino-pyridin-2(1 <i>H</i>)-on (64)	215
2.2.4.6	Synthese von 2-Benzylloxy-6-diphenylphosphinopyridin (6)	216
2.2.4.7	Synthese von 6-Diphenylphosphinopyridin-2(1 <i>H</i>)-on (4) (4)	217
2.2.5	Derivate von 6-Diphenylphosphinopyridin-2(1 <i>H</i>)-on (4)	218
2.2.5.1	Vorstufe	218
2.2.5.1.1	Synthese von 2-Methoxy-6-brompyridin (31)	218
2.2.5.2	Synthese von 2-Methoxy-6-diphenylphosphinopyridin (26)	219

2.2.5.3	Synthese von 6-Diphenylphosphino-1-methylpyridin-2(1 <i>H</i>)-on (28)	220
2.2.5.4	Synthese von 6-Diphenylphosphorylpyridin-2(1 <i>H</i>)-on (35)	221
2.3	Synthese der Isochinolonliganden	223
2.3.1	Übersicht	223
2.3.2	Vorstufen	224
2.3.2.1	Synthese von Homophthalimid (69)	224
2.3.2.2	Synthese von 1,3-Dichlorisochinolin (71)	225
2.3.2.3	Synthese von 1-Chlor-3-hydroxyisochinolin (70)	226
2.3.2.4	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butoxy-3-chlorisochinolin (84)	227
2.3.2.5	Synthese von 3-Chlorisochinolin-1(2 <i>H</i>)-on (85)	228
2.3.2.6	Synthese von 2,6-Dibromisochinolin (92)	229
2.3.2.7	Synthese von 1- <i>tert</i> -Butoxy-3-bromisochinolin (93)	230
2.3.3	Nukleophile Route	231
2.3.3.1	Synthese von 3-Diphenylphosphinoisochinolin-1(2 <i>H</i>)-on (68) (1)	231
2.3.3.2	Synthese von 1-Diphenylphosphino-3-hydroxyisochinolin (66)	233
2.3.4	Elektrophile Route	234
2.3.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Isochinolonliganden	234
2.3.4.2	Synthese von 3-Diphenylphosphinoisochinolin-1(2 <i>H</i>)-on (68) (2)	235
2.3.4.3	Synthese von 3-Bis-(4-methoxyphenyl)-phosphino- isochinolin-1(2 <i>H</i>)-on (94)	236
2.3.4.4	Synthese von 3-Di- <i>m</i> -tolylphosphinoisochinolin-1(2 <i>H</i>)-on (95)	237
2.3.4.5	Synthese von 3-Bis-(4-fluorphenyl)-phosphino- isochinolin-1(2 <i>H</i>)-on (96)	238
2.3.4.6	Synthese von 3-Bis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-phosphino- isochinolin-1(2 <i>H</i>)-on (97)	240
2.4	Synthese der Aminopyridinliganden	242
2.4.1	Übersicht	242
2.4.2	Vorstufen	243
2.4.2.1	Synthese von 6-Brom-2-aminopyridin (78)	243
2.4.2.2	Synthese von 6-Brom-2-(pivaloylamino)-pyridin (98)	244
2.4.2.3	Synthese von 6-Brom-2-(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)-pyridin (111)	245
2.4.2.4	Synthese von 6-Brom-2-(acetylamino)-pyridin (105)	246
2.4.2.5	Synthese von 6-Brom-2-(benzoylamino)-pyridin (107)	247

2.4.2.6	Synthese von 6-Brom-2-(trifluoracetyl-amino)-pyridin (106)	248
2.4.2.7	Synthese von 6-Brom-2- $\{N,N$ -[1,2-bis-(dimethylsilyl)-ethan]-amino}-pyridin (103)	249
2.4.2.8	Synthese von (<i>R</i>)-6-Brom-[<i>N</i> -(1'-phenylethyl)-2-amino]-pyridin (117)	250
2.4.2.9	Synthese von 6-Brom-2-(phenylamino)-pyridin (113)	251
2.4.3	Nukleophile Route	252
2.4.3.1	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-aminopyridin (77) (1)	253
2.4.3.1.1	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-(pivaloylamino)-pyridin (81) (1)	254
2.4.3.1.2	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-(acetylamino)-pyridin (110)	255
2.4.3.1.3	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-(benzoylamino)-pyridin (109) (1)	256
2.4.3.1.4	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-(trifluoracetyl-amino)-pyridin (108) (1)	257
2.4.3.1.5	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-(<i>N,N</i> -dimethylformamidino)-pyridin (116)	259
2.4.3.1.6	Synthese von 6-Diphenylphosphinoaminopyridin-Phenylcarbammat (115)	260
2.4.3.2	Synthese von (<i>R</i>)-6-Diphenylphosphino- <i>N</i> -(1'-phenylethyl)-2-aminopyridin (118)	261
2.4.4	Elektrophile Route	262
2.4.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Aminopyridinliganden	262
2.4.4.2	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-(pivaloylamino)-pyridin (81) (2)	263
2.4.4.3.	6-Bis-(4-methoxyphenyl)-phosphino)-2-(pivaloylamino)-pyridin (99)	263
2.4.4.4	6-Di- <i>m</i> -tolylphosphino-2-(pivaloylamino)-pyridin (100)	265
2.4.4.5	6-Bis-(4-fluorophenyl)-phosphino-2-(pivaloylamino)-pyridin (101)	266
2.4.4.6	6-Bis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-phosphino)-2-(pivaloylamino)-pyridin (102)	267
2.4.4.7	Alternativer Syntheszugang zu 6-BB <i>m</i> TFMPPAP (102)	268
2.4.4.8	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-(benzoylamino)-pyridin (109) (2)	270
2.4.4.9	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-(<i>tert</i> -butoxycarbonylamino)-pyridin (112)	271
2.4.4.9.1	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-aminopyridin (77) (2)	272
2.4.4.10	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-(trifluoracetyl-amino)-pyridin (108) (2)	273
2.4.4.10.1	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-aminopyridin (77) (3)	274
2.4.4.11	Synthese von 6-Diphenylphosphino-2-(phenylamino)-pyridin (114)	274

2.5	2-Diphenylphosphinopyridin (25)	276
3	Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen	277
3.1	Platin-Komplexe	277
3.1.1	<i>cis</i> -[Cl ₂ Pt(6-DPPon) ₂] (24)	277
3.1.2	<i>cis</i> -[Cl ₂ Pt(3-DPICon)(6-DPPAP)] (88)	279
3.1.3	³¹ P-NMR-Spektroskopie als Struktursonde	280
3.1.3.1	Nicht-komplementäre Bindungsmotive	280
3.1.3.1.1	Homodimere Komplexe	280
3.1.3.1.2	Heterodimere Komplexe – Liganden-Mischungen	282
3.1.3.2	Komplementäre Bindungsmotive	282
3.1.3.2.1	Homodimere Komplexe	282
3.1.3.2.2	Heterodimere Komplexe	283
3.2	Rhodium-Komplexe	284
3.2.1	<i>trans</i> -[(6-DPPon) ₂ Rh(CO)Cl]-Komplex	284
3.2.2	Untersuchungen zur Natur der aktiven Spezies	285
3.2.2.1	Nicht-komplementäre Bindungsmotive	285
3.2.2.2	Komplementäre Bindungsmotive	286
3.2.3	Kristallstrukturanalyse von [HRh(CO)(6-DPPon)] ₃ (53)	288
4	Hydroformylierungen	289
4.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften und allgemeine Angaben	289
4.2	Nicht-komplementäre Bindungsmotive	290
4.2.1	Hydroformylierung von Vinylessigsäure (8)	290
4.2.2	Vergleich von TPP (7) und 6-DPPon (4)	291
4.2.3	6-DPPon (4) im Vergleich zu anderen Liganden	292
4.2.4	Kompatibilität zu funktionellen Gruppen	293
4.2.4.1	Synthese der Edukte für die Hydroformylierungen	293
4.2.4.2	Hydroformylierungen	295
4.2.5	Derivate von 6-DPPon (4)	298
4.2.5.1	<i>N</i> - bzw. <i>O</i> -Methylierte Derivate	298
4.2.5.2	Elektronisch modifizierte Derivate	298
4.2.5.3	Benzoanellierte Derivate – 1-DPHIC (66)	301
4.3	Komplementäre Bindungsmotive	302
4.3.1	6-DPAP (77), 6-DPPAP (81) und 6-DPPon (4)	302
4.3.2	6-DPPAP (81) und 6-DPPon (4)	303

4.3.3	6-DPPAP (81) und 3-DPICon (68)	304
4.3.4	Ligandenmatrix	305
4.3.5	Evaluierung des Isochinolon/Aminopyridin-Bindungsmotivs	314
I	Literaturverzeichnis	315
J	Anhang	329
1	Nicht-kovalente Synthese zweizähliger Liganden	329
1.1	Nicht-komplementäre Wechselwirkungen	329
1.2	Komplementäre Wechselwirkungen	330
1.3	Isomer-komplementäre Wechselwirkungen	331
2	Kristallstrukturanalysen	332
2.1	Übersicht	332
2.2	Strukturanalyse von 6-DPPon (4)	333
2.3	Strukturanalyse von <i>cis</i> -[Cl ₂ Pt(6-DPPon) ₂] (24)	335
2.4	Strukturanalyse von [HRh(CO)(6-DPPon) ₃] (53)	338
2.5	Strukturanalyse von 1-DPHIC (66)	341
2.6	Strukturanalyse von 1-DP(O)HIC (72)	343
2.7	Strukturanalyse von 6-DPAP (77)	345
2.8	Strukturanalyse von <i>cis</i> -[ClPt(6-DPAP) ₂]Cl (80)	347
2.9	Strukturanalyse von 6-DPPAP (81)	354
2.10	Strukturanalyse von 3-DPICon (68)	356
2.11	Strukturanalyse von [Cl ₂ Pt(6-DPPAP)(3-DPICon)] (88)	358
2.12	Strukturanalyse von <i>cis</i> -[Cl ₂ Pt(6-DPPAP)(3-DPICon)(H ₂ O)] (119)	360
3	Formelverzeichnis	364
Danksagung		369