

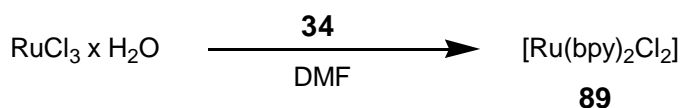
4.5 Komplexierungen

4.5.1 Allgemeines

Es mußte nun untersucht werden, ob Cyclus **88a** mit seinen beiden Bipyridineinheiten Metallionen komplexieren kann.⁷⁴ Um in diesen orientierenden Versuchen Vernetzungs- oder Polymerisationsreaktionen zu vermeiden, darf das Metallion nur noch zwei freie Koordinationsstellen aufweisen. Außerdem muß der gebildete Komplex thermodynamisch und kinetisch sehr stabil sein, denn nur so können Ligandenaustauschreaktionen unterbunden werden. Im Hinblick auf eine umfassende Konstitutionsanalyse sollen die generierten Komplexe diamagnetische low-spin-Komplexe sein, da dadurch Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie ermöglicht werden.

Unter den oben angeführten Gesichtspunkten erschienen oktaedrische Heteroaromatenkomplexe des Rutheniums besonders geeignet. Diese Komplexe sind gut zugänglich und wegen ihrer interessanten photo- und redoxchemischen Eigenschaften gut erforscht.⁷⁵ In diesen oktaedrischen Komplexen des Ru²⁺ befinden sich die sechs d-Elektronen in den drei entarteten t_{2g}-Orbitalen, wobei ein low-spin Komplex resultiert.

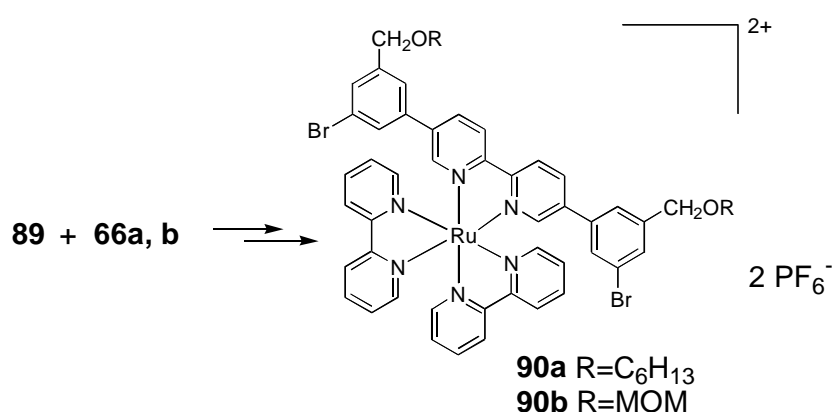
Es wurde zunächst ein Vorläuferkomplex **89** synthetisiert (Schema 44).⁷⁶ Dabei wurde Rutheniumtrichlorid in einer etwa zehnstündigen Reaktion mit zwei Äquivalenten **34** in DMF zur Reaktion gebracht. Der violette, gut wasserlösliche Komplex **89** wurde als Racemat erhalten. **89** war paramagnetisch und deshalb mit NMR-Spektroskopie nicht zu charakterisieren. Es sei hier angemerkt, dass eine Auftrennung in die Enantiomere durch Zugabe eines chiralen Tartratderivates möglich ist.⁷⁷ Die durch Reaktion mit den Tartratderivaten gebildeten Diastereomeren können durch fraktionierte Kristallisation getrennt, und danach durch Abspaltung der chiralen Hilfsstoffe wieder in die Enantiomeren überführt werden. Diese Auftrennung wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.



Schema 44: Bildung des Vorläuferkomplexes **89** (bpy=2,2'-Bipyridin).

4.5.2 Komplexe mit Modellverbindungen

Um Erfahrungen im Umgang mit den Rutheniumkomplexen zu sammeln, wurde der Vorläuferkomplex **89** mit den Bausteinen **66a** und **66b** umgesetzt (Schema 45). Die Bildung der Produkte **90a** und **90b** konnte beobachtet werden, wenn Vorläuferkomplex und Baustein **66** in einem Ethanol/Wasser-Gemisch für 24 Stunden unter Rückfluß gekocht wurden.⁷⁸ Dabei wechselte die Farbe von tiefviolett zu orangerot. Die Tatsache, daß **66a** und **66b** in dem verwendeten Lösemittelgemisch unlöslich waren, hatte scheinbar keinen Einfluß auf die Komplexbildung.



Schema 45: Bildung der Komplexe **90a** und **90b**.

Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Das gelang mit einem Gemisch aus Methanol (7 Teile), Nitromethan (1 Teil) und 2M Ammoniumchloridlösung (2 Teile) über Kieselgel.⁷⁸ Eine geringfügige Änderung der Zusammensetzung dieses Gemisches resultierte in einer Ausfällung des Ammoniumchlorides, so daß die Trennleistung nicht durch Veränderung der Polarität des Laufmittels verbessert werden konnte. Nach erfolgter Säulenchromatographie konnten die gebildeten Komplexe mit Chloroform vom Eluengemisch abgetrennt werden. Die Fällung mit Ammoniumhexafluorophosphat in wenig Methanol und mehrmaliges Waschen mit Wasser liefert **90a** und **90b** als orangerote Feststoffe, deren Massenspektren mit den gesuchten Verbindungen im Einklang sind.

Für das Verständnis der NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den Komplexen sind einige Vorüberlegungen notwendig. Deshalb sind an dieser Stelle einige grundlegende Symmetriebetrachtungen⁷⁹ und ihre Auswirkung auf die ¹H-NMR-Spektren ausgeführt.

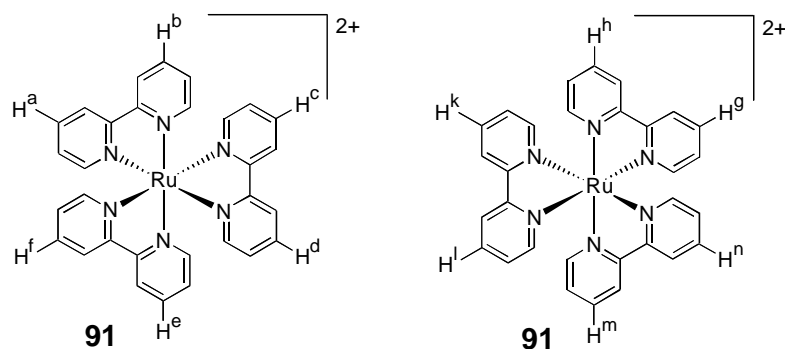


Abb. 27: Δ und Λ -Form des Trisbipyridinkomplexes **91** ohne Gegenionen.

Oktaedrische Komplexe, die aus einem Zentralteilchen und drei jeweils zweizähligen identischen Liganden gebildet werden, können in zwei zueinander enantiomeren Formen vorliegen. Diese zwei Formen sind am Beispiel des Trisbipyridinkomplexes von Ru^{2+} gezeigt (Abb. 27). Dabei sind die bezeichneten Protonen H_a - H_f und H_g - H_n jeweils homotop zueinander. Das ^1H -NMR einer Mischung beider Enantiomere würde für alle Protonen H_a - H_n nur ein Signal aufweisen. Übertragen auf alle Protonen des racemischen Gemisches müßten vier Signale für die jeweiligen Sätze der zueinander homotopen Protonen detektiert werden.

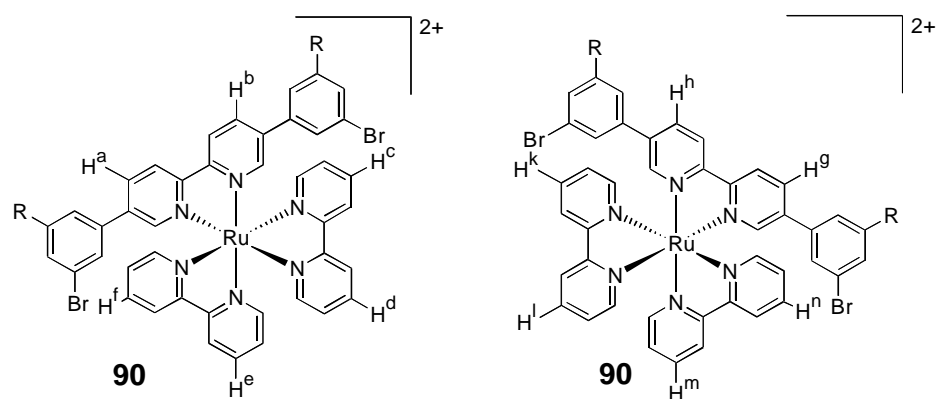


Abb. 28: Λ - (links) und Δ -Form (rechts) von **90** ohne Gegenionen.

Bei den Komplexen **90a** und **90b** unterscheidet sich ein Ligand von den zwei anderen (Abb. 28). Die ^1H -NMR Signale der bezeichneten Protonen sollten nun im ^1H -NMR aufspalten. Die Protonen H_a und H_b (H_g und H_h) müssen wegen der Phenylsubstituenten des entsprechenden Bipyridinliganden in der Signalform von allen anderen bezeichneten Protonen abweichen.

Dabei sind H_a und H_b (H_g und H_h) jeweils homotop zueinander. In einer Mischung des Δ - und Λ -Enantiomers würde nur ein NMR-Signal für alle 4 Protonen (H_a , H_b , H_g , H_h) zu

erwarten sein. Weiterhin sind jeweils die Protonen Hc und Hf (Hk und Hn) sowie Hd und He (Hl und Hm) zueinander homotop. Man würde hier für eine Mischung der Enantiomeren zwei Peaks für diese 8 Protonen erwarten (Hc, Hf, Hk, Hn) und (Hd, He, Hl, Hm). Diese Überlegungen können nun auf alle nicht bezeichneten Protonen ausgeweitet werden. Man würde dann genau acht Aromatensignale im $^1\text{H-NMR}$ für die Bipyridinliganden und sechs aromatische $^1\text{H-NMR}$ Signale für den phenylsubstituierten Liganden erwarten.

Das Spektrum stimmt mit diesen Erwartungen überein (Abb. 29). Alle Protonen sind mittels HMQC- und COSY-Experimenten zugeordnet worden.⁸⁰ Dabei konnten die Signale für jeweils H10-H13 und H10'-H13' nicht unterschieden werden.

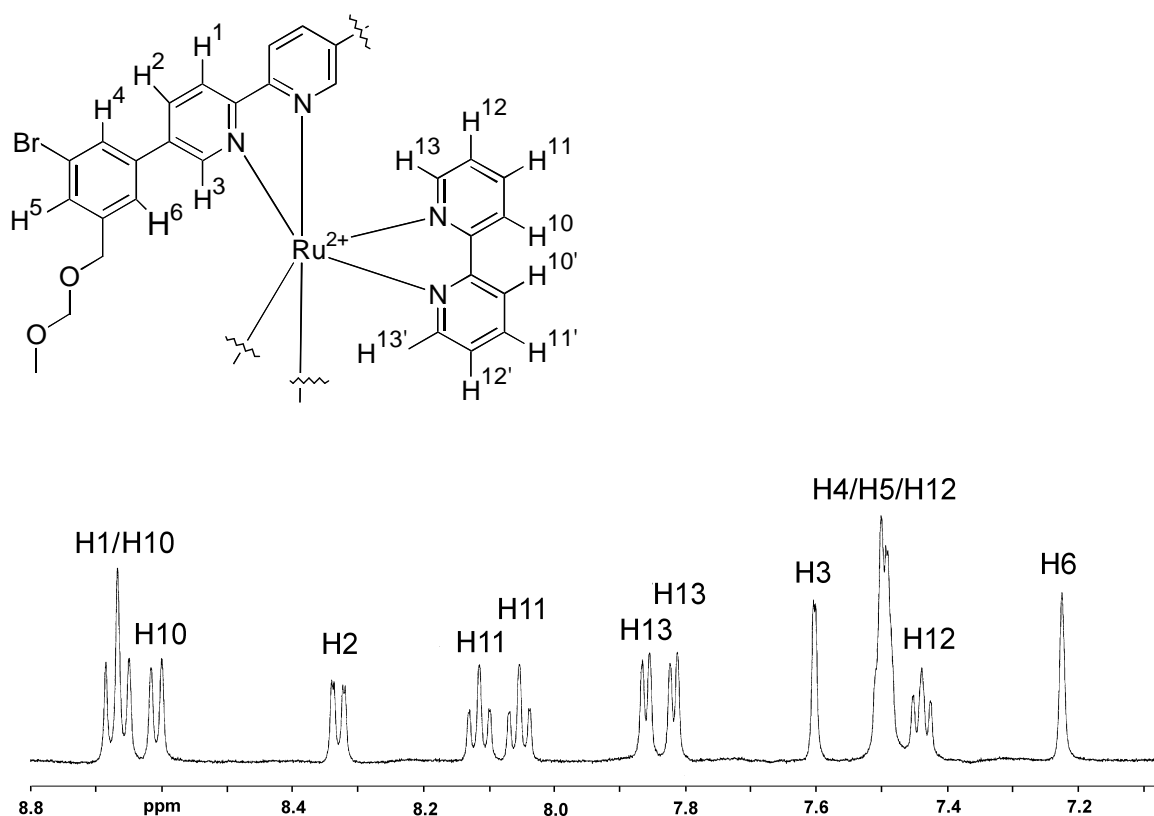


Abb. 29: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex **90b** (Aromatenbereich).

Von **90b** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete nadelförmige Einkristalle durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **90b** in Pyridin/Methanol erhalten werden. Die Messung wurde bei -133°C durchgeführt, da die rötlichen Kristalle bei RT die in das Kristallgitter eingebauten Lösemittelmoleküle verlieren.⁸¹ Die Verbindung kristallisiert monoclin mit zwei PF_6 Gegenionen. Der R_1 -Wert betrug 0.074. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abb. 30a dargestellt. Im Kristall wurden beide denkbaren

Enantiomeren nebeneinander gefunden. Durch die Komplexierung mit dem Ruthenium werden die Stickstoffe der Bipyridineinheiten fixiert. Die Bipyridineinheit des Bausteins **66b** ist dadurch planar (N1-C1-C2-N2 $-3.4(4)^\circ$), während die Phenylsubstituenten um etwa 30° aus dieser Ebene verkippt sind. Die vier Aromaten sind hier leicht bananenförmig "verbogen". So beträgt der Winkel zwischen N1-C1-C2 genau $114.8(3)^\circ$ und ist damit etwas kleiner als die zu erwartenden 120° . Es ist interessant zu spekulieren, ob bei einer Komplexierung am Cyclus **88a** dieser "verbogen" wird, oder ob wegen der Rigidität des Cyclus die Ruthenium-Stickstoff-Bindungslängen beeinflusst werden. Bipyridinliganden und Seitenketten befinden sich bei Komplex **90a** in unmittelbarer Nähe. Eine analoge Komplexierung am Cyclus **88a** sollte deswegen durch eine sterische Wechselwirkung der Bipyridinliganden mit den nach außen fixierten Seitenketten nicht beeinflusst werden.

Auch von Komplex **90a** konnten Einkristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Dazu wurde eine Lösung des Komplexes **90a** in DMSO unverschlossen stehengelassen, wobei sich nach mehreren Monaten kleine rote Kristalle bildeten. Diese konnten bei -117°C vermessen werden. Der R_1 -Wert lag bei 0.317. Dieser schlechte R_1 -Wert resultiert, da die eingeschlossenen Lösemittelmoleküle nicht bestimmt werden konnten.

Im Kristall liegen zwei Konformere (Rotamere) von **90a** nebeneinander vor (Abb. 30b und 30c), von denen jeweils beide Enantiomeren gefunden werden. Wie schon bei **90b** beobachtet, sind die Bipyridineinheiten durch die Komplexierung mit dem Ruthenium fixiert und nahezu planar (N1-C1-C2-N2 a: -9.7 , b: -2.5°). Die Phenylsubstituenten sind zu dieser Ebene verkippt und der gesamte Baustein ist bananenförmig "verbogen" (N1-C1-C2 a: 115.6° , b: 113.8°).

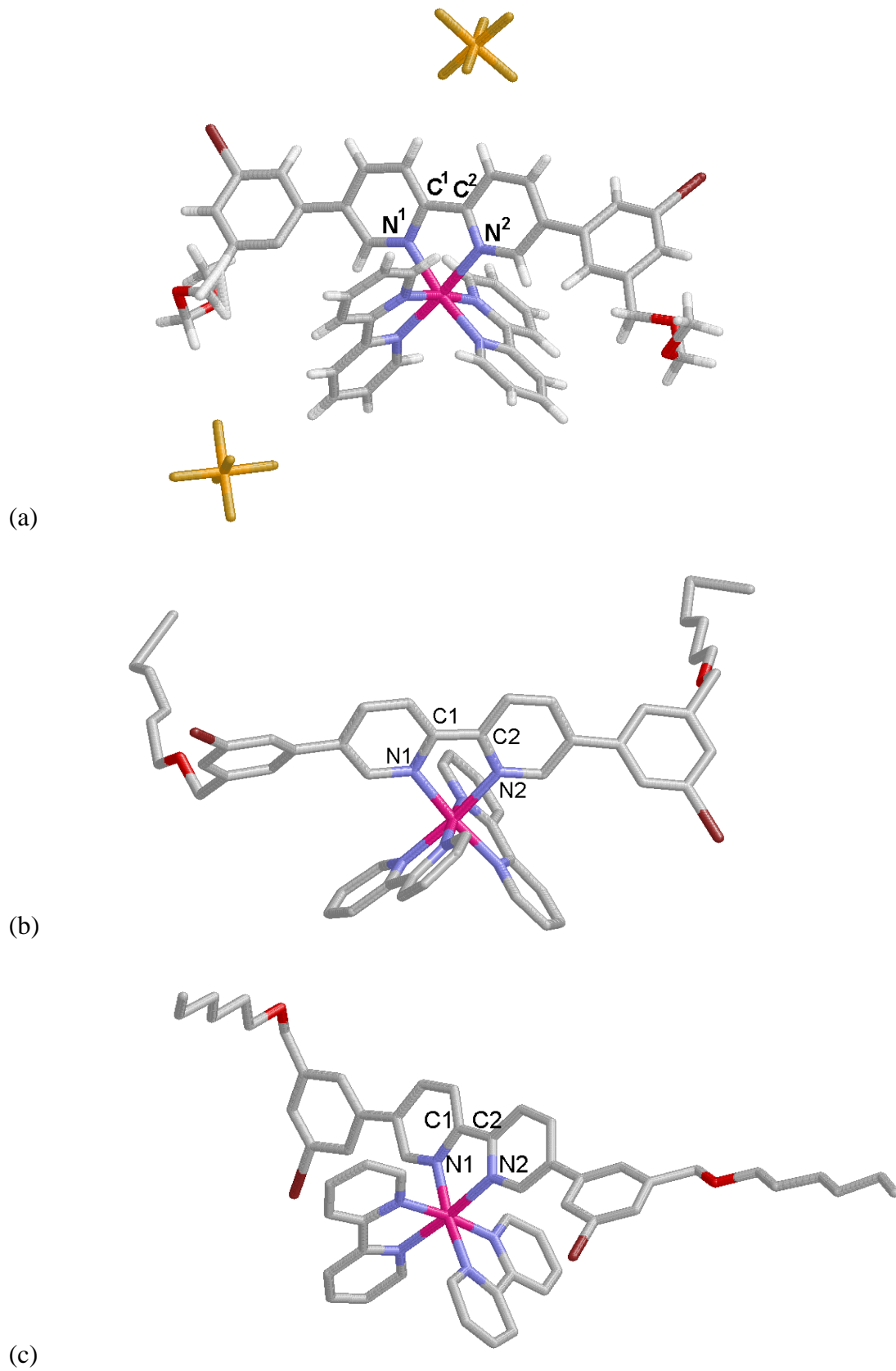


Abb. 30: Kristallstruktur von (a) **90b** mit PF_6^- -Gegenionen, (b), (c) Konformere des Komplexes **90a** ohne Wasserstoffatome.⁹⁵

4.5.3 Komplexierung des Cyclus 88a

Die bei der Komplexierung der Verbindungen **66a** und **66b** gesammelten präparativen Erfahrungen sollten nun für die analoge Komplexierung mit dem Cyclus **88a** angewendet werden. Deshalb wurde der Cyclus **88a** mit dem Vorläuferkomplex **89** wiederum in einem Ethanol-Wasser-Gemisch unter Rückfluß gekocht. Es konnten keinerlei Hinweise auf eine erfolgte Komplexierung gefunden werden. Auch durch den Wechsel zu anderen Solventien wie Dioxan, DMF, Acetonitril, THF oder auch Gemischen verschiedener Zusammensetzung wurde keine Komplexierung erreicht.

Erst die Verwendung eines Gemisches aus Dioxan und Ethylenglycol brachte den gewünschten Erfolg.⁸² Der Cyclus **88** wurde in Ethylenglycol suspendiert und dann bei 120°C mit genau soviel Dioxan versetzt, bis eine klare Lösung entstand. Dann wurde der Vorläuferkomplex **89** zugegeben, wobei eine violette Lösung erhalten wurde. Im Gegensatz zur Synthese der Modellverbindungen **90a** und **90b** ist hier eine gewisse Löslichkeit beider Edukte erforderlich. Das Gemisch wurde 24 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei die Farbe zu orangerot wechselte.

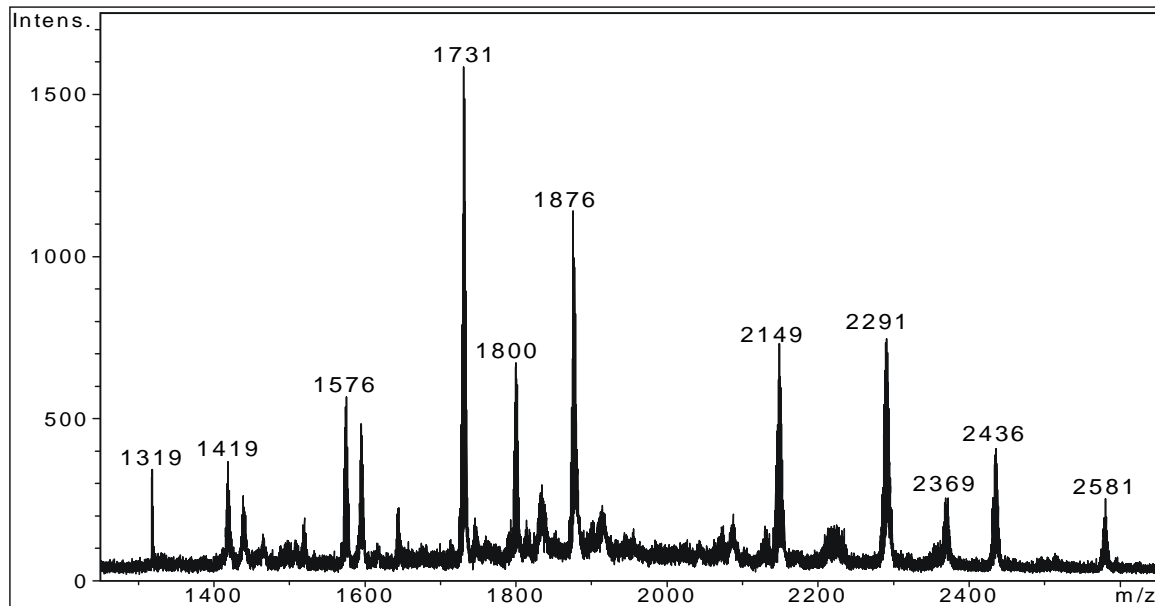


Abb. 31: Maldi-Tof-Spektrum des Komplexes **92a** (Dithranol).

Die Aufarbeitung und Fällung des Komplexes **92a** (Abb. 34) erfolgte wie bei den Modellverbindungen **90a** und **90b** beschrieben. Wichtig war ein gründliches Waschen des orangeroten Feststoffes nach der Fällung als PF_6 -Salz, um Reste des Ammoniumhexafluoro-

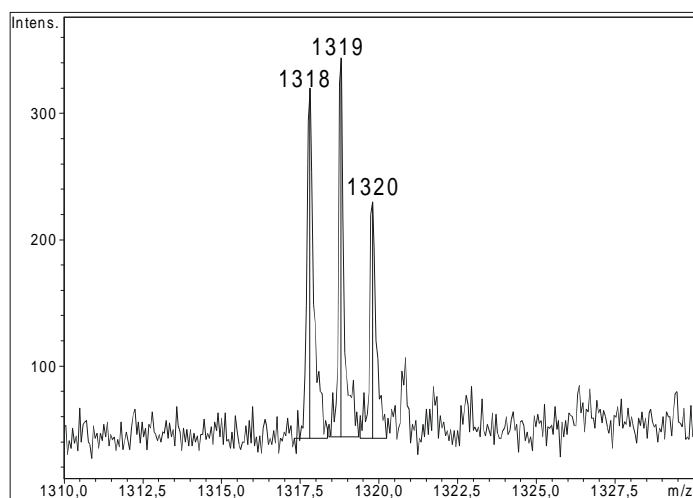
phosphates zu entfernen. Der erhaltene orangefarbene Feststoff war nicht oder sehr schlecht in Wasser, Benzol, Chloroform, Dichlormethan sowie in Hexan löslich. Gute Löslichkeit war in Acetonitril und Pyridin gegeben.

Erste Hinweise auf eine gelungene zweifache Komplexierung konnten mit Maldi-Tof-Spektrometrie erhalten werden (Abb. 31).⁸³ Der Peak bei 2581 entspricht $[M-PF_6]$, wobei auch fast alle anderen Peaks sehr gut bestimmten Fragmenten zugeordnet werden konnten (Tabelle 4). Die sehr gute Auflösung der einzelnen Isotopenmassen macht Ungenauigkeiten bei der Messung unwahrscheinlich. Deswegen könnten die Diskrepanzen im Masse-/Ladungsverhältnis auf den Wechsel der Oxidationsstufe des Rutheniums zurückgeführt werden.

| Masse | Zugeordnete Summenformel | Rationalisierung |
|-------|--|----------------------------|
| 2581 | $C_{132}H_{125}N_{12}O_4Ru_2P_3F_{18}$ | $[M] +H -PF_6$ |
| 2436 | $C_{132}H_{125}N_{12}O_4Ru_2P_2F_{12}$ | $[M] +H -2PF_6$ |
| 2291 | $C_{132}H_{125}N_{12}O_4Ru_2PF_6$ | $[M] +H -3PF_6$ |
| 2149 | $C_{132}H_{128}N_{12}O_4Ru_2$ | $[M]+4H -4PF_6$ |
| 1876 | $C_{112}H_{108}N_8O_4RuPF_6$ | $[M] -3PF_6 -Ru -2bipy$ |
| 1731 | $C_{112}H_{108}N_8O_4Ru$ | $[M] -4PF_6 -Ru -2bipy$ |
| 1575 | $C_{102}H_{101}N_6O_4Ru$ | $[M] +H -4PF_6 -Ru -3bipy$ |
| 1419 | $C_{92}H_{92}N_4O_4Ru$ | $[M] -4PF_6 -Ru -4bipy$ |
| 1319 | $C_{92}H_{93}N_4O_4$ | $[M] +H -4PF_6-2Ru -4bipy$ |

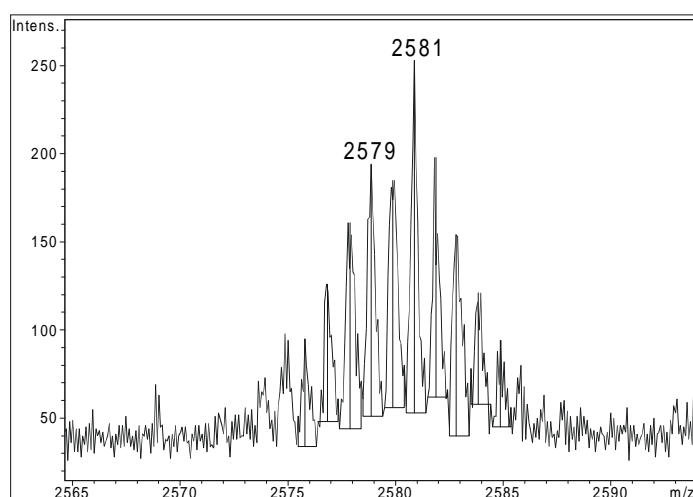
Tabelle 4: Zuordnung der im Maldi-Tof-Spektrum gefundenen Ionen.

Hilfreich bei der Zuordnung der Signale zu bestimmten Fragmenten war eine Simulation der Isotopenverteilung, wie sie sich aus den natürlichen Verteilungen der Isotopenmassen ergibt. Die Isotopenverteilung der experimentell erfaßten Ionen ist hierbei in guter Übereinstimmung mit dem Intensitätsprofil der berechneten Massen, wobei sich wichtige Informationen durch die Änderung der Isotopenverteilung bei Verlust von Ru-Ionen ergaben. Die Isotopenverteilungen des Cyclus **88a** ohne Ruthenium (Abb. 32) und des Peaks $[M]-PF_6$ mit zwei Ruthenium (Abb. 33) unterscheiden sich signifikant. Es wird jeweils ein Vergleich zwischen errechneten und gefundenen Intensitäten gegeben. Die üblichen Abweichungen liegen bei etwa 10-15%.



| Masse | gef. Int. (%) | ber. Int. (%) |
|-------|---------------|---------------|
| 1318 | 93 | 94 |
| 1319 | 100 | 100 |
| 1320 | 67 | 53 |
| 1321 | 31 | 19 |

Abb. 32: Peak für Cyclus **88a** mit errechneter und gefundener Isotopenverteilung.



| Masse | gef. Int. (%) | ber. Int. (%) |
|-------|---------------|---------------|
| 2576 | 38 | 28 |
| 2577 | 50 | 39 |
| 2578 | 64 | 58 |
| 2579 | 77 | 73 |
| 2580 | 73 | 89 |
| 2581 | 100 | 100 |
| 2582 | 78 | 92 |
| 2583 | 60 | 82 |
| 2584 | 48 | 62 |

Abb. 33: Peak für **[88a]+H-PF₆** mit errechneter und gefundener Isotopenverteilung.

Für das Verständnis der NMR-spektroskopischen Untersuchung an Komplex **92a** sind wiederum einige Symmetriebetrachtungen notwendig. Komplex **92a** enthält zwei Rutheniumstereozentren. Es können deswegen prinzipiell die meso-Form (Δ und Λ -Stereozentrum) sowie ein Enantiomerenpaar (Δ, Δ und Λ, Λ) gebildet werden. Das Gemisch wird durch Umsetzung des achiralen Cyclus **88** mit dem 1:1 Gemisch beider Enantiomeren des Bipyridinvorläuferkomplex **89** erhalten. Wenn nach der Komplexbildung mit dem ersten Bipyridinvorläuferkomplex keine stereochemische Induktion erfolgt, sollte ein Mengenverhältnis von 2:1:1 für die meso-Verbindung zu Λ , Λ -Enantiomer zu Δ , Δ -Enantiomer auftreten.

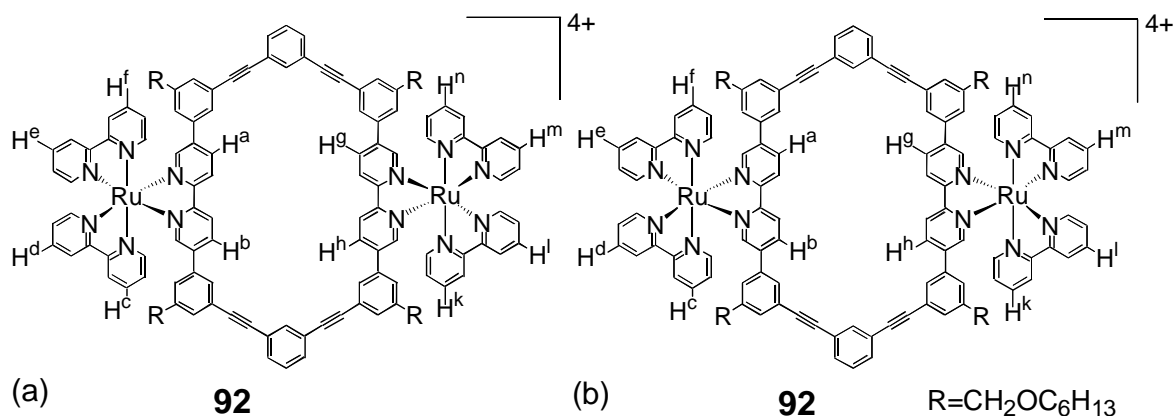


Abb. 34: (a) Δ, Δ -Enantiomer und (b) meso-Form ohne Gegenionen.

Das Δ, Δ -Enantiomer ist in Abb. 34a dargestellt. Hier sind die Protonen H^a, H^b, H^g, H^h , die Protonen H^c, H^f, H^k, H^n sowie die Protonen H^d, H^e, H^l, H^m jeweils zueinander homotop. Die Protonen H^a, H^b, H^g, H^h sollten sich in der Signalform von den Protonen der Bipyridinliganden unterscheiden. Überträgt man diese Überlegungen auf alle Protonen der Verbindung, so sind für die Bipyridinliganden genau 8 $^1\text{H-NMR}$ Signale und für den Cyclus genau 9 aromatische $^1\text{H-NMR}$ Signale zu erwarten.

Die meso-Verbindung ist in Abb. 34b gezeigt. H^a und H^b sowie H^g und H^h sind jeweils zueinander homotop und sollten sich in der Signalform von allen anderen bezeichneten Protonen unterscheiden. H^a und H^g sind zueinander enantiotop, so daß man im $^1\text{H-NMR}$ für die Protonen H^a, H^b, H^g, H^h nur ein Signal erwarten würde. Auch für die Protonen H^c, H^f, H^k, H^n sollte nur ein Signal auftreten, da diese zueinander entweder homotop oder enantiotop zueinander sind. Für die Protonen H^d, H^e, H^l, H^m gilt gleiches. Überträgt man diese Überlegungen auf alle Protonen der Verbindung, so sind wiederum genau 8 $^1\text{H-NMR}$ Signale für die Bipyridinliganden und 9 Aromatensignale für den Cyclus zu erwarten. Gleiches gilt für das Δ, Δ -Enantiomer, wobei sich die Signale nicht von denen des Δ, Δ -Enantiomers unterscheiden.

Bei einer stereochemischen Induktion, wie sie zum Beispiel durch Verschiebungsreagentien erreicht werden kann, würden aus den enantiotopen Protonen der meso-Verbindung diastereotope Protonen. Eine Aggregation (Abschn. 1) von zwei oder mehr Cyclen unter bestimmten Bedingungen (Temp., Konz., Stereochemie des Aggregats) könnte einen ähnlichen Effekt hervorrufen. Dieser könnte dann bei Aufspaltung der entsprechenden NMR-Signale eine Aggregation untermauern.

Diese aus Symmetrieüberlegungen abgeleiteten Erwartungen konnten mit NMR-Untersuchungen bestätigt werden.⁸⁰ Abb. 35 zeigt ein 500 MHz ¹H-Spektrum des nach der Umsetzung erhaltenen Stereoisomergemisches von **92a** und die aus HMQC-, COSY-, und HOHAHA-Experimenten NMR-Untersuchungen erhaltene Zuordnung. Dabei wurden auch ³J-Kopplungen einbezogen.

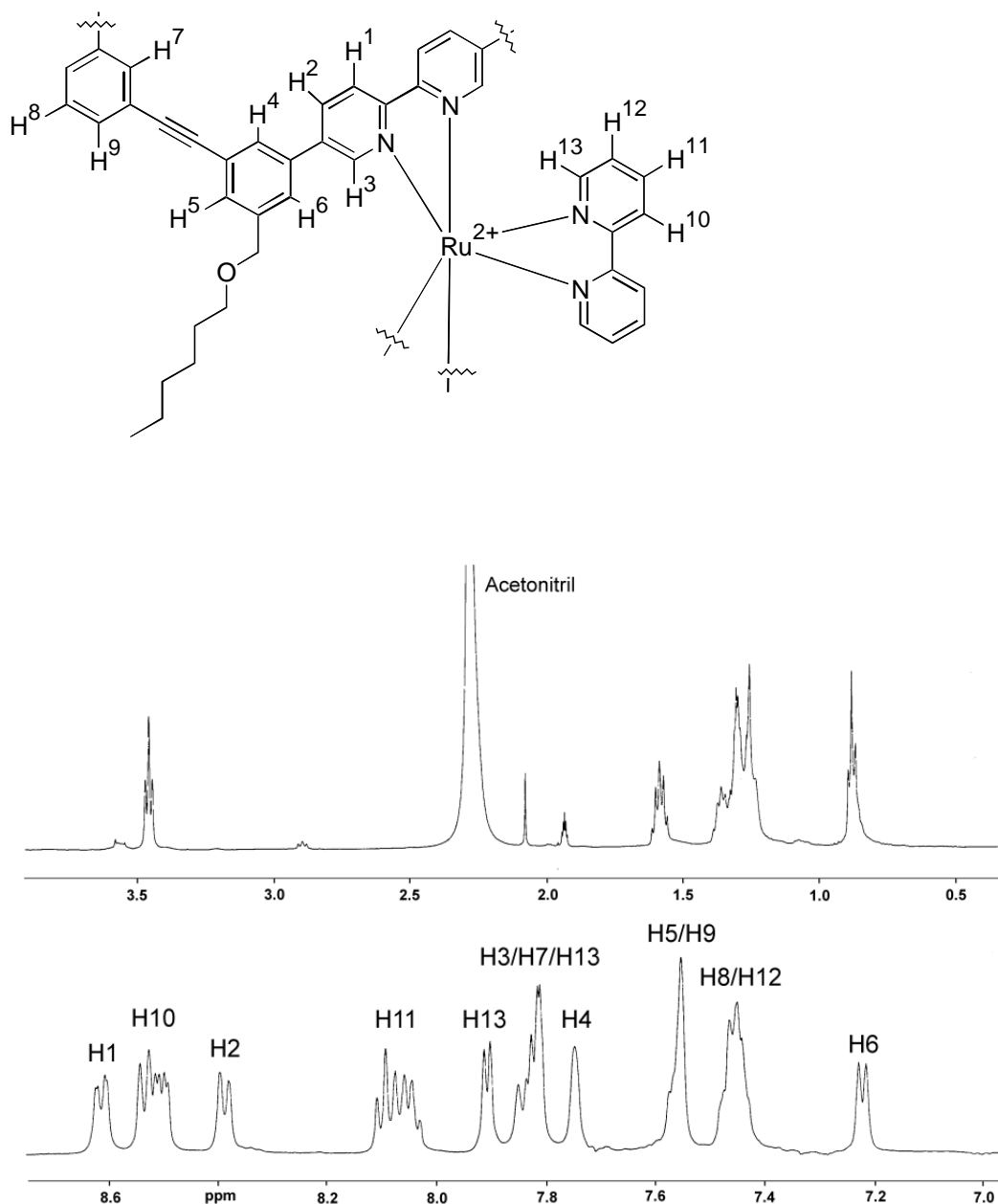


Abb. 35: 500 MHz-Spektrum des Gemisches der Enantiomeren und meso-Form von **92a**.

Dabei lassen sich die Protonen ohne Berücksichtigung der stereochemischen Verhältnisse zunächst in Gruppen fassen. Die Signalformen sind jedoch nur erklärbar, wenn man die oben angestellten Symmetriebetrachtungen berücksichtigt. Das Signal für die Protonen H10 beispielsweise setzt sich aus vier Dubletts zusammen, von denen zwei zufällig übereinanderliegen. Die Signalform Dublett für H10 entspricht den Erwartungen, da nur ein benachbartes Proton vorhanden ist. Das Auftreten von vier Dubletts ist plausibel, da sowohl für die meso-Form als auch für das Enantiomerenpaar jeweils zwei Dubletts von chemisch nicht äquivalenten Protonen erwartet werden.

Die Tatsache, daß zwei Dubletts zufällig übereinanderliegen, konnte in einem homonuklearen Hartmann-Hahn-Experiment bestätigt werden. Dabei werden nur die Protonen zusammengehöriger Spinsysteme aufgenommen. Wenn das integralmäßig größte Dublett des Signals für H10 zwei homotopen Protonen zugeordnet wird, kann für das gleiche Spinsystem (a) keine Aufspaltung in zwei Doppeldubletts für das am weitesten im Hochfeld liegende Bipyridinsignal (H12) erfolgen. Genau das wird aber beobachtet (Abb. 36a).

Das Signal für H11 beispielsweise setzt sich aus vier Doppeldubletts zusammen, wovon wiederum zwei zufällig zusammenfallen. Für H13 können zwei voneinander isolierte Signale gefunden werden, ein dublettartiges Signal für zwei zufällig übereinanderliegende Protonensorten (Abb. 36f) und ein Doppeldublett für die anderen beiden Protonensorten (Abb. 36a). Für H12 schließlich können vier Doppeldubletts (Abb. 36a und 36b) detektiert werden.

Nachdem die Signale für die Bipyridinliganden zugeordnet werden konnten, sollten noch zwei Signalsätze - einer für die meso-Form und einer für das Enantiomerenpaar - für die neun nicht homo- oder enantiotopen Protonen am Cyclus auftreten. Diese Aufspaltung in zwei Signalsätze kann am Proton H6 beobachtet werden. Da diesem Proton kein weiteres unmittelbar benachbart ist, sollte ein Singulett auftreten. Beobachtet werden aber zwei Singulets.

Analog wird das Signal für H1 durch Überlagerung von zwei Dubletts gebildet. Auf die gleiche Weise spalten auch die Signale für H4 und H5 auf (Abb. 36e).

Alle gemachten Beobachtungen stimmen mit den Symmetriegegebenheiten und der Annahme überein, daß die meso-Form und die Enantiomeren im Verhältnis 2:1:1 stehen. Eine Aufspaltung der Signale durch die Bildung von Konformeren ist unwahrscheinlich, da sich die Signalformen beim Erwärmen und Abkühlen der Probe nur unwesentlich ändern.

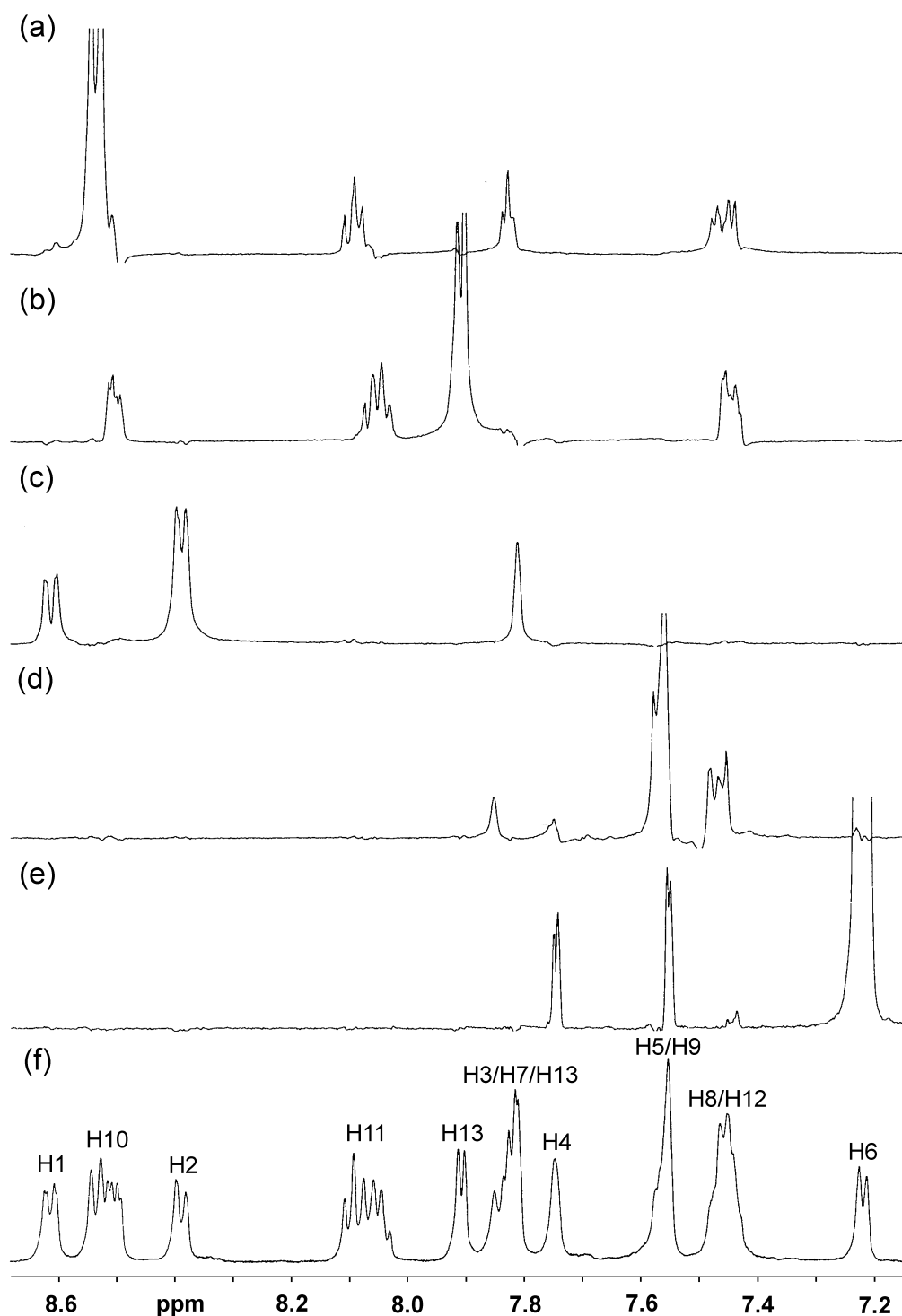
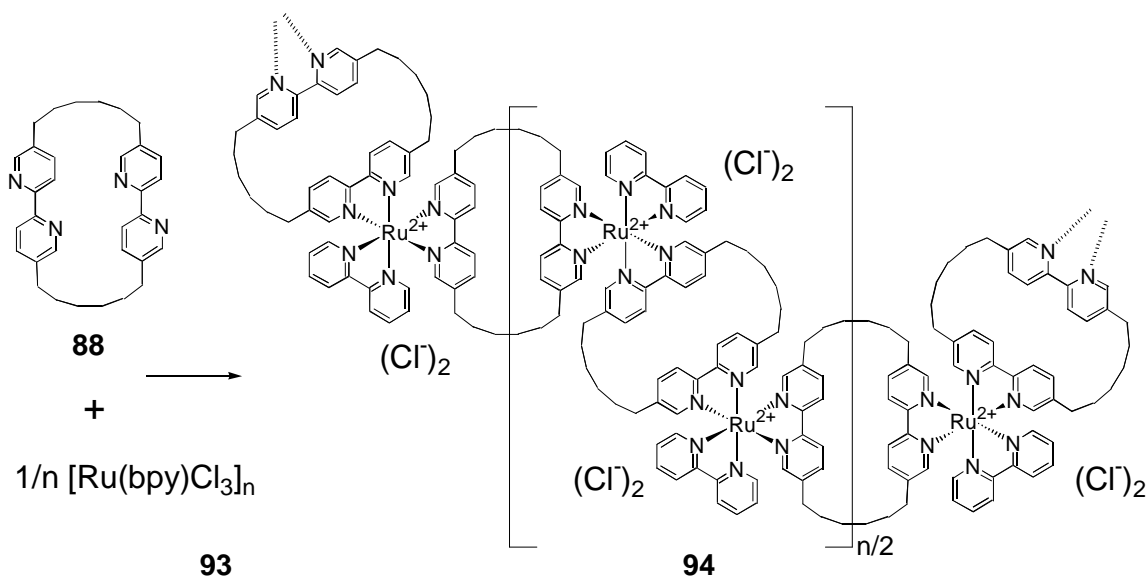


Abb. 36: Homonukleares Hartmann-Hahn-Experiment zur Erfassung zusammengehöriger Spinsysteme.

Durch NOE-Experimente ließ sich außerdem die räumliche Nähe zwischen den Protonen H2 und H4 sowie zwischen H3 und H6 nachweisen. Für diese Protonen konnten im Gegensatz zu den Protonen H2 und H6 sowie H3 und H4 jeweils NOE-Kreuzpeaks gefunden

werden. Das kann nur dadurch erklärt werden, daß sich das Ruthenium im zeitlichen Mittel außerhalb des des Cyclus befindet.

Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, daß durch Umsetzung der enantiomerenreinen Vorläuferkomplexe **89** stereochemisch einheitliche Produkte zugänglich seien könnten.⁷⁷ Die Komplexierung des Vorläuferkomplexes **89** verläuft unter Retention der Konfiguration.⁷⁷ Eine andere Möglichkeit für die Synthese stereochemisch einheitlicher Komplexe des Rutheniums wäre die Verwendung chiraler Bipyridinderivate.⁸⁴



Schema 46: Polymer **94** (die Cyclen **88** sind schematisch dargestellt).

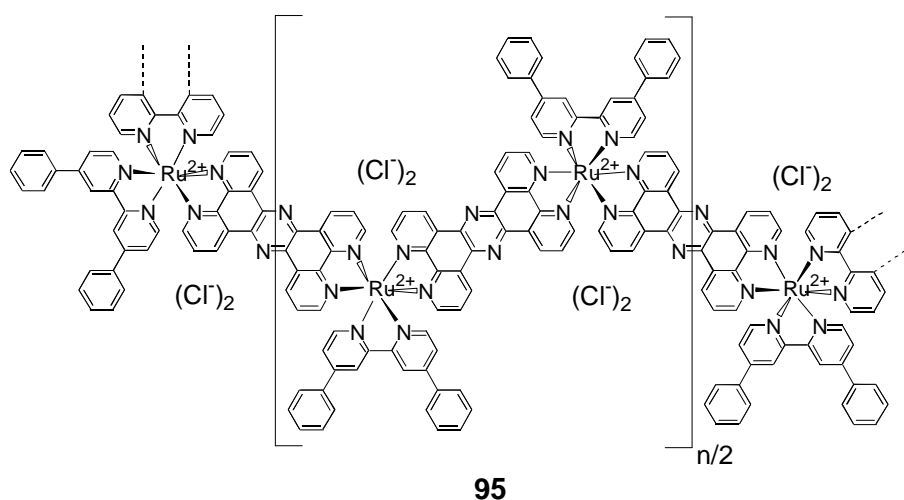


Abb. 37: Koordinationspolymer **95** aus Iminliganden und oktaedrisch koordiniertem Ru^{2+} nach Rehahn.

Die bei der Darstellung des Komplexes **92a** gesammelten Ergebnisse eröffnen den Weg zu Metallkomplexpolymeren. So könnte beispielsweise durch Komplexierung des Cyclus **88** mit **93** ein Komplexpolymer **94** generiert werden (Schema 46). **94** ist wahrscheinlich zugänglich, da Rehahn et al bereits ein sehr ähnliches Polymer **95** herstellen und charakterisieren konnten (Abb. 37).^{22,85} Die Frage, inwieweit Polymer **94** löslich und stabil ist, muß aber späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.