

# Untersuchungen zur Reaktivität imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Dennis Bankmann  
aus Bergisch Gladbach

Köln, im April 2007

Berichterstatter/in:

Priv.-Doz. Dr. R. Giernoth

Prof. Dr. A. Berkessel

Tag der letzten mündlichen Prüfung:

28.06.2007



Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Juni 2004 bis Mai 2007 am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Herrn Privatdozenten Dr. Ralf Giernoth.

## Danksagung

Mein immerwährender Dank gebührt meinen Eltern für ihre unermessliche Unterstützung während meiner Schulausbildung, meines Studiums, meiner Promotion und für die Weckung meines Interesses an Naturwissenschaften und Technik.

Ich danke Herrn Priv.-Doz. Dr. Ralf Giernoth für sein *a priori* in mich gesetztes Vertrauen, die Betreuung meiner Arbeit und die Möglichkeit, diese mit größtmöglicher Freiheit durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. Albrecht Berkessel danke ich für die freundliche Aufnahme am Lehrstuhl und die Zurverfügungstellung der hervorragenden Ausstattung des Instituts.

Bei den Angehörigen der Arbeitskreise Berkessel und Giernoth, allen voran Sven Arenz, Daniel Hüttenhain, Sebastian Kemper, Matthias Krumm sowie Katharina und Thomas Müller, möchte ich mich neben der Durchsicht dieser Arbeit für eine hervorragende Zeit – innerhalb wie außerhalb des Labors – bedanken. Ohne sie wären die letzten drei Jahre nicht dieselben gewesen.

Herrn Dr. Nils Schlörer danke ich für die Einführung in die experimentellen Aspekte der NMR-Spektroskopie, unzählige Ratschläge und seinen unermüdlichen Einsatz für die NMR-Abteilung des Instituts für Organische Chemie.

Für die hervorragende Betreuung kristallographischer Fragestellungen und Messungen danke ich Herrn Dr. Johann Lex und Herrn Dr. Jörg Neudörfl.

Meinen Laborkollegen, allen voran Erkan Ertürk, Thomas Müller und Marcel Treskow, danke ich für die freundschaftliche, reibungslose Zusammenarbeit und viele hilfreiche Ratschläge.

Den Angestellten des Instituts, vor allem Frau Susanne Geuer, Herrn Dr. Wolfgang Klug, Frau Kathrin König, Herrn Dietmar Rutsch und Herrn Christof Schmitz danke ich für ungezählte organisatorische und technische Hilfestellungen.

Ich danke meinen Kommilitonen Nils Bongartz, David Ghosh, Christoph Hirschhäuser und Maria Schumacher für die Bereicherung der vielen gemeinsam verbrachten Praktika, Vorlesungen, Seminare und Abende während des gemeinsamen Studiums.

Meinen Eltern

*Alle Dinge tief finden – das ist eine unbequeme Eigenschaft: sie macht, dass man beständig seine Augen anstrengt und am Ende immer mehr findet, als man gewünscht hat.*

– Friedrich Nietzsche

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>13</b>
<b>II</b>	<b>Einleitung</b>	<b>18</b>
<b>III</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>21</b>
<b>1</b>	<b>Ionische Flüssigkeiten</b>	<b>21</b>
1.1	Definition . . . . .	21
1.2	Kurzzusammenfassung der Historie ionischer Flüssigkeiten . . . . .	21
1.3	Grundlegende Eigenschaften . . . . .	23
1.4	Die Klassen ionischer Flüssigkeiten . . . . .	25
1.5	Nomenklatur . . . . .	26
1.6	Synthese ionischer Flüssigkeiten . . . . .	27
1.7	Synthese substituierter Imidazole . . . . .	29
1.8	Chirale ionische Flüssigkeiten . . . . .	31
1.9	Hydroxyfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten . . . . .	32
<b>2</b>	<b>Reaktivität ionischer Flüssigkeiten</b>	<b>35</b>
2.1	Stabilität und Reaktivität unfunktionalisierter Imidazoliumsalze . . . . .	35
2.2	H/D-Austausch an Imidazoliumkationen . . . . .	37
2.3	Acidität und Deprotonierung hydroxyfunktionalisierter ILs . . . . .	40
2.4	Reaktivität verwandter heterozyklischer Systeme . . . . .	42
2.5	Ladungsschaltbarkeit ionischer Flüssigkeiten . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Moderne NMR-Spektroskopie</b>	<b>44</b>
3.1	Grundlagen der NMR-Spektroskopie . . . . .	44
3.1.1	Vektormodell . . . . .	44
3.1.2	Relaxation, $T_1$ und $T_2$ -Zeiten . . . . .	46
3.1.3	<i>Spin echo</i> -Experimente . . . . .	48
3.2	Gradientenselektierte Experimente . . . . .	49
3.3	Diffusions-NMR-Spektroskopie . . . . .	50
3.4	Lösemittelunterdrückung . . . . .	54
3.5	Referenzierung . . . . .	56
3.6	Experimentelle Aspekte der NMR-Spektroskopie . . . . .	56
3.6.1	Probenkopfabstimmung . . . . .	57
3.6.2	Frequenzstandard . . . . .	57
3.6.3	Feldhomogenität . . . . .	58
3.6.4	Lösemittelsignale und Dynamikumfang . . . . .	60
3.7	Spezielle NMR-Experimente . . . . .	61
3.7.1	Deuterium-NMR . . . . .	61
3.7.2	Deuterium-NMR in natürlicher Häufigkeit . . . . .	61
3.7.3	$^{17}\text{O}$ NMR in natürlicher Häufigkeit . . . . .	62
<b>4</b>	<b>NMR-Spektroskopie von unverdünnten ionischen Flüssigkeiten</b>	<b>64</b>

4.1	Spektroskopisch relevante Unterschiede zwischen ILs und klassischen NMR-Solventien . . . . .	64
4.2	NMR-Spektroskopie in binären ionischen Flüssigkeiten . . . . .	65
4.3	NMR-Spektroskopie in modernen ionischen Flüssigkeiten . . . . .	66
<b>IV</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>68</b>
1	Untersuchung der Acidität imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten	68
2	Versuche zur Isotopenmarkierung ionischer Flüssigkeiten	69
3	Synthese hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten	69
4	Etablierung der NMR-Spektroskopie in ionisch flüssigen Phasen	70
<b>V</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>72</b>
1	Synthese substituierter Imidazole	72
1.1	Synthese von Imidazolderivaten durch Aufbau des Imidazolringes	72
1.2	Alkylierung von Imidazol und Derivaten . . . . .	75
1.3	Darstellung von 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol . . . . .	77
2	Synthese unfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten	81
2.1	Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbromiden . . . . .	81
2.2	Synthese von Bis(trifluormethansulfon)amid- und Tetrafluoroborat-ILs durch Anionenmetathese . . . . .	82
3	Reaktivität unfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten	84
3.1	H/D-Austausch am Imidazoliumring ionischer Flüssigkeiten . . . . .	84
3.1.1	Versuchsreihen zum basenkatalysierten H/D-Austausch . . . . .	84
3.1.2	Übertragung der H/D-Austauschreaktion auf einen präparativen Maßstab . . . . .	88
4	Synthese deuterierter ionischer Flüssigkeiten	89
4.1	Synthese von [C <sub>4</sub> mim]-d <sub>1</sub> BF <sub>4</sub> . . . . .	89
4.2	Synthese von [C <sub>4</sub> mim]-d <sub>3</sub> BF <sub>4</sub> . . . . .	91
4.3	Synthese von [C <sub>4</sub> mim]-d <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> . . . . .	91
4.4	Synthese von [C <sub>4</sub> mim]-d <sub>3</sub> Tf <sub>2</sub> N . . . . .	91
4.5	Synthese von [C <sub>4</sub> mim]-d <sub>11</sub> Tf <sub>2</sub> N . . . . .	92
4.6	Synthese von [C <sub>2</sub> mim]-d <sub>11</sub> TfO . . . . .	93
5	Synthese hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten	96
5.1	1-(ω-Hydroxyalkyl)-3-methylimidazoliumhalogenide . . . . .	96
5.2	Synthese hydroxyfunktionalisierter Indoliumsalsze . . . . .	101
5.3	1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-alkylimidazoliumsalsze . . . . .	104

5.4	Anionenmetathese von 1-( $\omega$ -Hydroxyalkyl)-3-methylimidazolium-halogeniden . . . . .	108
5.5	Kristallstrukturen hydroxyfunktionalisierter Imidazoliumsalze . . . . .	111
<b>6</b>	<b>Reaktivität hydroxyfunktionalisierter Imidazolium- und Indoliumsalze</b>	<b>114</b>
6.1	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	114
6.2	Zyklisierungsversuche an verschiedenen hydroxyethylsubstituierten Imidazoliumsalzen . . . . .	115
6.3	Untersuchungen zur Schaltbarkeit indoliumbasierter Salze und ionischer Flüssigkeiten . . . . .	118
<b>7</b>	<b>NMR-Spektroskopie in unverdünnten ionischen Flüssigkeiten</b>	<b>122</b>
7.1	Experimentelles . . . . .	122
7.1.1	Probenkopfabstimmung und <i>shims</i> . . . . .	122
7.1.2	Lock . . . . .	124
7.1.3	Pulswinkelbestimmung . . . . .	126
7.1.4	Referenzierung . . . . .	127
7.1.5	Relaxation in reinen ionischen Flüssigkeiten . . . . .	128
7.2	NMR-Experimente mit reinen ionischen Flüssigkeiten . . . . .	129
7.2.1	$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie . . . . .	130
7.2.2	Erreichbare Auflösung . . . . .	131
7.2.3	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie . . . . .	132
7.2.4	$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie . . . . .	132
7.2.5	$^2\text{D}$ -NMR-Spektroskopie in natürlicher Häufigkeit . . . . .	132
7.2.6	$^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie in natürlicher Häufigkeit . . . . .	133
7.2.7	H,F-Korrelationsspektroskopie . . . . .	135
7.3	NMR-Spektroskopie von in ionischen Flüssigkeiten gelösten Substanzen . . . . .	136
7.4	Verfolgung von Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten mittels $^1\text{H}$ -NMR . . . . .	138
7.5	Diffusionsmessungen von unverdünnten ILs . . . . .	139
7.5.1	Experimentelles . . . . .	139
7.5.2	DOSY-Messungen von reinen ionischen Flüssigkeiten . . . . .	141
7.5.3	Heterokern-Diffusionsspektroskopie . . . . .	144
7.6	Diffusionsbasierte Lösemittelsignalunterdrückung . . . . .	145
7.6.1	Kombinierte $^1\text{H}/^1\text{H}$ -DOSY-Messungen zur Reaktionsverfolgung	146
<b>8</b>	<b>NMR-Untersuchungen zur Reaktivität ionischer Flüssigkeiten</b>	<b>148</b>
8.1	H/D-Austausch am Imidazoliumring . . . . .	148
8.1.1	Vorversuche und qualitative Untersuchungen . . . . .	148
8.1.2	H/D-Austauschraten von $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$ und $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$ . . . . .	151
8.1.3	Abhängigkeit der Austauschraten von der Struktur der IL . . . . .	155
8.1.4	Abhängigkeit der Austauschraten von der Basenkonzentration . . . . .	155
8.2	Reaktivität hydroxyfunktionalisierter ILs . . . . .	155

8.2.1	Auswirkungen von Basenzusatz auf 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	157
8.2.2	Zyklisierungsversuche mit hydroxyethylfunktionalisierten Imidazoliumsalzen . . . . .	157
<b>VI</b>	<b>Ausblick</b>	<b>161</b>
<b>VII</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>167</b>
<b>1</b>	<b>NMR-Experimente</b>	<b>172</b>
1.1	<i>Gradient shim</i> -Experimente für Proben von [C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N und [C <sub>2</sub> mim]EtSO <sub>4</sub> . . . . .	172
1.2	Spektren von reinem [C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	172
1.3	H,F-Korrelationsspektroskopie von reinem [C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	174
1.4	DOSY-Spektren von reinem [C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N und [C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub> . . . . .	175
1.5	DOSY-Spektren von Ethylbromid in [C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	177
1.6	DOSY-Spektren von Methylimidazol in [C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	177
1.7	DOSY-Spektren von Gemischen von ionischer Flüssigkeiten . . . . .	179
1.8	VT-NMR-Spektroskopie an [C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	179
1.9	Ethanol in [C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	180
1.10	Alkylierung von Dimethylsulfid mit Methyljodid in [C <sub>10</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	181
1.11	Beobachtung der H/D-Austauschreaktion am Imidazoliumring . . . . .	183
1.12	Cyclisierungsversuche hydroxyfunktionalisierter Imidazoliumsalze in D <sub>2</sub> O . . . . .	184
1.13	Versuche zur Deprotonierung von 1-Hydroxyethyl-3-methylimidazoliumbromid mit Kalium tert.-Butylat in Methanol . . . . .	185
1.14	Behandlung von [C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N mit Cäsiumhydroxidmonohydrat . . . . .	186
1.15	Behandlung von 1-Hydroxyethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid mit Cäsiumhydroxidmonohydrat und Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	187
1.16	Darstellung der Pulsprogramme . . . . .	187
<b>2</b>	<b>Versuchsreihen zum H/D-Austausch am Imidazoliumring</b>	<b>191</b>
2.1	Austausch in D <sub>2</sub> O . . . . .	191
2.2	Austausch in CH <sub>3</sub> OD ohne Base . . . . .	191
2.3	Austausch in CH <sub>3</sub> OD unter Zusatz von Basen . . . . .	191
2.4	Einfluss von <i>N</i> -Methylimidazol auf den H/D-Austausch . . . . .	192
<b>3</b>	<b>Synthese substituierter Imidazole</b>	<b>193</b>
3.1	Darstellung von Imidazolderivaten durch Ringaufbau . . . . .	193
3.1.1	Benzimidazol . . . . .	193
3.1.2	2-Methylbenzimidazol . . . . .	194
3.1.3	1-Methyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol . . . . .	195
3.1.4	1,4,5-Trimethylimidazol . . . . .	197
3.1.5	1,2,4,5-Tetramethylimidazol . . . . .	198
3.2	Alkylierungsreaktionen an Imidazolen . . . . .	200
3.2.1	Imidazol, Kaliumsalz . . . . .	200

3.2.2	1-Ethylimidazol . . . . .	201
3.2.3	1-Octylimidazol . . . . .	202
3.2.4	1-Methylbenzimidazol . . . . .	203
3.2.5	1,2-Dimethylbenzimidazol . . . . .	205
3.2.6	1-Methyl[1',1',1'- <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ]imidazol . . . . .	207
3.2.7	1-Ethyl[1',1',2',2',2'- <sup>2</sup> H <sub>5</sub> ]imidazol . . . . .	208
3.3	Alkylierung von Imidazol durch Öffnung von Styroloxid . . . . .	209
3.3.1	1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol . . . . .	209
3.3.2	( <i>R</i> )-1-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazol . . . . .	211
<b>4</b>	<b>Synthese unfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten</b>	<b>215</b>
4.1	Synthese von Dialkylimidazoliumbromiden . . . . .	215
4.1.1	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid . . . . .	215
4.1.2	1-Methyl-3-pentylimidazoliumbromid . . . . .	216
4.1.3	1-Heptyl-3-methylimidazoliumbromid . . . . .	217
4.1.4	1-Methyl-3-nonylimidazoliumbromid . . . . .	218
4.1.5	1-Methyl-3-undecylimidazoliumbromid . . . . .	219
4.1.6	1-Butyl-3-octylimidazoliumbromid . . . . .	220
4.2	Synthese von Dialkylimidazoliumtetrafluoroboraten . . . . .	222
4.2.1	1-Methyl-3-pentylimidazoliumtetrafluoroborat . . . . .	222
4.2.2	1-Heptyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat . . . . .	223
4.2.3	1-Methyl-3-nonylimidazoliumtetrafluoroborat . . . . .	224
4.2.4	1-Methyl-3-undecylimidazoliumtetrafluoroborat . . . . .	225
4.3	Synthese von Dialkylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amiden	226
4.3.1	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . .	226
4.3.2	1-Methyl-3-pentylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid .	227
4.3.3	1-Heptyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid .	228
4.3.4	1-Methyl-3-nonylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . .	229
4.3.5	1-Methyl-3-undecylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid .	230
<b>5</b>	<b>Synthese deuterierter ionischer Flüssigkeiten</b>	<b>231</b>
5.1	H/D-Austausch am Imidazoliumring . . . . .	231
5.1.1	1-Butyl-3-methyl[2- <sup>2</sup> H]imidazoliumtetrafluoroborat . . . . .	231
5.1.2	1-Butyl-3-methyl[4,5- <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ]imidazoliumtetrafluoroborat . . . . .	232
5.1.3	1-Butyl-3-methyl[2,4,5- <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ]imidazoliumtetrafluoroborat . . . . .	233
5.1.4	1-Butyl-3-methyl[2,4,5- <sup>2</sup> H <sub>3</sub> ]imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	235
5.1.5	1-Ethyl-3-methyl[2,4,5,1',1',2',2',2',1'',1'',1''- <sup>2</sup> H <sub>11</sub> ]imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	236
5.1.6	1-Ethyl-3-methyl[2,4,5,1',1',2',2',2',1'',1'',1''- <sup>2</sup> H <sub>11</sub> ]imidazoliumtrifluormethansulfonat . . . . .	238
5.2	Synthese seitenkettendeuterierter ionischer Flüssigkeiten . . . . .	239
5.2.1	1-Ethyl-3-methyl[1',1',2',2',2',1'',1'',1''- <sup>2</sup> H <sub>8</sub> ]imidazoliumbromid .	239
5.2.2	1-Ethyl-3-methyl[1',1',2',2',2',1'',1'',1''- <sup>2</sup> H <sub>8</sub> ]imidazoliumtrifluormethansulfonat . . . . .	240

5.2.3	1-Ethyl-3-methyl[1',1',2',2',2',1'',1'',1''- <sup>2</sup> H <sub>8</sub> ]imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	242
<b>6</b>	<b>Synthese hydroxyfunktionalisierter Imidazoliumsalze</b>	<b>244</b>
6.1	Synthese hydroxyfunktionalisierter Halogenidsalze . . . . .	244
6.1.1	1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumchlorid . . . . .	244
6.1.2	1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid . . . . .	245
6.1.3	1-(2-Hydroxyethyl)-2,3-dimethylimidazoliumbromid . . . . .	247
6.1.4	1-(3-Hydroxypropyl)-3-methylimidazoliumchlorid . . . . .	249
6.1.5	1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid . . . . .	250
6.1.6	( <i>R</i> )-1-(2-hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid . . . . .	252
6.1.7	1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid . . . . .	254
6.1.8	( <i>R</i> )-1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid . . . . .	257
6.1.9	1-(2-Hydroxyethyl)-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid . . . . .	259
6.1.10	1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylbenzimidazoliumbromid . . . . .	261
6.1.11	1-(2-Hydroxyethyl)-2,3-dimethylbenzimidazoliumbromid . . . . .	263
6.1.12	1-(2-Hydroxyethyl)-3,4,5-trimethylimidazoliumbromid . . . . .	266
6.1.13	1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,4,5-tetramethylimidazoliumbromid . . . . .	268
6.1.14	1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3 <i>H</i> -indoliumbromid . . . . .	270
6.2	Synthese von Bis(trifluormethansulfon)amid-Salzen . . . . .	272
6.2.1	1-(3-Hydroxypropyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	272
6.2.2	1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	274
6.2.3	1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	275
6.2.4	( <i>R</i> )-1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	277
6.2.5	1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	278
6.2.6	( <i>R</i> )-1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	280
6.2.7	1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3 <i>H</i> -indoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	281
<b>7</b>	<b>Schaltbarkeit hydroxyfunktionalisierter Indoliumsalze</b>	<b>283</b>
7.1	3a,4,4-Trimethyloxazolidino[3,2- <i>a</i> ]indolin . . . . .	283
7.2	1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3 <i>H</i> -indoliumbromid . . . . .	284
<b>VIII</b>	<b>Anhang</b>	<b>286</b>
<b>A</b>	<b>Glossar</b>	<b>286</b>
<b>B</b>	<b>Literatur</b>	<b>288</b>

# Teil I.

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten Beiträge zur Entwicklung neuer ionischer Flüssigkeiten, zur Verbesserung der Synthesewege bekannter Verbindungen, zur vollständigen und selektiven Isotopenmarkierung imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten (*ionic liquids*, ILs) und zur NMR-Spektroskopie in ionischen Flüssigkeiten geleistet werden.

Für die einzelnen Schritte der Synthese ionischer Flüssigkeiten wurden Verfahren erarbeitet, welche für ein breites Substanzspektrum genutzt werden können.

Als Grundstruktur für die Synthese hydroxyfunktionalisierter Salze wurden überwiegend substituierte Imidazole gewählt. Neben den kommerziell erhältlichen wurden einige durch Alkylierung von Imidazol und weitere durch Aufbau geeigneter substituierter Heterozyklen gewonnen. Hierzu konnte ein bei niedrigen Temperaturen (Abb. 1 und Teil V, Abschnitt 1) nutzbares Alkylierungsverfahren für Imidazole entwickelt werden.

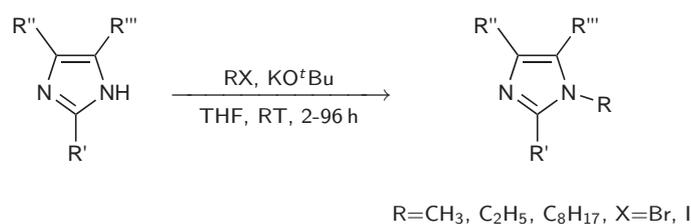


Abbildung 1: Alkylierungsverfahren für Imidazole (R'=H, CH<sub>3</sub>; R'',R'''=H oder R'' und R''': -(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)-).

Die Hydroxyalkylierung von *N*-alkylierten Imidazolen konnte in siedendem Acetonitril durchgeführt werden (Abb. 2).

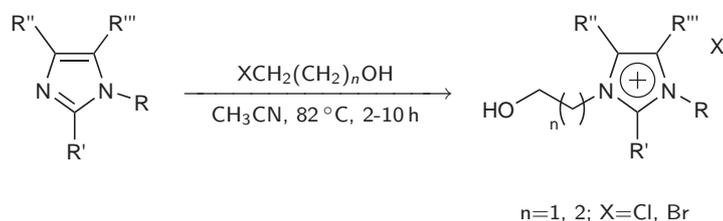


Abbildung 2: Verfahren zur Hydroxyalkylierung von *N*-substituierten Imidazolen (R'=H, CH<sub>3</sub>; R'',R'''=H, CH<sub>3</sub> oder R'' und R''': -(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)-).

Das gebräuchliche Syntheseverfahren (Teil V, Abschnitt 2) für ionische Flüssigkeiten mit dem Bis(trifluormethansulfon)amid-Anion konnte in Bezug auf Reinheit und Ausbeute verbessert (Abb. 3) und für eine Reihe von hydroxyfunktionalisierten ILs demonstriert werden.

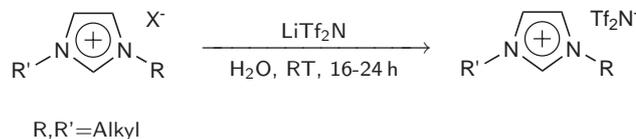


Abbildung 3: Anionenaustauschverfahren für Dialkylimidazoliumhalogenide.

Bei höheren Temperaturen konnten auch schlecht wasserlösliche hydroxyfunktionalisierte Imidazoliumhalogenide als Substrate für den Anionenaustausch verwendet werden (Abb. 4).

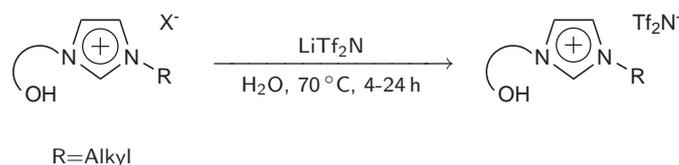
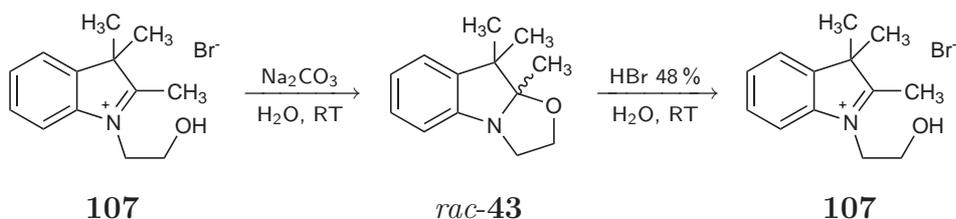


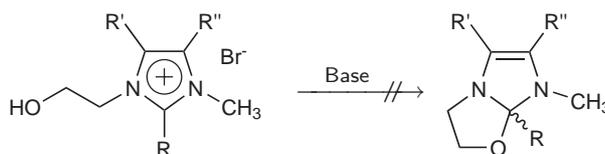
Abbildung 4: Modifiziertes Anionenaustauschverfahren für hydroxyfunktionalisierte Imidazoliumsalze.

Mit dem Bis(trifluormethansulfon)amid-Anion konnten bei Raumtemperatur oder leicht darüber flüssige hydroxyfunktionalisierte Verbindungen erhalten werden. Gegenüber unfunktionalisierten Imidazolium-ILs zeigen sie veränderte Löslichkeitseigenschaften; sie mischen sich mit wenigen organischen Lösemitteln außer Alkoholen und Sulfoxiden und weisen trotz des Bis(trifluormethansulfon)amid-Anions eine signifikante Wasserlöslichkeit auf.

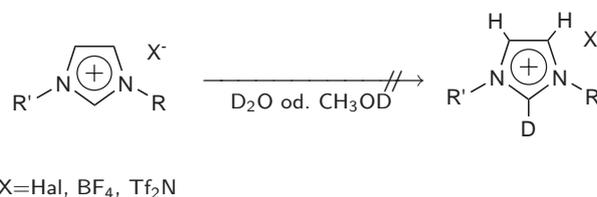
Einige der hergestellten hydroxyfunktionalisierten Salze wurden auf ihre Reaktivität gegenüber Basen getestet (Teil V, Abschnitt 6). Für die Verbindung **107** (Abb. 5) konnte in Übereinstimmung mit der Literatur [1, 2] eine Zyklisierung unter Verlust des Anions und der Molekülladung beobachtet werden. Dabei konnte auch die Rückreaktion demonstriert werden.

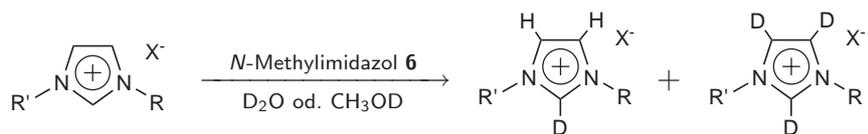

 Abbildung 5: Zyklisierung von **107** und Dezyklisierung von *rac*-**43**.

Auch mit starken Basen gelang für keines der getesteten Imidazoliumsalze eine derartige Zyklisierung in Wasser, Methanol oder Pyridin (Abb. 6).


 Abbildung 6: Nicht erfolgreiche Zyklisierungsversuche mit hydroxyfunktionalisierten Imidazoliumsalzen ( $R=H, CH_3$ ;  $R', R''=H, CH_3$  oder Grundstruktur: Benzimidazol).

Im Rahmen der Untersuchung der Acidität unfunktionalisierter ILs wurden Daten zu H/D-Austauschreaktionen am Imidazoliumring in Abhängigkeit von Struktur, Anion, Basenzusatz und Deuterierungsmittel gewonnen (Teil V, Abschnitt 3). Anhand dieser konnte gezeigt werden, dass die getesteten Imidazoliumsalze mit den Anionen Halogenid,  $BF_4^-$  und  $Tf_2N^-$  unter pH-neutralen Bedingungen keinen signifikanten Austausch aufweisen (Abb. 7), bei geringstem Basenzusatz jedoch H/D-Austausch in der 2-Position unterliegen. Die Protonen in 4- und 5-Position nehmen erst in basischem Milieu signifikant am Austausch teil. Die inkonsistenten Ergebnisse von Versuchsreihen zur Quantifizierung des Deuteriumgehaltes konnten – so wie auch widersprüchliche Informationen in der Literatur [3–7] – durch Anwesenheit von basischen Verunreinigungen, im Speziellen *N*-Methylimidazol, in einigen ILs plausibel erklärt werden (Abb. 8).


 Abbildung 7: Resistenz von Imidazoliumsalzen gegen H/D-Austausch unter basenfreien Bedingungen ( $R, R' = \text{Alkyl}$ ).



X=Hal, BF<sub>4</sub>, Tf<sub>2</sub>N

Abbildung 8: H/D-Austausch in unreinen ILs durch Anwesenheit von *N*-Methylimidazol **6** (R,R'=Alkyl).

Zeitabhängige NMR-Messungen (Teil V, Abschnitt 8) zeigten, dass der Austausch mit ansteigender Menge zugesetzter Base schneller abläuft, jedoch in jedem Fall nach ausreichender Reaktionszeit ein gleicher Deuteriumgehalt in allen austauschenden Positionen erreicht wird. An der 2-Position wurde in allen Fällen ein deutlich schnellerer Austausch gefunden, als für die 4- und 5-Positionen. Letztere Positionen zeigen vergleichbare Austauschraten in kurz-kettigen Dialkylimidazoliumsalzen und zunehmend abweichende Raten mit steigender Unterschiedlichkeit der Seitenketten.

Anhand der Ergebnisse der Versuchsreihen wurden Verfahren zur Synthese vollständig und selektiv deuterierter ILs durch Verwendung perdeuterierter Alkylierungsmittel und Isotopenaustausch am Imidazoliumring entwickelt. So konnten mono-, di-, tri- und perdeuterierte ILs mit den Anionen BF<sub>4</sub> und Tf<sub>2</sub>N synthetisiert werden (Abb. 9 und Teil V, Abschnitt 3).

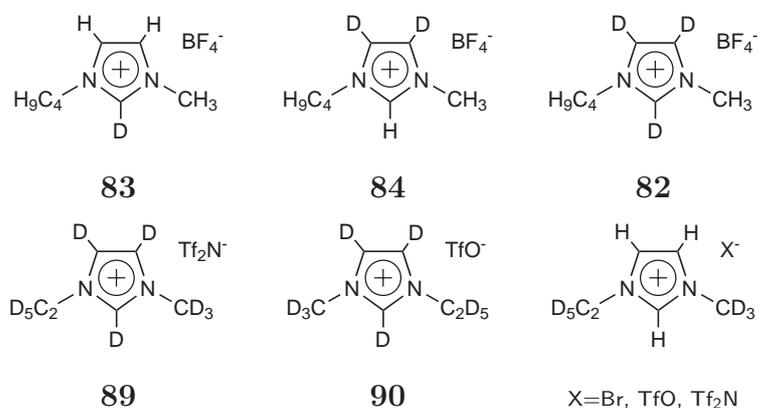


Abbildung 9: Übersicht der dargestellten deuterierten ILs.

Durch Optimierung der experimentellen Parameter konnten mehrere NMR-Spektrometer für die Messung von reinen ionischen Flüssigkeiten, darin gelösten Stoffen sowie von Reaktionen in ILs nutzbar gemacht werden (Teil V, Abschnitt 7).

Einfache eindimensionale Experimente mit leicht messbaren Kernen wie <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C und <sup>19</sup>F konnten realisiert und auch Spektren schwieriger zugänglicher Kerne wie

$^2\text{D}$  und  $^{17}\text{O}$  in natürlicher Häufigkeit gemessen werden. Korrelationsexperimente mit  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Kernen waren in vergleichbarer Weise zu konventionellen Lösungsmitteln möglich.

Die erwarteten Nachteile ionischer Flüssigkeiten als Lösemittel für die NMR-Spektroskopie – hohe Viskosität und starke Lösemittelsignale – traten durch erhöhte Linienbreiten und begrenzte Empfindlichkeit bezogen auf gelöste Substanzen zutage, standen jedoch den beschriebenen Anwendungen nicht im Wege.

In geeigneten Systemen aus IL und schnell diffundierenden gelösten Stoffen konnten die Lösemittelsignale unterdrückt werden (Teil V, Abschnitt 7.4). Die verwendete Diffusionseditierung anhand von DOSY-Spektren konnte zur Beobachtung einer Alkylierungsreaktion in einer ionischen Flüssigkeit angewendet werden. Bei einer Überlappung der Signale des Lösemittels und des gelösten Stoffes waren die entsprechenden Signale des gelösten Stoffes jedoch nicht zu beobachten.

Mit den erprobten und optimierten Experimenten ist – vor allem in Kombination mit den nun zugänglichen deuterierten ILs – ein routinenaher Einsatz hochauflöser NMR-Spektroskopie in unverdünnten ionischen Flüssigkeiten möglich.

## Teil II.

# Einleitung

*What is the Alkahest? [...] It is a noble circulated salt, prepared with wonderful art till it answers the desires of an ingenious artist; yet it is not any corporal salt made liquid by a bare solution, but is a saline spirit which heat cannot coagulate by evaporation of the moisture, but is of a spiritual uniform substance, volatile with a gentle heat, leaving nothing behind it; yet is not this spirit either acid or alkali, but salt.*

– G. Starkey, 1683.

Vielfach beginnen größere Schritte in den Wissenschaften mit Paradigmenwechseln. Die hier vorliegende Arbeit befasst sich mit „Ionischen Flüssigkeiten“ [8–13], einem Forschungsgebiet, welches eben einem solchen Paradigmenwechsel entsprungen ist. Wurden Salze lange Zeit als mechanisch harte, hochschmelzende, spröde Festkörper und ihre Schmelzen als höchst korrosiv wahrgenommen, so weisen neuartige, als ionische Flüssigkeiten bezeichnete organische Salze durchaus entgegengesetzte Eigenschaften auf. Diese verleihen ihnen das Potenzial, einen festen Platz sowohl in der akademischen Forschung als auch in der industriellen Anwendung zu erlangen. Gerade die „ungewöhnlichen“ Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten machen sie interessant als Alternative zu „konventionellen“ molekularen Lösemitteln. Dementsprechend hat die Zahl wissenschaftlicher Arbeiten auf diesem Gebiet über die vergangenen zehn Jahre eine immense Zunahme erlebt und ionische Flüssigkeiten sind mittlerweile im Portfolio vieler Chemiekonzerne vertreten.

Während eine unüberschaubare Vielzahl ionischer Flüssigkeiten denkbar ist [14], haben einige Struktur motive für Kationen und Anionen weite Verbreitung erfahren. Dazu zählen quaternäre Ammonium- und Phosphoniumkationen und neben den Halogeniden meist hoch fluoridierte Anionen wie Tetrafluoroborat, Triflat und Bistriflylamid (Abb. 10). Die hohe Popularität dieser Verbindungen gründet sich neben ihren Eigenschaften auch auf leichte Synthese und gute Handhabbarkeit.

Ursprünglich und überwiegend wurden ionische Flüssigkeiten als polare, meist aprotische Lösemittel eingesetzt. Im Gegensatz zu molekularen polar aprotischen Lösemitteln zeichnen sie interessante Eigenschaften wie hohe elektrische Leitfähigkeit, hohe Phasenbreite des flüssigen Zustands und hohe Temperaturstabilität bei vernachlässigbarem Dampfdruck aus [14]. Inzwischen ist eine Vielzahl chemischer Reaktionen, vor allem Transformationen organischer Moleküle und Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen, erfolgreich in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt worden [8], wobei in zahlreichen Fällen interessante neue Reaktivitäten oder Se-

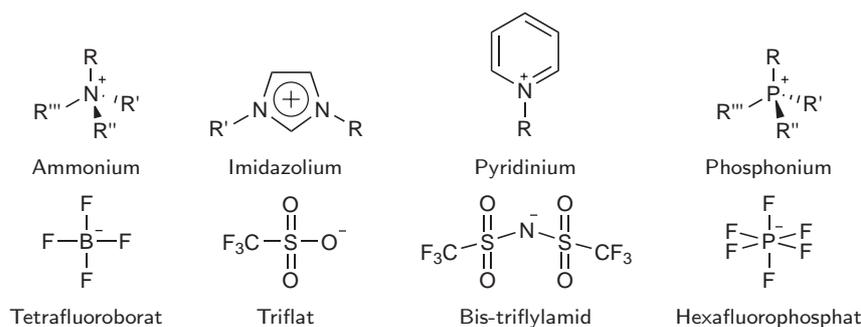


Abbildung 10: Gängige Struktur motive für Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten.

lektivitäten beobachtet wurden.

Ionische Flüssigkeiten sind jedoch nicht auf die Rolle eines Lösemittels beschränkt – so werden sie auch als Katalysatoren, Extraktionsmittel, Wärmetauscher, Adsorbentien, Schmierstoffe und als Säurefänger genutzt[14].

Die Entwicklung ionischer Flüssigkeiten und auf ihnen basierender Prozesse erhielt Unterstützung im Rahmen der in den 1990er Jahren entstandenen *green chemistry*-Bewegung [15–17], unter welcher Bestrebungen in chemischer Industrie und universitärer Forschung verstanden werden, sicherere und ökologisch akzeptablere Verfahren und Materialien zu entwickeln. Die zunehmende Triebkraft dieser Bewegung ist in den Ereignissen der jüngeren Vergangenheit zu suchen. Unter dem Einfluss der sich durch beständig steigendem Verbrauch von Energie und Rohstoffen verknappenden natürlichen Ressourcen trat in den letzten zwanzig Jahren die Verantwortung des Menschen für seine Umwelt und die seiner Nachkommen stärker in den Vordergrund als je zuvor. Die drohenden Gefahren einer Erschöpfung der Rohstoffvorkommen, eines nachhaltigen Klimawandels [18] und der Belastung der menschlichen Gesundheit durch anthropogene Schadstoffe sind seitdem zu dauerhaften gesellschaftlichen und politischen Themen geworden [19].

Ionische Flüssigkeiten erfahren in diesem Kontext als möglicher Ersatz konventioneller, oft toxischer Solventien viel Aufmerksamkeit. Zumeist geringe Entflammbarkeit, vernachlässigbare Emission aufgrund geringen Dampfdrucks und in hoher chemischer Resistenz begründete Wiederverwendbarkeit sind dabei klar vorteilhafte Eigenschaften.

Für ein recht junges Forschungsfeld sind ionische Flüssigkeiten schon in hohem Maße hergestellt, genutzt und untersucht worden; dennoch sind sie in ihren Eigenschaften bei Weitem noch nicht vollständig verstanden [20, 21]. Obwohl bereits erste industrielle Anwendungen bestehen, gründen sich noch viele Applikationen auf explorativ gewonnenes Wissen. Erst ein tieferes Verständnis von Eigenschaften und Struktur-Wirkungs-Beziehungen werden eine wirklich gezielte Entwicklung

erlauben, welche der häufigen Bezeichnung ionischer Flüssigkeiten als *designer solvents* gerecht wird. Dazu bedarf es der Kombination aus Synthese geeigneter ionischer Flüssigkeiten, der Erforschung und Korrelation ihrer Eigenschaften und der Entwicklung ihren ungewöhnlichen Eigenschaften gerecht werdender analytischer Methoden.

# Teil III.

## Kennntnisstand

### 1. Ionische Flüssigkeiten

Neben der Vorstellung wesentlicher Merkmale ionischer Flüssigkeiten sollen ihre Anwendungen anhand einiger Beispiele aufgezeigt werden. Eine ausführlichere Einführung ist in mittlerweile zahlreichen Übersichtsartikeln zu ionischen Flüssigkeiten und deren Anwendung in der Chemie [8–14] zu finden.

#### 1.1. Definition

Die momentan akzeptierte Definition [14] für ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, ILs) beschreibt diese als vollständig aus Ionen aufgebaute Verbindungen mit einem Schmelzpunkt (bei Normaldruck) von weniger als 100 °C. Da es sich hierbei um eine willkürliche Festsetzung handelt, wird diese in der Literatur nicht sehr streng befolgt bzw. werden stellenweise Substanzen als ILs bezeichnet, obwohl diese der Definition nicht exakt entsprechen. Darüberhinaus wird im allgemeinen Sprachgebrauch der Begriff „Ionische Flüssigkeit“ häufig mit bei Raumtemperatur flüssigen Salzen assoziiert, wofür der präzisere Begriff der *room temperature ionic liquid* (RTIL) existiert. Niedrigschmelzende ionische Substanzen, welche jedoch über 100 °C schmelzen, werden in flüssigem Zustand häufig als „flüssige Salze“ bezeichnet. Ein bestimmter chemischer Aufbau ist mit der Definition einer IL nicht verknüpft, wobei jedoch, wie im Folgenden beschrieben, einige Struktur motive besonders weit verbreitet sind.

#### 1.2. Kurzzusammenfassung der Historie ionischer Flüssigkeiten

Die historisch erste (strukturell aufgeklärte) ionische Flüssigkeit ist das Ethylammoniumnitrat [22], welches einen Schmelzpunkt von 34 °C aufweist und seit 1914 bekannt ist (Abb. 11). Ferner wurden in den 1960er Jahren flüssige binäre Systeme aus Kupferchlorid und Alkylammoniumchloriden gefunden [23]. Beide Substanzklassen erfuhren jedoch keine signifikante Nutzung als Lösemittel.

Der vermutlich größte Schritt hin zu heute gebräuchlichen ILs wurde mit der Entwicklung binärer Haloaluminatsysteme getan, welche als Lösemittel für Elektrometallierungen und Elektrolyte für Batterien konzipiert wurden. Dementspre-

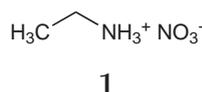


Abbildung 11: Die erste ionische Flüssigkeit: Ethylammoniumnitrat.

chend lag das damalige Hauptinteresse auf der hohen Eigenleitfähigkeit ionischer Flüssigkeiten. Maßgeblichen Anteil hatte dabei eine Gruppe von Forschern um KING, WILKES und CARLIN an der US Air Force Academy.

Die zuerst untersuchten Systeme bestanden aus binären Mischungen von 1-Alkylpyridiniumsalzen und Aluminiumtrichlorid [24] (Abb. 12). Bei genauerer Untersuchung wurde festgestellt, dass diese niedrig schmelzenden, vermeintlich einfachen Mischungen ein sehr komplexes Phasenverhalten mit mehreren homologen komplexen Anionen aufweisen [25–27] und als Pyridiniumsalze leicht chemisch oder elektrochemisch reduzierbar sind.

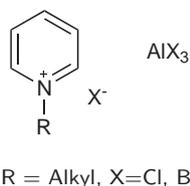


Abbildung 12: Binäre ionische Flüssigkeiten auf Pyridiniumbasis.

Auf der Suche nach stabileren Kationen und geringeren Schmelztemperaturen stellten sich schnell Imidazoliumsalze als interessantes Leitmotiv dar. Mit der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid/Aluminiumtrichlorid [28] (Abb. 13) vollzog sich auch der Übergang von einem Material für technische Anwendungen zu einem Lösemittel für chemische Transformationen. Zuerst und vornehmlich wurden FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen untersucht, wobei die LEWIS-aciden ionisch flüssigen Haloaluminat gute Lösemittel und Katalysatoren darstellen [11, 29]. Dennoch blieb der Anwenderkreis ionischer Flüssigkeiten noch sehr begrenzt, was sicherlich auch der Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und der Hydrolyselabilität dieser Generation von ILs [26, 27, 30] geschuldet war.

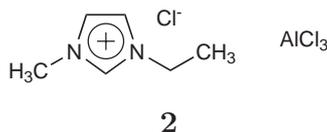


Abbildung 13: Die erste binäre ionische Flüssigkeit auf Imidazoliumbasis.

Zu Beginn der 1990er Jahre begann die Ära der modernen ionischen Flüssigkeiten mit der Abkehr von Mehrkomponentensystemen und der Einführung anderer Anionen. Ihre Verwendung führte zu ILs, welche bei günstigen Löslichkeits- und Schmelzpunktseigenschaften zudem weitgehend luft- bzw. hydrolysestabil sind. Zu den neuen IL-Anionen zählen Halogenide,<sup>1</sup> Hexafluorophosphat, anorganische und organische Sulfate und Sulfonate, Trifluormethansulfonat und Tetrafluoroborat [14] (Abb. 14). Einige dieser Anionen bilden mit Imidazoliumkationen sehr niedrig schmelzende, niederviskose Salze, so dass die Verwendung größerer, chiraler und funktionalisierter Kationen in ionischen Flüssigkeiten möglich wurde.

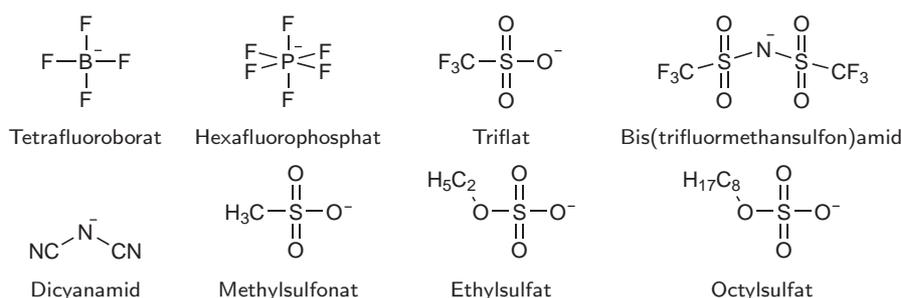


Abbildung 14: Gängige Anionen für ionische Flüssigkeiten der zweiten Generation.

Zum Zeitpunkt der Verfassung der vorliegenden Arbeit ist eine Vielzahl ionischer Flüssigkeiten bekannt, welche eine große Spannweite an physikalischen und chemischen Eigenschaften überstreichen. So sind gewünschte Eigenschaften wie Mischbarkeit mit Wasser und organischen Solventien, Schmelzpunkt, chemische Stabilität, Redoxstabilität und Viskosität durch Wahl geeigneter Strukturelemente zugänglich. Dementsprechend werden ionische Flüssigkeiten häufig als *designer solvents* bezeichnet. Die Ausstattung von ionischen Flüssigkeiten mit spezifischen Reaktivitäten [31, 32] bietet sich als nächster Schritt an und stellt bereits ein aktiv untersuchtes Forschungsgebiet dar.

### 1.3. Grundlegende Eigenschaften

Aufgrund der hohen strukturellen Freiheit ionischer Flüssigkeiten (vgl. Teil III, Abschnitt 1.4) ist eine große Bandbreite an chemischen und physikalischen Eigenschaften erzielbar. Viele ILs weisen gemeinsame Grundcharakteristika auf, prinzipiell sollte jedoch jede IL als Einzelsubstanz mit spezifischen Eigenschaften aufgefasst werden.

<sup>1</sup>Halogenide bilden mit geeigneten Kationen ionische Flüssigkeiten, allerdings nur in der Minderzahl der Fälle solche, die bei Raumtemperatur bereits geschmolzen vorliegen.

Ihre ionische Natur verleiht ionischen Flüssigkeiten einen äußerst geringen Dampfdruck [33, 34]. Damit einhergehend verdampfen ILs bei Atmosphärendruck bis hin zum Zersetzungspunkt meist nicht messbar [35]. Es ist somit möglich, ionische Flüssigkeiten einem Vakuum von besser als  $10^{-2}$  mbar auszusetzen, ohne dass bei Raumtemperatur signifikanter Massenverlust einsetzt. In ihnen gelöste leichtflüchtige Substanzen können daher durch (Vakuum-)Destillation entfernt bzw. isoliert werden. Bei geringen Drücken und hohen Temperaturen können ILs destilliert werden [36], wobei jedoch die Natur der in der Gasphase vorliegenden Teilchen noch nicht schlussendlich aufgeklärt ist [36–39].

Ionische Flüssigkeiten sind zumeist farblose Substanzen, welche – jedoch in stark unterschiedlichem Ausmaß – Wasser aufzunehmen vermögen [40–42]. Dies tritt besonders bei den mitunter extrem hygroskopischen Halogeniden in Erscheinung. Im Gegensatz zu molekularen Solventien kann jedoch ihr Wassergehalt durch einfaches Trocknen im Vakuum bis in den Spurenbereich reduziert werden – chemische Trocknungsverfahren oder Absorptionstrocknung sind nicht vonnöten.

Auch in wasserfreiem Zustand kristallisieren ILs oft nur langsam und unter sorgfältig gewählten Bedingungen [43]; in der Praxis werden zumeist Glasübergänge beobachtet [44], wobei merkliche Unterkühlung der „Schmelze“ auftreten kann. In sehr asymmetrisch aufgebauten ILs ist die Ausbildung thermotroper flüssigkristalliner Phasen nachgewiesen worden [45–47], wobei jedoch die Phasenbreite oft nur wenige Kelvin beträgt.

Die für ionische Flüssigkeiten bekannten Viskositäten [48, 49] überstreichen einen weiten Bereich, der (bei Raumtemperatur) von wasserähnlichen Flüssigkeiten über Öle bis hin zu wachsartigen Substanzen reicht. Die Viskositäten vieler ILs sind stark temperaturabhängig [50, 51], so dass auch hochviskose Verbindungen für Reaktionen bei erhöhter Temperatur durchaus gute Lösemittel darstellen können. Ferner können die Viskositäten empfindlich auf Verunreinigungen reagieren [52]. Trotz ihres salzartigen Aufbaus sind ILs keine „superpolaren“ Lösemittel. Vielmehr ist ihre Polarität<sup>2</sup> im Bereich aliphatischer Alkohole anzusiedeln [55–57]. Wie auch der Schmelzpunkt können die Mischbarkeiten und das Lösungsvermögen für Feststoffe und Gase durch die Wahl der Struktur der IL beeinflusst werden.

Ionische Flüssigkeiten vermögen einige Gase wie Kohlendioxid [58, 59] außergewöhnlich gut zu lösen, während andere wie Kohlenmonoxid [60, 61] in vergleichbarem Maße wie in organischen Lösemitteln löslich sind und Wasserstoff [62–64]

---

<sup>2</sup>Hierzu sei vermerkt, dass die im Laboralltag gebräuchliche „Polarität“ eine schwer charakterisierbare bzw. messbare Eigenschaft darstellt. Es existiert daher eine Reihe von Verfahren und Skalen nach denen diese bestimmt und eingeordnet wird. Für detailliertere Informationen sei auf [53, 54] verwiesen.

nur schlecht in ionischen Flüssigkeiten löslich ist.

Die Mehrzahl bekannter ionischer Flüssigkeiten ist nicht leicht entzündlich [35]. Diese oft herausgestellte Eigenschaft macht sie zusammen mit dem vernachlässigbaren Dampfdruck zu vergleichsweise sicher handhabbaren Lösemitteln. Entgegen anfänglichen Pauschalisierungen sind jedoch inzwischen auch Beispiele für leichtentzündliche ILs bekannt: ist dies für energiereiche nitrierte oder auf Tetrazol basierende ILs [65–70] naheliegend, so stellte sich überraschend heraus, dass kommerziell hergestelltes Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid nach Aerosolisierung leicht entzündlich ist [71].

Viele Ionische Flüssigkeiten besitzen ein großes elektrochemisches Fenster [72–75], was sie in Kombination mit ihrer hohen elektrischen Eigenleitfähigkeit für elektrochemische Anwendungen interessant macht [76–79].

#### 1.4. Die Klassen ionischer Flüssigkeiten

Eine genauere Beschreibung der Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten kann nicht mehr übergreifend für alle ILs gegeben werden. Durch eine Einteilung anhand von Kationen und/oder Anionen können jedoch Klassen oder Gruppen von ILs mit gemeinsamen Eigenschaften erkannt werden.

Auf der Seite der Kationen entfällt ein Großteil der bekannten ILs auf wenige Grundstrukturen. Wurde in der Anfangszeit der „modernen“ IL-Chemie noch vergleichsweise häufig mit phosphoniumbasierten ILs gearbeitet, so werden heutzutage überwiegend quaternäre organische Stickstoffverbindungen verwendet. Die gängigsten sind von Ammonium- sowie Imidazoliumsalzen abgeleitet, weitere verbreitete ILs besitzen Pyrrolidinium- oder Pyridinium-Kationen (Abb. 15). In stark untergeordnetem Maße werden auch andere Elemente verwendet, wie z.B. in Trialkylsulfoniumkationen [80, 81].

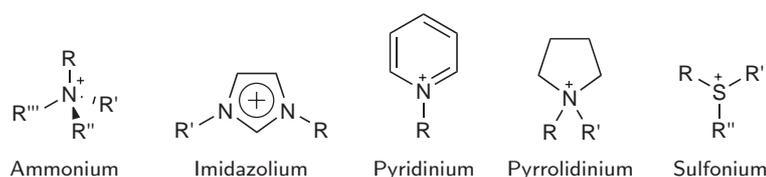


Abbildung 15: Gängige Struktur motive für Kationen moderner ionischer Flüssigkeiten.

Somit können die am meisten verbreiteten ILs anhand ihres Kations in Ammonium-, Imidazolium- und Pyridinium-ILs usw. eingeteilt werden. Es kann dann feiner zwischen unfunktionalisierten Kationen und solchen mit funktionellen Gruppen in den Seitenketten unterschieden werden. Häufig anzutreffende Funktional-

litäten sind Hydroxy- (vgl. Teil III, Abschnitt 1.9), Carboxy- [82], Amino- [83] und Ethersubstituenten [84–86] (Abb. 16). Für viele dieser Verbindungen liegen Patentanträge von DAVIS vor [87].



Abbildung 16: Beispiele für funktionalisierte Kationen ionischer Flüssigkeiten.

Eine sinnvolle Einteilung der gebräuchlichen Anionen kann in solche erfolgen, welche die Wasserlöslichkeit einer IL begünstigen und solche die dies nicht tun. Dabei darf allerdings der Einfluss des Kations nicht vernachlässigt werden. Innerhalb homologer Reihen, z.B. der Reihe der unfunktionalisierten Tetraalkylammoniumsalze und der Dialkylimidazoliumsalze, ist jedoch der Einfluss der Seitenkettenlänge von gradueller Natur soweit Löslichkeiten und Schmelzpunkt betroffen sind, wogegen das Anion einen qualitativen Einfluss auf diese Eigenschaften ausübt. Ferner können die pK-Werte der Anionen zur Einteilung in neutrale, basische und saure ILs herangezogen werden, solange keine stark saure oder basische Funktionalität im Kation vorhanden ist.

Im Allgemeinen sind ILs mit Halogenidanionen sowie die von den meisten anorganischen Anionen abgeleiteten ILs in hohem Maße wasserlöslich, dagegen sind unfunktionalisierte Hexafluorophosphat- und Bis(trifluormethansulfon)amid-Salze kaum mischbar mit Wasser. Tetrafluoroborate stellen einen Grenzfall dar, bei dem die Struktur des Kations den entscheidenden Einfluss auf die Wasserlöslichkeit ausübt. Alle diese sehr gebräuchlichen Anionen sind, da ihre korrespondierenden Säuren stark sind, nur sehr gering basisch, wodurch die gebildeten ILs neutral reagieren.

## 1.5. Nomenklatur

Mit steigender Zahl verfügbarer ionischer Flüssigkeiten wird eine kompakte Nomenklatur dieser Verbindungen notwendig. Es existiert zwar eine grobe Übereinkunft bezüglich der Benennung, jedoch sind im Detail immer noch unterschiedliche Bezeichnungen gebräuchlich. Im Rahmen der Kommerzialisierung der IL-Produktion sind weiterhin Handelsnamen hinzugekommen. Hier soll die gängigste Nomenklatur in ihrer striktesten Form gebraucht werden. Für einige im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu dargestellten Verbindungen musste diese jedoch erweitert werden.

Ionische Flüssigkeiten werden als Ionenpaar geschrieben, wobei das Kation in ecki-

ge Klammern gefasst wird. Am Ende der Bezeichnung in diesen Klammern findet sich die Grundstruktur des Kations, wobei die folgenden Abkürzungen verwendet werden: im (Imidazolium), py (Pyridinium), pyr (Pyrrolidinium), N (Ammonium), P (Phosphonium), S (Sulfonium). Vorangestellt werden in alphabetischer Reihenfolge die Seitenketten an den Heteroatomen, dann diejenigen an Kohlenstoffatomen, wobei die Abkürzungen H (Wasserstoff), m (Methyl), C<sub>2</sub> (Ethyl), C<sub>3</sub> (Propyl) usw. verwendet werden. Für Ammonium- und Phosphoniumkationen wird für reine Alkylketten nur die Länge der Seitenketten vorangestellt. Beispiele dieser Nomenklatur sind in Abb. 17 aufgeführt.

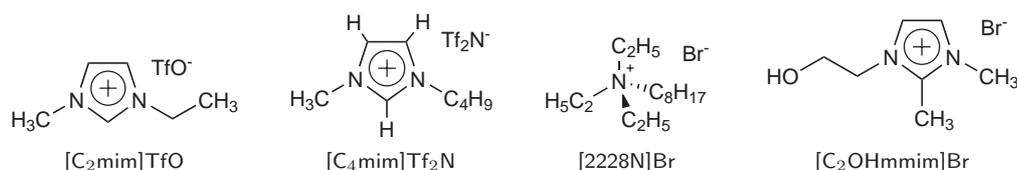


Abbildung 17: Beispiele zur Nomenklatur ionischer Flüssigkeiten.

In den folgenden Abschnitten wird die in Abb. 18 gezeigte Nummerierung der Positionen des Imidazoliumkations angewendet.

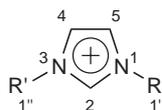


Abbildung 18: Nummerierungsschema für Dialkylimidazoliumkationen.

## 1.6. Synthese ionischer Flüssigkeiten

Grundsätzlich bietet sich die direkte Synthese einer IL aus einer Vorstufe wie einem tertiären Amin oder einem Imidazol und einem Alkylierungsmittel als atomökonomische Reaktion an. Mit Alkylhalogeniden [14] (Abb. 19) und Alkyltriflaten [88] (Abb. 20) gelingt dies in hervorragenden Ausbeuten.

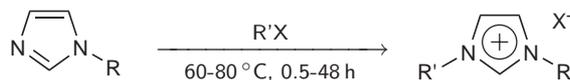


Abbildung 19: Quaternisierung von Alkylimidazolen mit Alkylhalogeniden [14].

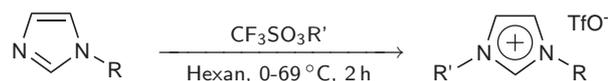


Abbildung 20: Quaternisierung von Alkylimidazolen mit Alkyltriflaten [88].

Der direkte Zugang ist jedoch für die Mehrzahl an Anionen nicht möglich, da keine geeigneten Alkylierungsmittel verfügbar sind oder diese nur schwer zugänglich sind. Daher wird häufig zunächst das Kation durch Alkylierung der Vorstufe mit einem kostengünstigen Alkylhalogenid aufgebaut und die Zielverbindung durch Austausch des Anions dargestellt.

Die Synthese wasserunlöslicher Salze gestaltet sich verhältnismäßig einfach, da hier meist eine wässrige Lösung des Halogenids mit der freien Säure oder einem Salz des gewünschten Anions gerührt werden kann, wobei sich eine zweite Phase der neuen IL ausbildet. Diese kann direkt durch Phasenseparation abgetrennt, in der Kälte auskristallisiert oder mit einem wasserunlöslichen organischen Lösemittel extrahiert werden. Dieses Verfahren wird beispielsweise für Bis(trifluormethansulfon)amid-Salze angewendet [42] (Abb. 21).

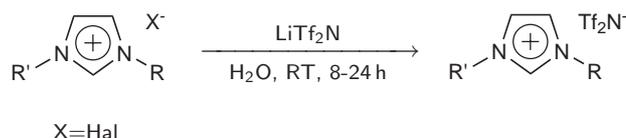


Abbildung 21: Darstellung von Bis(trifluormethansulfon)amid-Salzen durch Anionenmetathese [42].

Wasserlösliche Salze werden im Allgemeinen derart dargestellt, dass im Verlauf der Reaktion ein anorganisches, wasserunlösliches Salz ausgefällt wird. So können Halogenide durch Umsetzung mit Silbersalzen unter Ausfällung von Silberhalogeniden umgewandelt werden [49, 89]. Hierbei besteht jedoch die Gefahr der Kontamination der IL mit Spuren von Silbersalzen, welche Nebenreaktionen mit gelösten Stoffen bewirken können. Eine geeignetere Methode ist das Ausfällen anorganischer Salze aus organischen Lösemitteln wie Aceton, Dichlormethan oder Octanol [90, 91] (Abb. 22). Ein oft notwendiges Waschen mit geringen Mengen Wasser zur Entfernung von Spuren des ursprünglichen Anions wirkt bei dieser Methode jedoch begrenzend auf die Ausbeute [47].

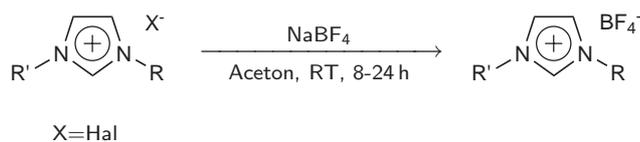


Abbildung 22: Darstellung von Tetrafluoroborat-Salzen durch Anionenmetathese in Aceton [91].

Eine weitere Möglichkeit stellt die Herstellung (durch Ionenaustauscherharze oder Umkristallisation) in ein Hydroxidsalzes dar [92], welches durch Neutralisation mit der freien Säure des gewünschten Anions die Zielverbindung liefert (Abb. 23). Dieses Verfahren setzt jedoch ausreichende Stabilität des Kations gegen die stark basischen Bedingungen während des Anionenaustausches voraus.

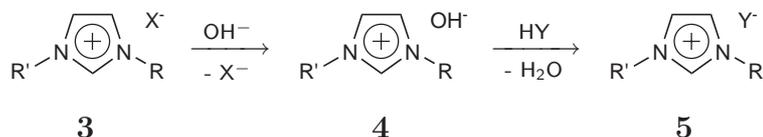


Abbildung 23: Anionenmetathese von Imidazoliumsalzen durch Überführung in das Hydroxid und anschließende Neutralisation.

## 1.7. Synthese substituierter Imidazole

Imidazolium-ILs werden, wie oben gezeigt, zumeist ausgehend von kommerziell erhältlichem *N*-Methylimidazol dargestellt, sofern Methyl als einer der beiden Stickstoffsubstituenten toleriert werden kann. Sollen andere Substituenten zum Einsatz kommen, muss vor der Synthese der ionischen Flüssigkeit ein geeignetes, substituiertes Imidazol vorliegen.

Neben der Nutzung einiger kommerziell erhältlicher Verbindungen wie 1,2-Dimethylimidazol und 1-Phenylimidazol (Abb. 24) kann Imidazol oder ein in 2-, 4- und/oder 5-Position substituiertes Imidazol *N*-alkyliert werden. Es existiert eine Vielzahl von Vorschriften zur Alkylierung von Imidazol in der Literatur, wobei oft Alkylhalogenide als Alkylierungsmittel zum Einsatz kommen [93, 94].

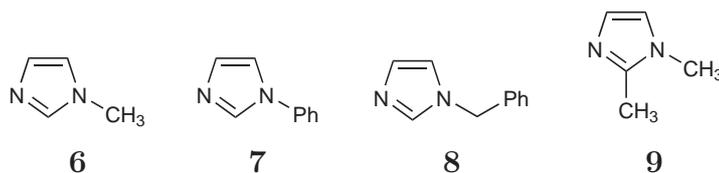
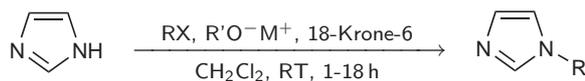


Abbildung 24: Beispiele kommerziell erhältlicher *N*-Alkylimidazole.

Eine schonende Methode stellt die Reaktion in Dichlormethan unter Phasentransferbedingungen mit Alkoholatbasen dar [93] (Abb. 25). Das zu alkylierende Imidazol wird in Lösung vorgelegt und durch die Base in das entsprechende Imidazolsalz überführt, welches in der organischen Phase nicht löslich ist. Durch den verwendeten Kronenether wird es jedoch in ausreichender Konzentration in die organische Phase überführt, um alkyliert zu werden. Die Abtrennung von Edukten, Kronenether und Nebenprodukten – vor allem überalkylierte Spezies – kann durch Vakuumdestillation erfolgen.



10

Abbildung 25: Alkylierung von Imidazol unter Phasentransferbedingungen [93].

Die Synthese geeignet substituierter Imidazole für die Alkylierung nach obigem Verfahren kann in einer Dreikomponentenreaktion aus einem 1,3-Diketon, einem Amin und einem Aldehyd erfolgen [95] (Abb. 26), wobei das Diketon die 4- und 5-Substitution, das Amin die *N*-Substitution und der Aldehyd die 2-Substitution festlegt. Es bietet sich an, ein symmetrisches Diketon zu verwenden, da in diesem Fall nur ein Regioisomer des Produktes existiert.

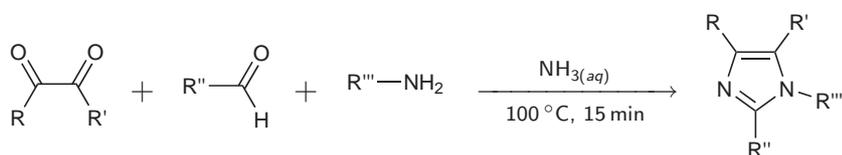
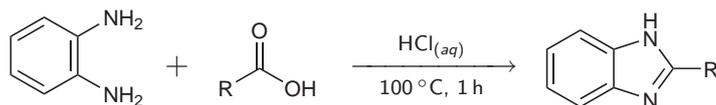


Abbildung 26: Synthese substituierter Imidazole aus Diketon-, Aldehyd- und Aminkomponenten [95].

Benzimidazole können dagegen durch Kondensation von Phenylendiamin mit Carbonsäuren dargestellt werden [96], wobei die Alkylkette der Carbonsäure die Substitution in der 2-Position festlegt (Abb. 27).



11

Abbildung 27: Synthese von 2-substituierten Benzimidazolen aus Phenylendiamin [96].

Es lässt sich erkennen, dass die hohe Variabilität der Imidazol-Struktureinheit ionischen Flüssigkeiten einen immensen kombinatorischen Gestaltungsraum eröffnet, der eine Abstimmung der Eigenschaften des Lösemittels ermöglicht.

## 1.8. Chirale ionische Flüssigkeiten

In jüngerer Vergangenheit wurden verstärkt chirale ionische Flüssigkeiten dargestellt und untersucht. Diese können dabei im Kation, im Anion oder in beiden Chiralität aufweisen.

Etliche chirale ILs sind – meist basierend auf chiralen Naturstoffen, vor allem Alkaloiden – dargestellt worden [97, 98]. Es wurde auch eine Reihe von chiralen hydroxyfunktionalisierten Imidazoliumsalzen dargestellt (vgl. Teil III, Abschnitt 1.9). Obwohl viele Publikationen in diesem Bereich eher explorativen Untersuchungen entsprangen, wird jedoch allgemein von chiralen ILs erhofft, als Lösemittel eingesetzt einen Chiralitätstransfer auf die Übergangszustände chemischer Reaktionen zu bewirken und somit enantioselektive Katalysen mit achiralen oder racemischen Katalysatoren zu ermöglichen. Dieser Ansatz wurde bereits vielfach – mit mäßigem Erfolg – in chiralen molekularen Solventien bearbeitet [54]. Die Wiederholung derartiger Experimente in ionischen Flüssigkeiten ist jedoch zu rechtfertigen, da diese durch ihren ionischen Aufbau wesentlich stärkere Wechselwirkungen mit geladenen Übergangszuständen zeigen können, als dies für ungeladene Lösemittel der Fall wäre.

LEITNER stellte die bisher eindrucksvollste Anwendung dieses Konzepts vor. Die Chiralitätsinformation des ionisch flüssigen Lösemittels **12** ist im Anion (Abb. 28) enthalten, welches aus (*S*)-(-)-Äpfelsäure und Borsäure dargestellt wurde [99].

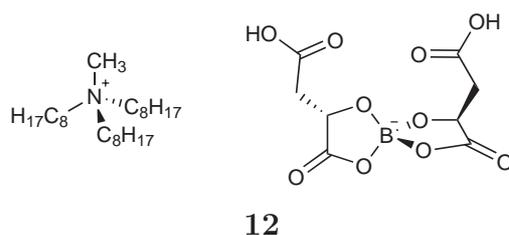


Abbildung 28: Anionenchirale ionische Flüssigkeit nach LEITNER [99].

In dieser IL konnten aufgrund der Aggregation des IL-Anions mit dem Übergangszustand stereoselektive Aza-BAYLIS-HILLMAN-Reaktionen unter Nutzung achiraler Phosphine durchgeführt werden (Abb. 29). Dabei wurde die mit 84%ee bisher höchste Enantioselektivität für eine rein durch das Reaktionsmedium dirigierte enantioselektive Reaktion gefunden.

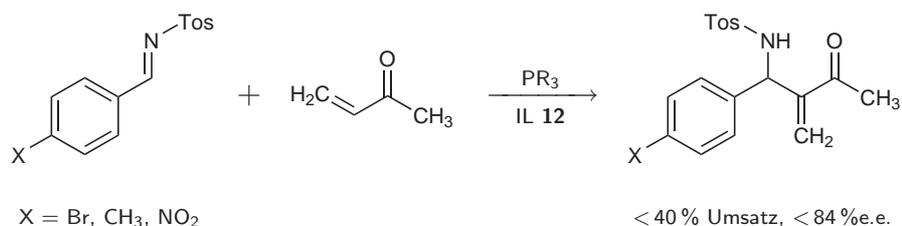


Abbildung 29: Aza-BAYLIS-HILLMAN-Reaktion in einer chiralen ionischer Flüssigkeit [99] (R = Ph, *o*-Tolyl).

## 1.9. Hydroxyfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten

Eine interessante Klasse von funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten stellen die hydroxyfunktionalisierten ILs dar. Die einfachste Möglichkeit der Synthese solcher Verbindungen ist die Nutzung von hydroxyfunktionalisierten Alkylierungsmitteln in der Quaternisierungsreaktion. Obwohl in vielen Fällen  $\omega$ -Hydroxy-ILs (Abb. 30) beschrieben wurden [84, 100], können in analoger Weise auch nicht-terminal hydroxyfunktionalisierte ILs dargestellt werden.

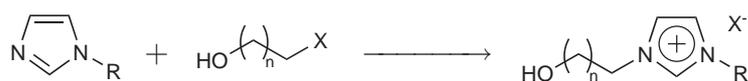


Abbildung 30: Darstellung von  $\omega$ -Hydroxy-ILs mit  $\omega$ -Haloalkoholen.

Es sind jedoch nur wenige Hydroxyhaloalkane gut verfügbar, wozu in Reihenfolge ansteigender Kosten 2-Chlorethanol (Ethylenchlorhydrin), 2-Bromethanol (Ethylenbromhydrin), 2-Iodethanol und 3-Brompropanol zählen. Prinzipiell können  $\omega$ -Hydroxyalkylierungsmittel aus der Spaltung (makro-)cyclischer Ether mit Halogenwasserstoffsäuren [101] (Abb. 31) oder der Desymmetrierung von  $\alpha,\omega$ -Diolen [102] (Abb. 32) gewonnen werden. Alkylierungsmittel mit sekundärer Hydroxyfunktionalität können beispielsweise aus entsprechenden Diolen gewonnen werden.

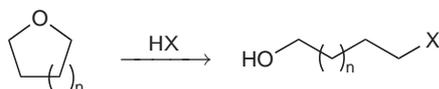


Abbildung 31: Darstellung von  $\omega$ -Haloalkoholen durch Etherspaltung [101].



Abbildung 32: Darstellung von  $\omega$ -Haloalkoholen durch die Desymmetrierung von  $\alpha,\omega$ -Diolen [102].

Nicht-terminal hydroxyfunktionalisierte ILs sind weiterhin durch nucleophile Öffnung von terminalen Epoxiden zugänglich. Dabei wird ein Imidazolderivat als Nucleophil verwendet. Diesen Ansatz zeichnet aus, dass etliche Epoxide wie z.B. Ethenoxid, Propenoxid oder Styroloxid sehr günstige Ausgangsmaterialien sind und weiterhin Epoxide durch Racematspaltung oder asymmetrische Epoxidierung gut in enantiomerenreiner Form zugänglich sind [103–106]. Folglich sind chirale hydroxyfunktionalisierte ILs auf diesem Wege leicht darstellbar.

GLAS und THIEL gelang die Synthese von (*R*)-1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol **13** aus Imidazol **10** und (*R*)-Styroloxid **14** unter Mikrowellenbestrahlung [107] (Abb. 33). Durch Alkylierung mit Methyljodid **15** wurde das entsprechende Imidazoliumsalz erhalten. Durch Einsatz enantiomerenreinen Epoxids konnten die Autoren das Epoxidöffnungsprodukt sowie das methylierte Salz optisch rein erhalten. Die Synthese der Zwischenstufe 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol **13** gelang zuvor bereits KOTSUKI, jedoch unter Verwendung sehr hoher Drücke [108, 109].

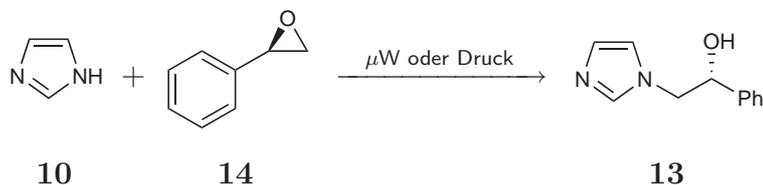


Abbildung 33: Darstellung von (*R*)-1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol **13**.

Langkettige aliphatische Epoxide können in ähnlicher Weise unter lösemittelfreien Bedingungen mit Imidazol geöffnet und anschließend zu Imidazoliumsalzen alkyliert werden [46] (Abb. 34 und Abb. 35).

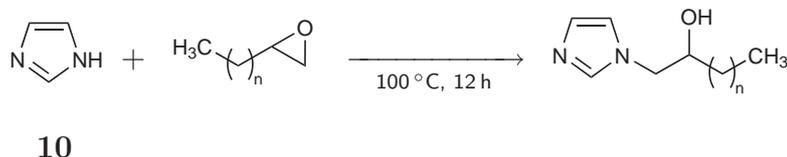


Abbildung 34: Öffnung von aliphatischen terminalen Epoxiden mit Imidazol **10**.

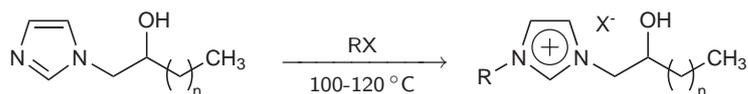
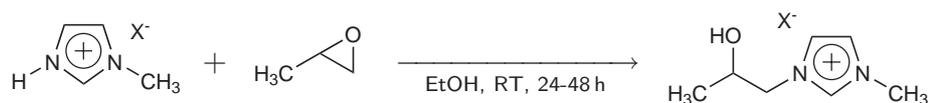


Abbildung 35: Darstellung von  $\beta$ -Hydroxyimidazoliumsalzen aus hydroxyfunktionalisierten Imidazolen.

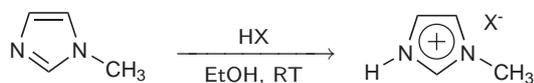
Die Reaktion von Imidazol mit Propenoxid **16** demonstrierte HOLBREY unter Nutzung protonierter Imidazoliumsalze zur direkten Synthese der quaternisierten Imidazoliumverbindungen [110] (Abb. 36).



**16**

Abbildung 36: Darstellung von  $\beta$ -Hydroxy-ILs aus Propenoxid **16** und *N*-Methylimidazoliumsalzen.

Durch Protonierung von Imidazol mit verschiedenen Säuren kann so eine Reihe von ILs dargestellt werden (Abb. 37). Da kein Anionenmetatheseschritt nötig ist, können sehr gute Ausbeuten erhalten werden.



**6**

Abbildung 37: Darstellung von *N*-Methylimidazoliumsalzen durch Säure-Base-Reaktion.

## 2. Reaktivität ionischer Flüssigkeiten

Wenngleich zunächst nach „inerten“ ILs als reine Lösemittel mit neuen physikalischen Eigenschaften geforscht wurde, wurde bald erkannt, dass vor allem auf Imidazoliumkationen basierende ILs eine Reihe von Nebenreaktionen eingehen können [20, 21]. Ferner zeigte sich, dass durch die Einführung funktioneller Gruppen oder Einheiten in die IL interessante chemische Reaktivitäten erreichen werden können [31, 32].

### 2.1. Stabilität und Reaktivität unfunktionalisierter Imidazoliumsalze

Die leichte Deprotonierbarkeit von Imidazoliumsalzen zu isolierbaren *N*-heterozyklischen Carbenen (Abb. 38) wurde bereits 1991 durch ARDUENGO demonstriert [111, 112].

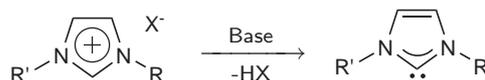


Abbildung 38: Deprotonierung von Imidazoliumkationen zu Carbenen.

Seitdem sind *N*-heterozyklische Carbene intensiv untersucht worden [113]. Inzwischen wurden auch die 4- und 5-Positionen des Imidazoliumringes als carbenogene Positionen identifiziert, welche jedoch nur unter erzwungenen Verhältnissen, in denen die deutlich reaktivere 2-Position nicht zur Verfügung steht, reagieren. CRABTREE konnte anhand von Iridiumkomplexen pyridylsubstituierter Imidazoliumkationen zeigen, dass sich Carbenkomplexe mit der 5-Position bilden können [114, 115] (Abb. 39).

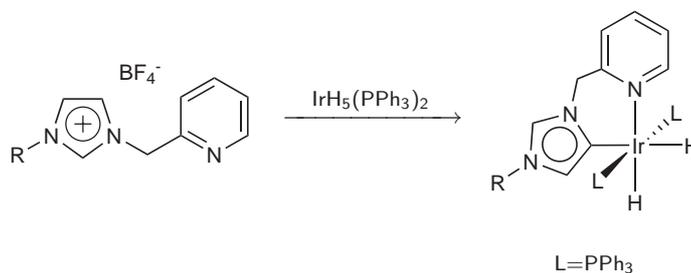


Abbildung 39: Beispiel für die carbenogene Natur der 4- und 5-Position von Imidazoliumkationen.

Als Folge ihrer C-H-Acidität weisen viele imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten in reiner Form Inkompatibilitäten mit starken Basen auf [20]. Anstatt als inertes Lösemittel zu fungieren, tritt Deprotonierung ein, welche ein reaktives Carben liefert. Die von ARDUENGO und anderen vorgestellten, luftstabilen Carbene [116, 117] weisen typischerweise andere Substituenten an den Stickstoffatomen auf, als für Imidazolium-ILs üblich sind. Dementsprechend ist die Stabilität [118] der von gängigen ionischen Flüssigkeiten abgeleiteten Carbene als deutlich geringer anzunehmen. Aufgrund der geringen sterischen Hinderung durch die meist unverzweigten Alkylketten ionischer Flüssigkeiten sind die gebildeten Carbene nucleophil.

Neben der Dimerisierung können aus ILs gebildete Carbene somit als Nucleophil agieren, wodurch in der 2-Position substituierte IL-Derivate entstehen. AGGARWAL konnte zeigen [119], dass unter basischen Bedingungen, wie sie für die BAYLIS-HILLMAN-Reaktion genutzt werden, derartige Nebenreaktionen auftreten können (Abb. 40).

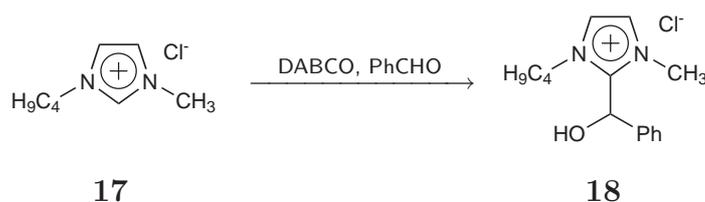


Abbildung 40: Reaktion zwischen Imidazoliumkation und Benzaldehyd [119] unter basischen Bedingungen.

Die Stabilität von Imidazoliumkationen gegenüber starken Reduktionsmitteln und Oxidationsmitteln ist ebenfalls begrenzt. So ist sowohl elektrochemische Reduktion als auch chemische Reduktion mit Kaliummetall (Abb. 41) von 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid **19** zu dem entsprechenden Carben **20** möglich [120]. Das aus elektrochemischen Untersuchungen [72] bestimmbare Redoxfenster kann zur Beurteilung der Kompatibilität mit Reduktions- oder Oxidationsmitteln dienen.

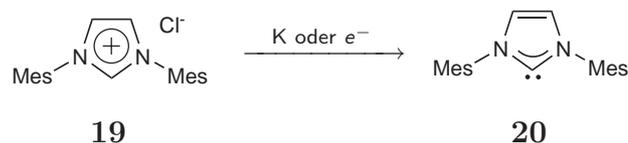


Abbildung 41: Chemische oder elektrochemische Reduktion eines Imidazoliumsalzes zum korrespondierenden Carben.

Angesichts der unerwünschten Nebenreaktionen wurden in der 2-Position substituierte ionische Flüssigkeiten synthetisiert, um die Bildung von Carbenen zu vermeiden. Gemäß obiger Betrachtungen ist jedoch anzunehmen, dass nur für 2,4,5-substituierte Imidazoliumkationen die Carbenbildung am Imidazoliumring völlig ausgeschlossen ist [114, 115]. Ferner wurde berichtet, dass auch eine Methylgruppe in der 2-Position eines Imidazoliumkations nennenswerte C-H-Acidität aufweist. Einerseits konnte H/D-Austausch an dieser Gruppe beobachtet werden (s. folgenden Abschnitt) andererseits auch Deprotonierung und anschließenden Alkylierung (Abb. 42) beobachtet werden [5].

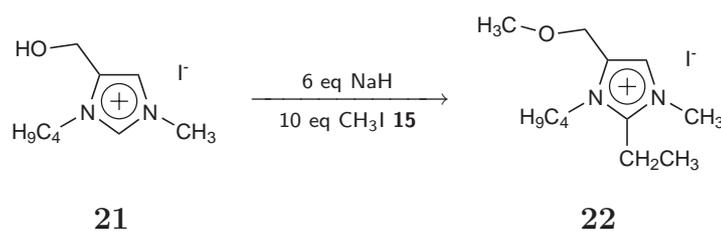


Abbildung 42: Alkylierung einer Methylgruppe in der 2-Position eines Imidazoliumsalzes.

## 2.2. H/D-Austausch an Imidazoliumkationen

Die Acidität des Imidazoliumringes äußert sich neben der Bildung *N*-heterocyclischer Carbene auch in der Bereitwilligkeit dieser Kationen, H/D-Isotopenaustausch am aromatischen Ring einzugehen [121, 122]. Im Rahmen der Quantifizierung der C-H-Acidität von Imidazoliumsalzen wurden für die 2-Position einiger Verbindungen  $\text{pK}_s$ -Werte bestimmt, welche die signifikante C-H Acidität (Abb. 43) bestätigen [123–125]. Von AMYES und DIVER wurden durch Analyse der H/D-Austauschraten an der 2-Position in  $\text{D}_2\text{O}$   $\text{pK}_s$ -Werte im Bereich von 23–24 für Imidazoliumkationen und im Bereich von 21 für Benzimidazoliumkationen gefunden.

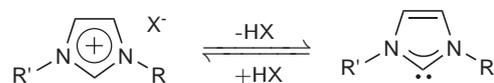
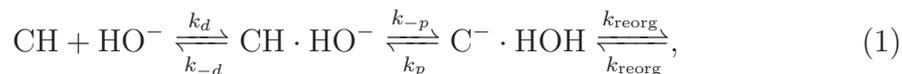


Abbildung 43: Säure-/Basengleichgewicht zwischen Imidazoliumsalzen und Imidazol-2-ylidenen.

Der zeitlich Verlauf des H/D-Austausch wies bei diesen Untersuchungen im Bereich von 60 bis 80 % Deuterierung eine Kinetik erster Ordnung auf. Nach EIGEN gilt für die Protonen- bzw. Deuteronenübertragung zwischen Lösemittel (im Beispiel  $\text{H}_2\text{O}$ ) und gelösten Substanzen ein Mechanismus [126] der Form



wobei das erste Gleichgewicht von links die Begegnung von Base und C-H-acidem Zentrum darstellt. Das zweite Gleichgewicht beschreibt die Protonenübertragung zwischen Base und Substrat und das dritte die Reorganisation des Lösemittels und somit das Verlassen der Reaktionsumgebung. Umgekehrt stellt jedoch das dritte Gleichgewicht auch den Eintritt des Lösemittels in die Reaktionsumgebung der Kohlenstoffbase dar. Stellt die Reorganisation den langsamsten der Schritte dar, so wird wie für obige H/D-Austauschreaktion eine Kinetik erster Ordnung beobachtet.

Der Austausch in der 2-Position wurde in einer Reihe protischer, deuterierter Lösemittel [3] beobachtet. Unter Zusatz von Base [4–6] oder Lewis-Säuren [25] konnte H/D-Austausch in allen Ringpositionen für eine Reihe von Imidazoliumsalzen, darunter Halogenide, Tetrafluoroborate und Dicyanamide, beobachtet werden. In Gegenwart von Iridium(0)-Nanoclustern und D<sub>2</sub>-Gas konnte über den Austausch am Ring hinausgehend auch Austausch in einer Seitenkettenposition von [C<sub>4</sub>mim]-Kationen gefunden werden [127] (Abb. 44).

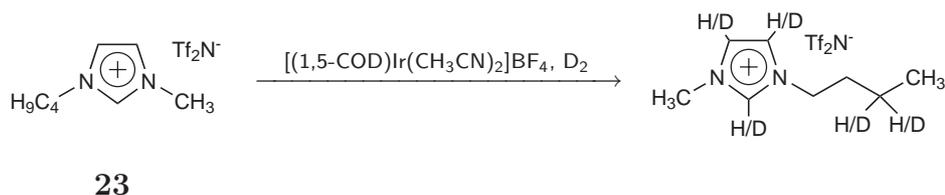


Abbildung 44: Katalytischer Isotopenaustausch an [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N **23** durch Iridium-Nanocluster.

Die bisherigen Berichte sind jedoch zu einem gewissen Grade widersprüchlich in der Hinsicht, welche Positionen unter gegebenen Bedingungen Isotopenaustausch zeigen. DYMEK konnte [C<sub>2</sub>mim]-d<sub>1</sub>Cl **24** durch einfaches Rühren von [C<sub>2</sub>mim]Cl **25** in D<sub>2</sub>O und anschließendes Entfernen des Lösemittels darstellen (Abb. 45). Zur Synthese von [C<sub>2</sub>mim]-d<sub>3</sub>Cl **26** wurde Kaliumcarbonat zugesetzt [4] (Abb. 46).

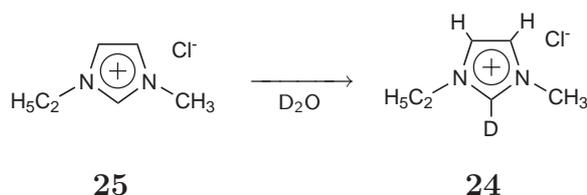
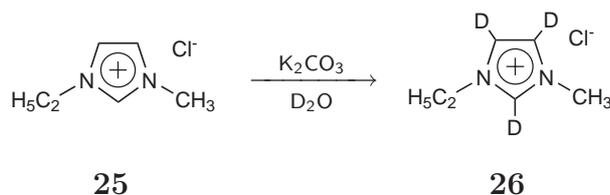


Abbildung 45: Synthese von [C<sub>2</sub>mim]-d<sub>1</sub>Cl **24** nach DYMEK [4].


 Abbildung 46: Synthese von  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{-d}_3\text{Cl}$  **26** nach DYMEK [4].

Dagegen berichtete SEDDON, dass  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  **25** in  $\text{D}_2\text{O}$  ohne Zusatz von Base in allen Positionen austauscht [6]. LIN konnte für die homologe Reihe  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$  **27** bis  $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Br}$  **28** in  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{CD}_3\text{OD}$  nur Austausch in der 2-Position feststellen, wobei die Austauschraten mit größer werdendem Kation zurückgingen [3] (Abb. 47). Für  $\text{BF}_4^-$ - und  $\text{PF}_6^-$ -Salze wurde kein Austausch beobachtet (Abb. 48). Der Zusatz von Base führte zum Austausch in allen drei Ringpositionen (Abb. 49).

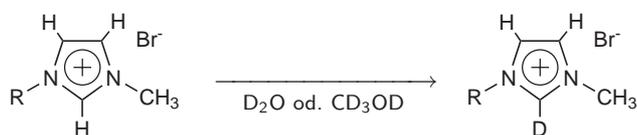


Abbildung 47: Deuterierung der 2-Position ionischer Flüssigkeiten nach LIN [3].

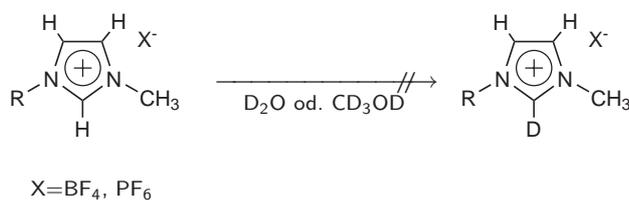

 Abbildung 48: Abwesenheit eines H/D-Austausches in reinen  $\text{BF}_4^-$ - und  $\text{PF}_6^-$ -Salzen nach LIN [3] und HANDY [5].


Abbildung 49: Vollständige Ringdeuterierung in deuterierten Lösemitteln durch Basenzusatz nach LIN [3].

Damit in Einklang fand HANDY keinen Austausch für  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** in  $\text{D}_2\text{O}$  (Abb. 48), wogegen  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{N}(\text{CN})_2$  **30** in der 2-Position austauschte, was der basischen Reaktion des Anions zugeschrieben wurde [5].

Darüber hinaus konnte HANDY beobachten, dass 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumchlorid **31** unter basischen Bedingungen auch H/D-Austausch an der 2-Methylgruppe zeigt [5] (Abb. 50). Dagegen wurde auch bei Zusatz von starker Base kein Austausch in 4- und 5-Position gefunden.

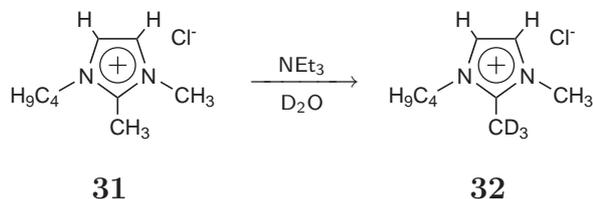


Abbildung 50: H/D-Austausch an der 2-Methylgruppe des Imidazoliumsalzes **31** nach HANDY [5].

Bisher wurden nur wenige Anwendungen dieser Austauschreaktion im Rahmen der Synthese deuterierter ionischer Flüssigkeiten publiziert. Einzig DYMEK und HARDACRE publizierten experimentelle Details zu ihren Synthesen. DYMEK konnte wie oben beschrieben  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{-}d_1\text{Cl}$  **24** und  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{-}d_3\text{Cl}$  **26** darstellen [4] (Abb. 45 und Abb. 46).

HARDACRE konnte *N*-Methylimidazol- $d_3$  **33** durch Alkylierung von Imidazol **10** mit Methanol- $d_4$  unter Rutheniumkatalyse erreichen. Durch Zusatz von Palladium auf Aktivkohle zu einer Lösung der Verbindung in  $\text{D}_2\text{O}$  konnte Perdeuterierung erreicht werden (Abb. 51). Durch anschließende Alkylierung mit Methylchlorid- $d_3$  **34** oder Ethyliodid- $d_5$  **35** wurden die entsprechenden perdeuterierten Salze erhalten [7, 128].

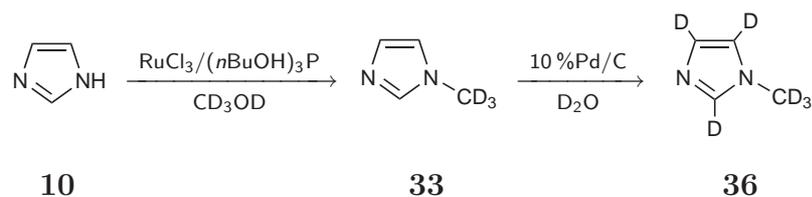


Abbildung 51: Synthese von *N*-Methylimidazol- $d_6$  **36** nach HARDACRE [7].

### 2.3. Acidität und Deprotonierung hydroxyfunktionalisierter ILs

Durch die Einführung von funktionalisierten Seitenketten wird die Reaktivität einer ionischen Flüssigkeit prinzipiell erhöht. Für hydroxyfunktionalisierte ILs tritt neben der C-H-Acidität des Imidazoliumringes eine im Vergleich höhere OH-Acidität auf, wodurch diese sowohl als Carben- als auch Oxoliganden fungieren

können. Von ARNOLDS wurden derartige Oxocarbenkomplexe durch Deprotonierung aus Imidazoliumsalzen dargestellt [129–131] (Abb. 52).

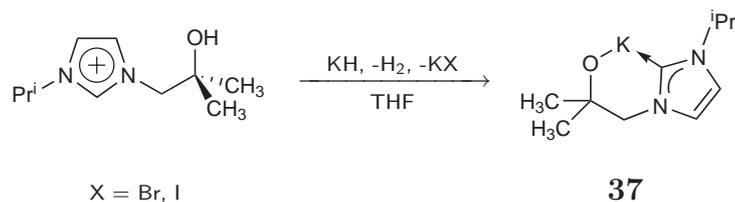


Abbildung 52: Hydroxyfunktionalisierte Imidazoliumsalze als Oxocarbenliganden [130].

In diesem Rahmen wurde auch die Existenz des freien Zwitterions **38** (Abb. 53) postuliert [129].

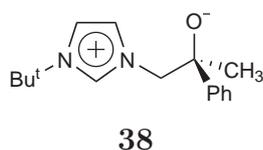


Abbildung 53: Postuliertes Zwitterion einer hydroxyfunktionalisierten IL nach ARNOLD [129].

Zur Charakterisierung der Substanz wurde jedoch nur die Kristallstruktur des „Hydrochlorids“, also des Imidazoliumsalzes angeführt. Eine weitere zwitterionische Struktur **39** wurde vorgestellt und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert [130]. Im Protonenspektrum konnte kein Signal einer Hydroxygruppe gefunden werden und das Signal der 2-Position war stark verbreitert. Darauf basierend wurde eine über das C-2-Proton verbrückte Struktur (Abb. 54) vorgeschlagen. Für keine der beiden Substanzen wurde bisher ein endgültiger Strukturbeweis angeführt. Somit befinden sich die Untersuchungen zur Existenz und Stabilität dieser Art von Zwitterionen noch in einem frühen Stadium.

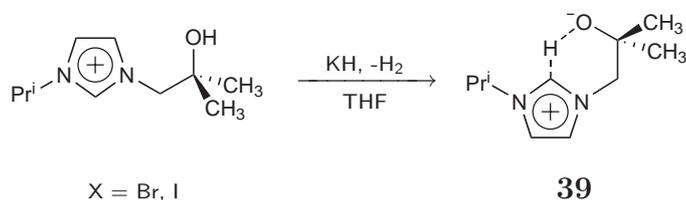


Abbildung 54: Postulierte Struktur des Deprotonierungsproduktes von **40** [130].

## 2.4. Reaktivität verwandter heterozyklischer Systeme

Von hydroxyethylfunktionalisierten Imidazo[5,1-b]benzothiazoliumsalzen und 3*H*-Indoliumsalzen ist die Reaktivität gegenüber Basen dagegen gut bekannt. Eine Reaktion setzt bereits mit schwächeren Basen ein und es tritt kein isolierbares Zwitterion auf.

Wird eine wässrige Lösung des 3*H*-Indoliumsalzes **41**, welches durch Alkylierung von 2,3,3-Trimethylindolenin mit 2-Iodethanol **42** erhalten wird, mit Natriumcarbonat behandelt, bildet sich nahezu instantan und quantitativ ein ungeladenes Zyklisierungsprodukt der Struktur *rac*-**43** (Abb. 55), welches durch Extraktion mit einem organischen Lösemittel isoliert werden kann [1]. Das Bromidsalz reagiert in gleicher Weise [2].

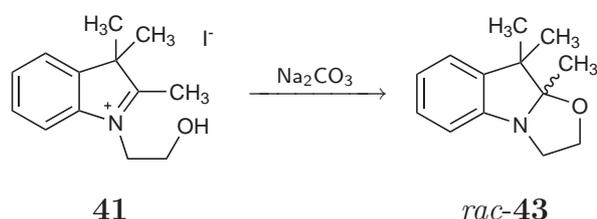


Abbildung 55: Zyklisierung des 3*H*-Indoliumsalzes **41** durch Basenzugabe.

Die Verbindung *rac*-**43** wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert, und zeigte charakteristische Veränderungen der Protonensignale der CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppe gegenüber dem Edukt sowie Abwesenheit eines OH-Protonensignals.

Eine Lösung der Verbindung **44** in Pyridin-*d*<sub>5</sub> zeigt in analoger Weise Zyklisierung (Abb. 56), wie anhand der Signalformen des Protonenspektrums belegt wurde [132]. Die Substanz wurde jedoch nicht isoliert oder näher charakterisiert.

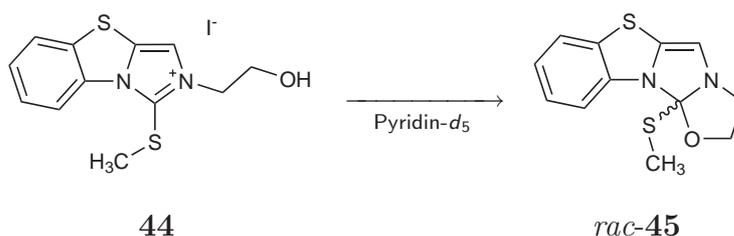


Abbildung 56: Zyklisierung der Verbindung **44** in Pyridin.

## 2.5. Ladungsschaltbarkeit ionischer Flüssigkeiten

Die Reaktivität von Imidazoliumsalzen kann in geeigneten Fällen genutzt werden, die Ladung der Verbindungen zu „schalten“. Dies kann eine Reihe von An-

wendungen ermöglichen, wie beispielsweise einen molekularen Schalter oder eine gegenüber dem Salz vereinfachte Reinigung der ungeladenen Spezies. Im Kontext ionischer Flüssigkeiten ergibt sich ferner die interessante Möglichkeit, ein zwischen polarer (ionischer) und unpolarer Form schaltbares Lösemittel darzustellen.

Das momentan einzige Beispiel eines schaltbaren ionischen flüssigen Lösemittelsystems stellt ein aus DBU (1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en) und 1-Hexanol gebildetes System dar. Grundlage der Reaktion bildet eine Säure-Base-Reaktion, welche beim Durchspülen der Mischung mit Kohlendioxid (Abb. 57) auftritt und zu einem ionisch flüssigen Salz führt [133, 134]. Die Rückumwandlung erfolgt durch Spülen mit Stickstoff, wodurch  $\text{CO}_2$  verdrängt wird. Es steht somit ein polaritätsschaltbares Lösemittelsystem zur Verfügung, welches zwischen zu Chloroform und Dimethylformamid ähnlichen Polaritäten geschaltet werden kann.

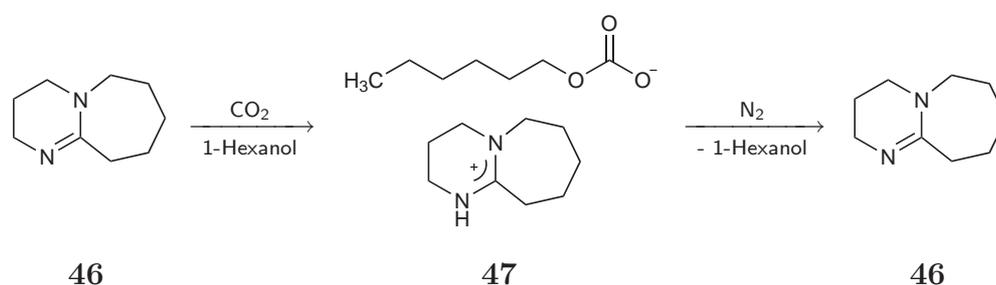


Abbildung 57: Schaltbare ionische Flüssigkeit auf Basis von DBU **46**.

### 3. Moderne NMR-Spektroskopie

Seit ihren Anfängen in den 1940er-Jahren hat die NMR-Spektroskopie eine rasante Entwicklung erfahren [135, 136]. Neben den zuerst entwickelten eindimensionalen<sup>3</sup> Experimenten steht heute eine breite Auswahl moderner Experimente unter Verwendungen zweier und mehrerer Dimensionen sowie komplexer Pulsfolgen zur Verfügung [137–139].

Dadurch ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, Strukturinformationen über das untersuchte System zu erhalten. So können Informationen zur Atomkonnektivität, räumlichen Anordnung, chemischem Austausch sowie zu physikalischen Phänomenen wie Diffusion und Phasenverhalten gewonnen werden [138].

#### 3.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Es soll in diesem und den folgenden Abschnitten aufgrund der Verfügbarkeit hervorragender Publikationen [139, 140] und Monographien [137, 138] nur eine kompakte Einführung in die im Rahmen der Arbeit relevanten Aspekte der NMR-Spektroskopie gegeben werden.

##### 3.1.1. Vektormodell

Im Folgenden wird auf das Vektormodell der NMR-Spektroskopie zurückgegriffen, in dem die durch die Kernspins der Atome eines Ensembles hervorgerufenen magnetischen Momente vektoriell dargestellt werden. Der Konvention folgend wird ein rechtshändiges Koordinatensystem verwendet, bei dem die vertikal gezeichnete  $z$ -Achse mit der Richtung des Magnetfeldvektors  $\vec{B}_0$  und (idealerweise) mit der Längsachse des Probenröhrchens zusammenfällt. Für eine zweckmäßigere Beschreibung wird das magnetische Gesamtmoment  $\vec{M}$  verwendet, welches nach

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2)$$

als Summe der einzelnen magnetischen Momente  $\vec{\mu}_i$  der Kernspins des Probenensembles erhalten wird. Dies bietet den Vorteil, ein gesamtes Ensemble mit einem Vektor zu beschreiben; ferner ist eine bessere Veranschaulichung möglich, da viele Effekte der Quantenmechanik verschwinden. So ist im externen  $B_0$ -Feld des NMR-Magneten der Quantenmechanik folgend für Spin-1/2-Kerne wie  $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$  keine

---

<sup>3</sup>Die Daten eines „eindimensionalen“ NMR-Spektrums liegen in den zwei Dimensionen der chemischen Verschiebung und der Intensität vor. Der verwendete Sprachgebrauch hat sich jedoch im Bereich der NMR-Spektroskopie seit Jahren durchgesetzt.

parallele Ausrichtung der einzelnen Spins zum Feldvektor  $\vec{B}_0$  möglich. Die Spins präzedieren daher mit der LAMORfrequenz

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (3)$$

um die  $z$ -Achse, wobei  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis ist. Da keine Phasenkorrelation besteht, sind die transversalen Koordinaten der Spins statistisch verteilt. In der Summierung folgt für  $\vec{M}$  eine Herausmittlung der Transversalkomponenten.  $\vec{M}$  verhält sich also klassisch und richtet sich vollständig parallel zu  $\vec{B}_0$  aus (Abb. 58).

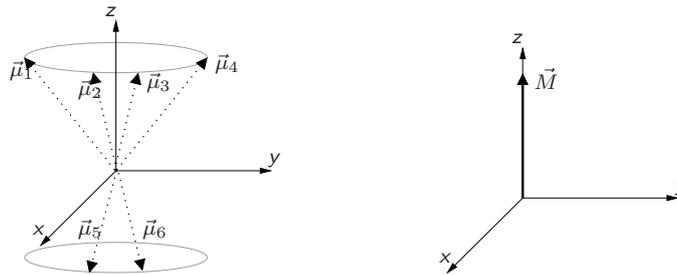


Abbildung 58: Einzelne magnetische Momente eines Spinensembles in einem externen Magnetfeld (links) und das Gesamtmoment (rechts).

Weiterhin wird vereinfachend ein mit der LAMORfrequenz  $\nu_L$  des betreffenden Kerns rotierendes Koordinatensystem mit gestrichelten Achsen  $x'$ ,  $y'$  und  $z'=z$  verwendet, da in diesem Transversalkomponenten (in Abwesenheit von Kopplungen und Inhomogenitäten) stillstehen. Dies kann am Beispiel eines  $90^\circ$ -Pulses entlang der  $x$ -Achse verdeutlicht werden (Abb. 59). Der zunächst parallel zur  $z$ -Achse liegende  $\vec{M}$ -Vektor wird durch den Puls in die  $x, y$ -Ebene gekippt, da der Puls eine Gleichverteilung der beiden Spinzustände (im Spin-1/2-Fall) bewirkt und so die Longitudinalkomponente der Magnetisierung verschwindet. Weiterhin wird eine Phasenkohärenz aufgebaut, so dass sich die Transversalkomponenten der Einzelspins addieren.  $\vec{M}$  präzediert in Folge dessen um die  $z$ -Achse. Im mitrotierenden Koordinatensystem steht  $\vec{M}$  jedoch still.

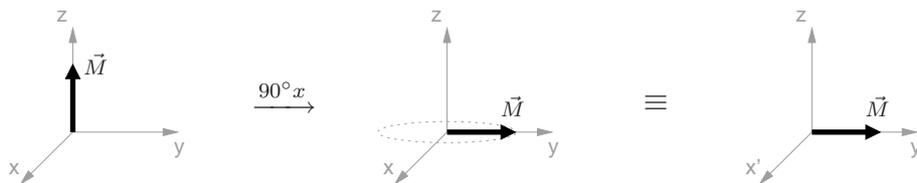


Abbildung 59: Auswirkungen eines  $90^\circ$ -Pulses auf die Gesamtmagnetisierung.

### 3.1.2. Relaxation, $T_1$ und $T_2$ -Zeiten

Aufgrund der geringen Energiedifferenzen zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand tritt in der NMR-Spektroskopie spontane Emission nicht in nennenswertem Maße auf. Das Spinsystem kehrt durch stimulierte Emission dennoch nach einem Hochfrequenzpuls wieder in den Ausgangszustand zurück, in dem die Magnetisierung entlang der  $z$ -Achse liegt. Der Wiederaufbau der Längsmagnetisierung kann durch die longitudinale Relaxationszeit oder  $T_1$ -Zeit bezeichnet werden, welche die Zeitkonstante der Relaxation darstellt. Die damit nicht notwendigerweise identische Zeitkonstante des Abbaus der in der  $x,y$ -Ebene liegenden Quermagnetisierung wird als  $T_2^*$ -Zeit oder transversale Relaxationszeit bezeichnet. Auf mikroskopischer Ebene kann die longitudinale Relaxation als Energieabgabe an die Umgebung des Kerns („Gitter“) betrachtet werden, welche über magnetische Wechselfelder, die bei der Bewegung der Kerne entstehen, bewirkt wird. Dementsprechend wird dieser Relaxationsweg als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Durch die Änderung der Besetzungszahlen der beiden möglichen Spineinstellungen kehrt das System in den durch die BOLTZMANN-Verteilung vorgegebenen Zustand zurück. Dies kann anhand der BLOCHschen-Gleichungen als

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (4)$$

geschrieben werden, wobei  $M_0$  die Gleichgewichtsmagnetisierung entlang der  $z$ -Achse,  $M_z$  die  $z$ -Komponente von  $\vec{M}$ ,  $t$  die Zeit seit dem Puls und  $T_1$  die Zeitkonstante dieser Relaxation darstellt. Somit gilt für die  $z$ -Magnetisierung

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}). \quad (5)$$

Eine einfache Möglichkeit, die  $T_1$ -Konstante zu bestimmen, stellt das *inversion recovery*-Experiment (Abb. 60) dar. Hierbei wird durch einen  $180^\circ$ -Puls die Gesamtmagnetisierung in Richtung  $-z$ -Achse gedreht. Aus diesem Zustand tritt Relaxation ein, welche die ursprüngliche  $+z$ -Magnetisierung wiederherstellt, allerdings ohne dass intermediär eine Quermagnetisierung auftritt. Nach dem  $180^\circ$ -Puls und einer Wartezeit wird daher die Magnetisierung mit einem  $90^\circ$ -Puls in die  $x,y$ -Ebene gedreht und kann detektiert werden. Bei einer Wartezeit von Null wird ein gegenüber dem normalen  $90^\circ$ -Puls-Spektrum invertiertes Spektrum erhalten. Durch Auftragung der jeweiligen Signalamplituden gegen verschiedene Wartezeiten kann  $T_1$  anhand Gl. (5) bestimmt werden. Für die Bestimmung von Kohlenstoff- $T_1$ -Werten wird eine *power gated* Protonenkopplung verwendet (Abb. 61).

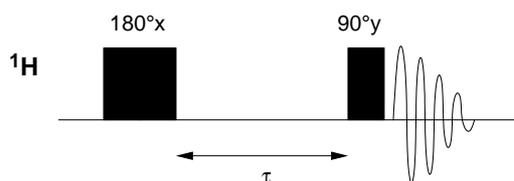


Abbildung 60: *Inversion recovery* Pulssequenz (dargestellt für Protonen) zur Bestimmung von  $T_1$  ( $\tau$ : Evolutionszeit).

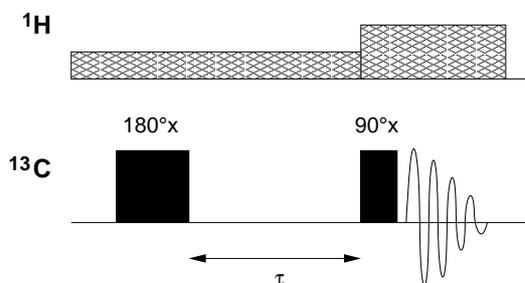


Abbildung 61: *Power gated inversion recovery* Pulssequenz zur Bestimmung von  $T_1$  von  $^{13}\text{C}$  ( $\tau$ : Evolutionszeit).

Die transversale Relaxation wird durch Restinhomogenitäten des externen Magnetfeldes beeinflusst. Werden diese soweit verringert, dass sie vernachlässigt werden können, kann die eigentliche Relaxationszeit  $T_2$  des Systems durch *spin echo*-Experimente bestimmt werden. Die transversale Relaxation ist ein entropiegesteuerter Prozess, bei dem sich die Energie des Spinensembles nicht ändert, jedoch die durch den Puls erzeugte Phasenbeziehung der Spins zueinander verloren geht. Die Magnetisierung wird somit in der  $x,y$ -Ebene aufgefächert, bis in  $\vec{M}$  keine Transversalkomponente mehr verbleibt.

Da keine Quermagnetisierung mehr vorliegen kann, wenn die Magnetisierung wieder vollständig in  $+z$ -Richtung aufgebaut ist, kann die transversale Relaxationszeit nie länger als die longitudinale sein. Für kleine, schnell in Lösung taumelnde Moleküle sind  $T_1$  und  $T_2$  meist gleich, während bei großen, langsam taumelnden Molekülen, die transversale Relaxation schneller als die longitudinale sein kann. Die Bestimmung von  $T_2$  kann mit einem *spin echo*-Experiment erfolgen (Teil III, Abschnitt 3.1.3).

Relaxationszeiten sind in mehrerlei Hinsicht für die NMR-Spektroskopie von Bedeutung. Zum einen können aus ihnen Informationen über die Umgebung eines Kerns erhalten werden – so sind die  $T_1$ - und  $T_2$ -Konstanten, nicht die chemische Verschiebung, die bildgebenden Parameter in medizinischen Anwendungen der Kernrenonanztomographie [141]. Ferner können aus Relaxationszeiten Strukturinformationen gewonnen werden [142]. Im vorliegenden Kontext wesentlicher

sind jedoch die Auswirkungen auf die Durchführbarkeit spektroskopischer Experimente. Die Dauer der Relaxation, vor allem der longitudinalen, begrenzt die Länge eines NMR-Experiments durch den Verlust an Signalintensität. Besonders die in ihrer Pulsfolge vergleichsweise langen Diffusionsexperimente sind durch diesen Wert gebunden (Teil III, Abschnitt 3.3). Andererseits ermöglichen sehr unterschiedliche Relaxationszeiten in einem Substanzgemisch die Unterdrückung einzelner Spezies (Teil III, Abschnitt 3.4).

### 3.1.3. Spin echo-Experimente

*Spin echo*-Experimente sind wesentlich nicht nur zur Bestimmung von  $T_2$ , sondern bilden auch die Grundlage der unten diskutierten Diffusionsspektroskopie. Eine *spin echo*-Pulssequenz ist in Abb. 62 gezeigt. Ihre Auswirkungen auf die Gesamtmagnetisierung sollen anhand von Abb. 63 beschrieben werden.

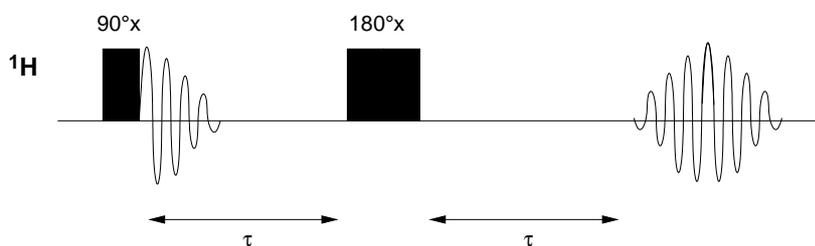


Abbildung 62: Beispiel einer *spin echo*-Pulssequenz ( $\tau$ : Evolutionszeit).

Die ursprüngliche  $z$ -Magnetisierung wird durch einen  $90^\circ$ -Puls in die  $x,y$ -Ebene gekippt. Dort präzediert  $\vec{M}$  mit der Larmorfrequenz, so dass  $\vec{M}$  prinzipiell im  $x',y',z'$ -Koordinatensystem stationär wäre. Aufgrund von Restinhomogenitäten des  $B_0$ -Feldes sowie der lokalen Magnetfelder benachbarter Kerne desselben und anderer Moleküle, erfahren jedoch die einzelnen Spins ein leicht unterschiedliches Feld und präzedieren mit leicht höheren oder niedrigeren Frequenzen. Somit sind diese Spins nicht mehr stationär im rotierenden Koordinatensystem und die Phasenkorrelation nach dem  $90^\circ$ -Puls geht verloren. Betrachtet man nach einer Zeit  $\tau$  zwei beliebige Spins, so bilden diese unterschiedliche Winkel  $\phi_1$  und  $\phi_2$  mit der positiven  $y'$ -Achse. Wird nun ein  $180^\circ$ -Puls in der Transversalebene gesendet, werden diese Spins in der  $x',y'$ -Ebene gespiegelt. Da ihre Präzessionsfrequenzen jedoch nicht geändert werden, laufen die Spins nun wieder aufeinander zu und kommen nach einer zweiten Zeit  $\tau$  wieder in Phase. Am Empfänger entsteht dann ein „echo“ des FID. Dieses ist jedoch aufgrund der Relaxation abgeschwächt, da durch Spin-Spin-Relaxation die Phasenbeziehungen der einzelnen Spins verloren gehen.

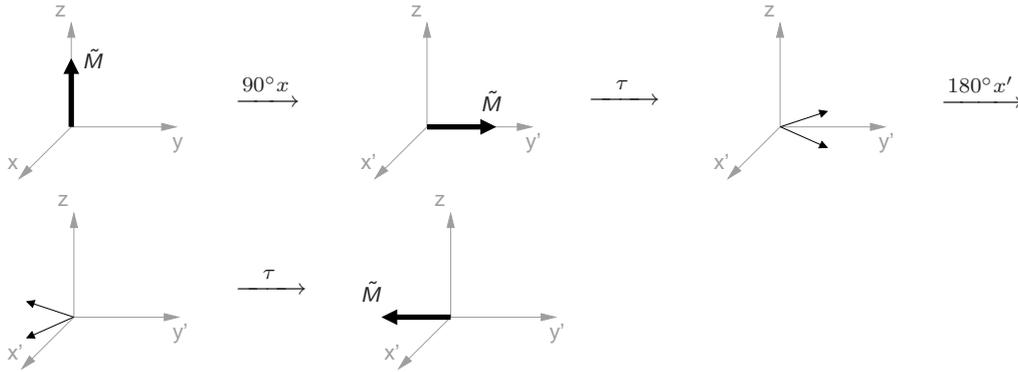


Abbildung 63: Die Auswirkungen der *spin echo*-Pulssequenz im Vektorbild. ( $\tau$ : Evolutionszeit).

Durch Verlängerung der *spin echo*-Pulsfolge um weitere  $180^\circ$ -Pulse können weitere Echos erzeugt werden. Aus der Auftragung der Maxima aufeinanderfolgender *spin echoes* kann dann die  $T_2$ -Konstante ermittelt werden [138].

### 3.2. Gradientenselektierte Experimente

Eine jüngere Technik in der NMR-Spektroskopie ist die Verwendung von Feldgradienten, welche eine Vielzahl neuer oder verbesserter Experimente ermöglichen. Dem konstanten Feld des Kryomagneten wird eine gepulste Komponente hinzugefügt, die in den meisten Fällen eine lineare Rampe entlang der  $z$ -Achse darstellt. Somit wird das effektive Feld  $\vec{B}'_0$  ortsabhängig:

$$\vec{B}'_0(z) = \vec{B}_0 + zG_z\vec{E}_z \quad (6)$$

wobei  $z$  die  $z$ -Koordinate,  $G_z$  die Gradientenstärke und  $\vec{E}_z$  der Einheitsvektor in  $z$ -Richtung darstellen.

Das Gradientenfeld wird von zusätzlichen Spulen im Probenkopf sowie einem Gradientenverstärker erzeugt. Die technische Fortentwicklung der vergangenen Jahre hat immer stärkere und linearere Gradienten hervorgebracht, welche mittlerweile den Bereich von mehreren hundert Gauss pro Zentimeter erreichen können.

Die Nutzung von Feldgradienten in der Korrelationsspektroskopie als Ersatz für komplexe Phasenzyklen [138] soll hier nicht beschrieben werden, sondern die Anwendung in der Diffusionsspektroskopie im folgenden Abschnitt erläutert werden.

### 3.3. Diffusions-NMR-Spektroskopie

Wie zuvor angeführt, ermöglichen es Feldgradienten, eine Ortsauflösung in die NMR-Spektroskopie einzubringen. Wird dies nicht wie bei Korrelationsexperimenten zur Signalselektion genutzt, sondern zur Positionsmarkierung, können physikalische Transportphänomene untersucht werden. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um (Eigen-)Diffusion [143, 144].

Die für die Diffusion zentrale STOKES-EINSTEIN-Gleichung verknüpft den Diffusionskoeffizienten  $D$  mit der Viskosität  $\eta$  der Lösung und dem solvodynamischen Radius  $R$  sphärischer diffundierender Teilchen [143–145]. Es gilt

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (7)$$

mit der BOLTZMANN-Konstante  $k_B$  und der thermodynamischen Temperatur  $T$ . Das Funktionsprinzip von NMR-Diffusionsexperimenten [143, 144] soll hier am Beispiel einer der ersten Pulsfolgen veranschaulicht werden. Modernere Experimente nutzen das selbe Prinzip, enthalten jedoch Verfeinerungen zur Unterdrückung von Artefaktsignalen.

Das grundlegende *spin echo*-Experiment wurde bereits in Teil III, Abschnitt 3.1.1 eingeführt. Wird nun jedoch in die Evolutionsphasen und vor der Detektion je ein Feldgradient gleicher Stärke eingefügt [146] (Abb. 64), so erfahren äquivalente Spins von Molekülen an unterschiedlichen  $z$ -Positionen der Probe ein unterschiedliches Feld und weisen somit verschiedene Präzessionsfrequenzen auf.

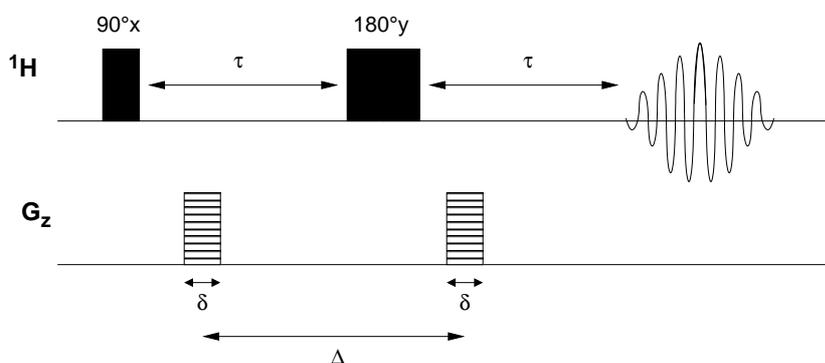


Abbildung 64: Die *pulsed gradient spin echo* (PGSE) Sequenz ( $G_z$ : Gradientenkanal,  $\tau$ : Evolutionszeit,  $\Delta$ : Diffusionszeit,  $\delta$ : Gradientenpulslänge).

Wären die Moleküle ortsfest, so würde sich das Ergebnis eines solchen *spin echo*-Experiments nicht von einem gewöhnlichen unterscheiden, da der dem  $180^\circ$ -Puls folgende Gradient die Wirkung des ersten genau aufheben würde. Wenn – wie in flüssiger Phase – jedoch Diffusion wirksam ist, erfahren die Moleküle aufgrund

ihrer während der Diffusionszeit  $\Delta$  geänderten Position durch die beiden Gradientenpulse unterschiedliche Felder. Eine vollständige Refokussierung der Spins tritt infolge der verschiedenen Präzessionswinkel für die beiden Drehrichtungen nicht ein; die gemessenen Signale sind gegenüber dem fokussierten Echo abgeschwächt. Wird nun die Diffusionszeit  $\Delta$  erhöht, so werden sich alle Moleküle aufgrund konstanter Diffusionsgeschwindigkeit noch weiter bewegen und das Spektrum wird stärker abgeschwächt (Abb. 65).

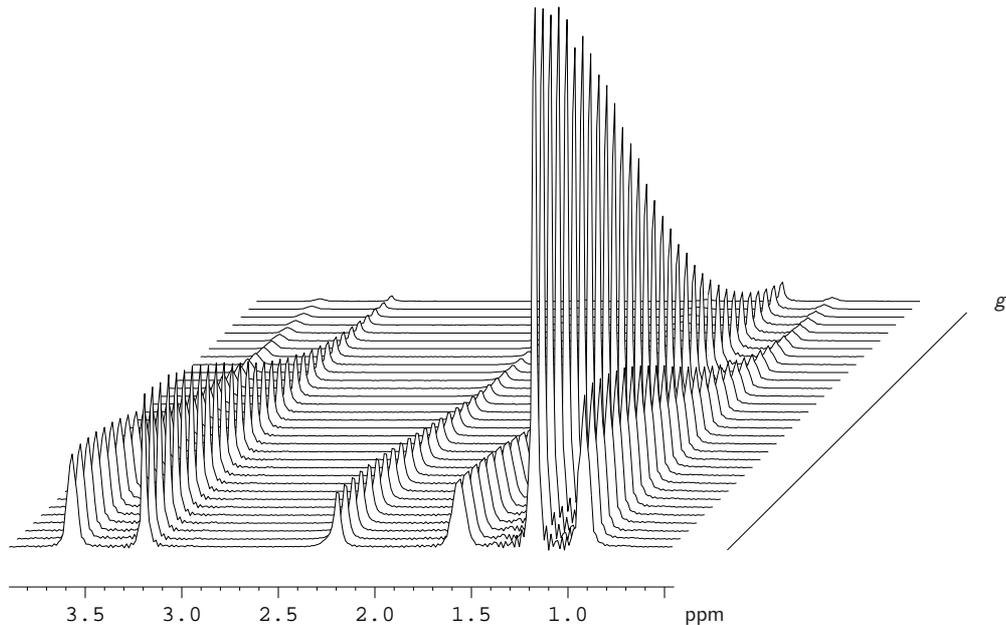


Abbildung 65: Im Rahmen eines Diffusionsexperiments aufgenommene  $^1\text{H}$ -Spektren unter Verwendung verschiedener Gradientenstärken ( $g$ : Gradientenstärke).

Aus der Aufnahme einer Reihe von Experimenten mit verschiedenen Diffusionszeiten kann für jedes Signal des Spektrums eine Abschwächungskurve erhalten werden. Aus dieser kann bei Kenntnis des absoluten Feldgradienten durch inverse LAPLACE-Transformation oder Anpassen der Gleichung

$$I = I_0 \exp\left\{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)\right\} \quad (8)$$

an die Datenpunkte der Diffusionskoeffizient ermittelt werden [144]. Hierbei ist  $I$  die Intensität (Amplitude oder Integral) eines Signals im Spektrum,  $I_0$  die Intensität für  $\Delta=0$  ms und  $g$  die Gradientenstärke. Genauso kann bei konstanter Diffusionszeit  $\Delta$  eine Reihe von Gradienten  $G_z$  verwendet werden, welche wiederum durch Variation der Gradientenstärke  $g$  oder der Pulsdauer  $\delta$  erhalten werden kann.

In bipolaren Varianten der *spin echo* Sequenz kommen Kombinationen aus  $+z$ -Gradient,  $180^\circ$ -Puls und  $-z$ -Gradient zur Anwendungen, wodurch stärkere Gradienten realisiert werden können. In diesem Fall gilt bei einer Zeit  $\tau_g$  zwischen den beiden Gradienten eines Paares die Gleichung

$$I = I_0 \exp\left\{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3 - \tau_g/2)\right\}. \quad (9)$$

Eine wesentliche experimentelle Anforderung an Diffusionsexperimente ist der Ausschluss anderer Transportphänomene als Diffusion. Daher ist zunächst eine Probenrotation nicht sinnvoll, da Verwirbelungen der Probe zu erwarten sind, die eine  $z$ -Komponente besitzen können. Ferner ist eine absolute Positionsstabilität bezüglich der  $z$ -Koordinate bei Rotation auf dem Druckluftstrom nicht realisierbar.

Weiterhin ist es wichtig, Temperaturgradienten innerhalb der Probe zu vermeiden, da andernfalls Konvektionsströme auftreten. Diese stellen gerichtete Transportvorgänge und verhindern damit die Ermittlung präziser Diffusionskoeffizienten. Gerade bei der Anwendung starker Feldgradienten, wie dies mit modernen Spektrometern möglich ist, besteht die Gefahr einer (potentiell inhomogenen) Proben erwärmung, welche Temperaturgradienten bewirken kann. Geeignete Wartezeiten zwischen den einzelnen Durchläufen und eine Temperaturkontrolle sind daher sehr wichtig.

In der Praxis ist heute die *pulsed gradient spin echo* Sequenz weniger gebräuchlich. Es wird meist mit fortschrittlicheren Sequenzen wie der *stimulated echo* [147] (STE) oder der *longitudinal EDDY current delay* Sequenz [148] (LED) gearbeitet (Abb. 66, Abb. 67).

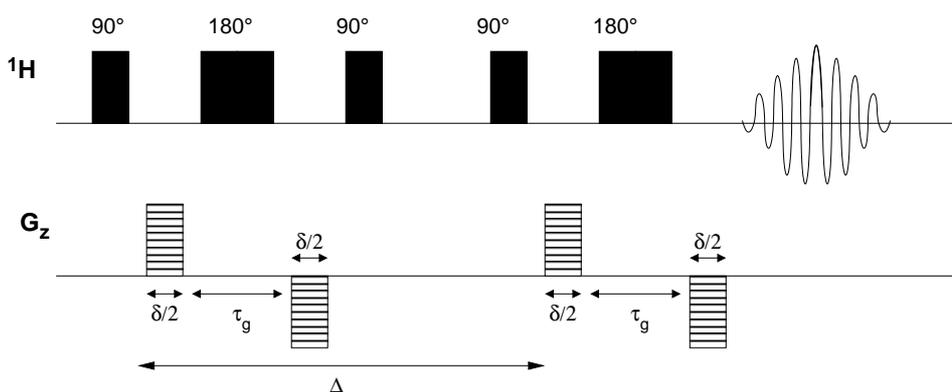


Abbildung 66: Die *bipolar gradient stimulated echo* Pulssequenz [147] ( $G_z$ : Gradientenkanal,  $\tau_g$ : Abstand innerhalb bipolarer Gradienten,  $\Delta$ : Diffusionszeit,  $\delta$ : Gradientenpulslänge).

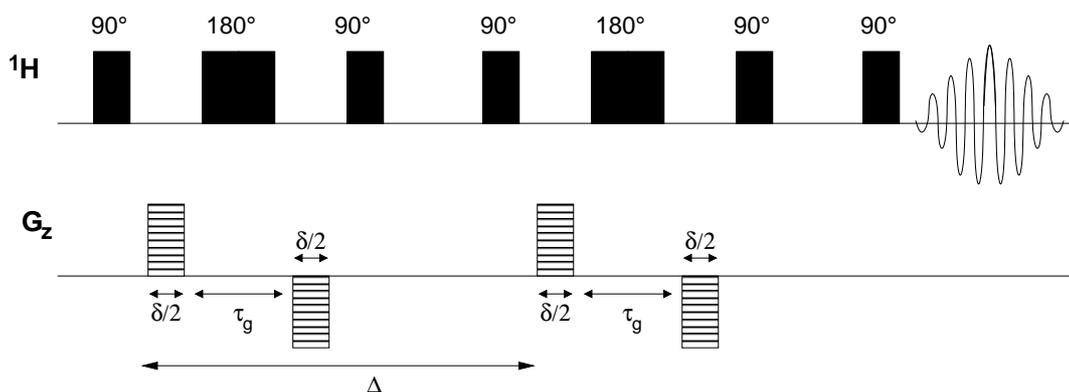


Abbildung 67: Die *bipolar gradient longitudinal EDDY current delay* Pulssequenz [149] ( $G_z$ : Gradientenkanal,  $\tau_g$ : Abstand innerhalb bipolarer Gradienten,  $\Delta$ : Diffusionszeit,  $\delta$ : Gradientenpulslänge).

Zur Durchführung von Diffusionsexperimenten ist neben der Kenntnis der genauen  $90^\circ$  und  $180^\circ$ -Pulse ein ausreichend großer Feldgradient notwendig, um vollständige Abschwächung der Signale bei Diffusionszeiten zu erhalten, die unterhalb der Relaxationszeit liegen. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, verfälscht der Beitrag der Relaxation zur Abschwächung des Spektrums die Ergebnisse. Die maximal verwendbare Diffusionszeit stellt somit zusammen mit der Reproduzierbarkeit und Linearität der Gradienten die experimentelle Limitation dar. Die Untersuchung hochviskoser Proben – mit dementsprechend kleinen Diffusionskonstanten und hohen notwendigen Diffusionszeiten – stellt daher die größte Herausforderung dar. Eine moderne Variante der Diffusionsspektroskopie stellen die als DOSY bezeichneten Experimente dar [143]. Dabei werden nicht die Abschwächungskurven einzelner Signale manuell ausgewertet, sondern alle Punkte (oder schmale Integrale – *bins*) der Spektren einer inversen LAPLACE-Transformation unterworfen. Es wird dabei eine zweidimensionale Darstellung erhalten (Abb. 68), in der die horizontale Achse die chemische Verschiebung und die vertikale den Diffusionskoeffizienten (zumeist in logarithmischer Auftragung) bezeichnet. Die Signale einer Verbindung finden sich also auf einer Höhe im Spektrum. Substanzen mit unterschiedlichem Diffusionskoeffizienten sind an einer anderen Position auf der vertikalen Achse zu finden. Somit kann die Diffusionsspektroskopie helfen, in komplexen Substanzgemischen eine Zuordnung der Signale zu individuellen Spezies zu finden. Weisen mehrere Spezies Signale bei derselben oder einer zueinander sehr ähnlichen chemischen Verschiebung auf, gerät diese Methode jedoch an ihre Grenzen. Hier kann bei ungefährender Kenntnis der Diffusionskonstanten der beteiligten Spezies eine Dekonvolution der Abschwächungskurve versucht werden. In Gemischen stark unterschiedlicher Konzentrationen ist jedoch zumeist von einer Verdeckung der Signale

der in geringer Menge enthaltenen Komponenten durch die Mehrheitskomponenten zu erwarten.

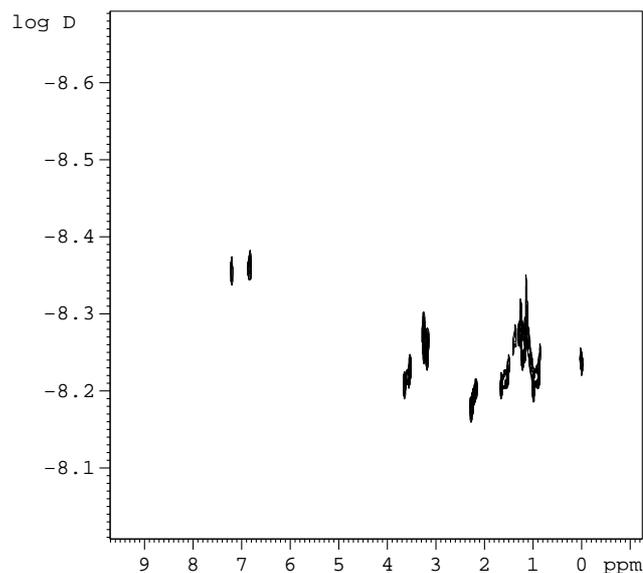


Abbildung 68: Pseudo-2D-DOSY-Spektrum eines Substanzgemisches in  $\text{CDCl}_3$ .

### 3.4. Lösemittelunterdrückung

Wie in Teil III, Abschnitt 3.6 beschrieben, sind aufgrund des begrenzten Dynamikumfangs eines NMR-Spektrometers Lösemittelsignale im Allgemeinen unerwünscht. Können diese nicht durch Verwendung isotoopenmarkierter Lösemittel vermieden werden, bieten sich Möglichkeiten der spektroskopischen Unterdrückung der Signale [150].

Im einfachsten Fall eines Lösemittels mit nur einem Signal wie Wasser, Acetonitril oder Chloroform kann durch die Anwendung eines selektiven Pulses, welcher nicht den gesamten spektralen Bereich, sondern nur ein wenige Hertz schmales Fenster überstreicht, das Lösemittelsignal gesättigt werden [137, 150]. Durch die intensive Anregung vor dem eigentlichen Messpuls (*presaturation*) sind die Übergangszahlen für Emission und Absorption zum Zeitpunkt der Messung gleich, so dass keine Nettoemission stattfindet und das Lösemittelsignal im Spektrum nicht auftritt. Eine weitere Möglichkeit ist die Dephasierung des Lösemittelsignals mit Hilfe von selektiven Pulsen (WATERGATE-Pulsfolge [151]). Die Anwendung der beiden Verfahren auf eine in  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  gelöste Probe ist in Abb. 69 gezeigt.

Es ist prinzipiell möglich, mehrere Signale in einem Spektrum durch selektive Pulse zu unterdrücken, allerdings ist dafür ein Vorbereitungsanfang nötig, welcher den

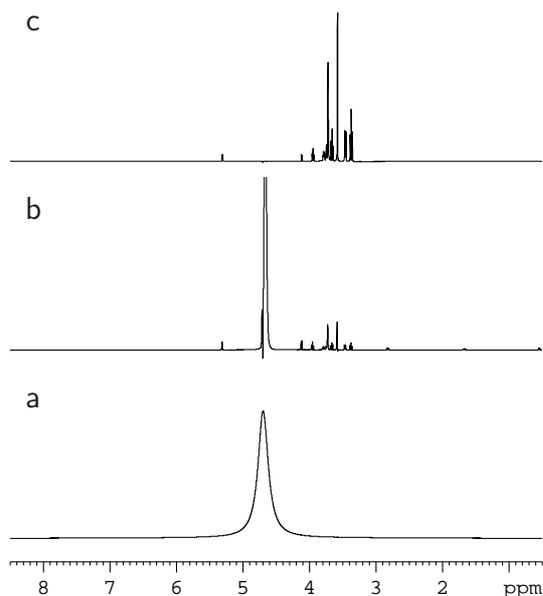


Abbildung 69:  $^1\text{H}$ -Spektren einer 2 mM Saccharose-Lösung in  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  1:9. a) reguläres Spektrum; b) *presaturation*-Experiment; c) WATERGATE-Experiment.

Einsatz in der Routineanwendung verhindert. Somit ist es in der Praxis nicht leicht möglich, die Signale komplexer Lösemittel durch *presaturation* zu unterdrücken. Eine weitere Möglichkeit der Unterscheidung zwischen Lösemittel und gelösten Stoffen ist in geeigneten Systemen anhand der  $T_1$ -Konstanten möglich. Sind alle Signale des Lösemittels mit einer sehr geringen  $T_1$ -Zeit behaftet, genügt einfach das Einfügen einer Wartezeit zwischen  $90^\circ$ -Puls und Akquisition, um das Lösemittel bereits stark zu unterdrücken [152, 153]. Mit zunehmender Zahl an Signalen wird es jedoch unwahrscheinlicher, dass alle eine deutlich geringere  $T_1$ -Konstante aufweisen als sämtliche Signale der gelösten Verbindungen.

Weiterhin können Lösemittelsignale durch Diffusionseditierung des Spektrums unterdrückt werden. Im oft gegebenen Fall, dass der Diffusionskoeffizient des Lösemittels im Vergleich zu dem der gelösten Stoffe groß ist, kann dieser Parameter zur Unterscheidung genutzt werden. Da, wie in Teil III, Abschnitt 3.3 beschrieben, schnelle Diffusion zu starker Abschwächung der Signale einer Spezies im *gradient spin echo*-Experiment führt, kann mit geeigneten Pulssequenzen eine gute Unterdrückung der Lösemittelsignale erreicht werden, wobei die Zahl der Signale nicht von Relevanz ist [154, 155].

### 3.5. Referenzierung

Die in der NMR-Spektroskopie gebräuchlichste Frequenzskala ist die chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) gegenüber einer Referenzsubstanz. Die IUPAC definiert für einige Kerne gültige Verschiebungsstandards, wovon der gebräuchlichste Tetramethylsilan (TMS) ist, und für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^2\text{D}$  (TMS- $d_{12}$ ) gültig ist. Die Referenzsubstanzen werden möglichst als inerte Substanzen gewählt und in der Routineanalytik dem Lösemittel in geringer Konzentration zugesetzt. Die präzise Definition der chemischen Verschiebung [156] des Standards sieht zumeist eine Verdünnung von 1% in Chloroform- $d$  vor, bei Verwendung anderer Lösemittel oder Konzentrationen wird somit prinzipiell eine Korrektur [157] für die unterschiedliche magnetische Suszeptibilität des Mediums nötig.

In zunehmendem Maße werden die Restsignale deuterierter Lösemittel zur Referenzierung in der Routinespektroskopie eingesetzt, wobei deren Verschiebung gegenüber dem eigentlichen Standard nur einmalig bestimmt wird. Es ist hier zu bedenken, dass die Resonanzfrequenzen des Lösemittels bei hoher Konzentration gelöster Substanzen nicht konstant sein müssen.

Neben dem direkten Zusatz einer Referenz zur Probenlösung besteht auch die Möglichkeit, einen externen Verschiebungsstandard zu nutzen. Hierbei müsste präziserweise eine Korrektur für die unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten zwischen Standardlösung und Probenlösung durchgeführt werden,<sup>4</sup> was in der Praxis jedoch häufig vernachlässigt wird. Der externe Standard kann entweder in Form einer verschlossenen Kapillare während der Messung zugegen sein oder als Substitutionsstandard verwendet werden. In letzterem Fall werden abwechselnd Standard und Probe in das Spektrometer eingeführt, wobei auf präzise Temperierung geachtet werden sollte, um nicht weitere Fehler einzubringen.

### 3.6. Experimentelle Aspekte der NMR-Spektroskopie

Die experimentellen Details von NMR-Experimenten spielen in der Literatur oft eine gegenüber den gewonnenen Daten untergeordnete Rolle. Da die Etablierung der NMR-Spektroskopie in ionischen Flüssigkeiten eine zentrale Problemstellung der vorliegenden Arbeit darstellt, soll an dieser Stelle detailliert auf einige experimentelle Aspekte eingegangen werden.

---

<sup>4</sup>Auch bei Einsatz desselben Lösemittels ist ein Effekt durch unterschiedliche gelöste Substanzen und unterschiedliche Konzentrationen zu erwarten.

### 3.6.1. Probenkopfabstimmung

Den Kern eines NMR-Spektrometers stellen neben dem Magneten der Probenkopf und die Hochfrequenzeinheiten dar. Während letztere die notwendigen Hochfrequenzpulse erzeugen und emittierte Signale verstärken und digitalisieren, stellt der Probenkopf die die Schnittstelle zur Probensubstanz dar. Die Abstimmung des Probenkopfschwingkreises in Abhängigkeit von der eingeführten Probe ist vor jedem Experiment nötig.<sup>5</sup> Dabei müssen das *tuning*, also die Abstimmung der Resonanzfrequenz auf die zu nutzende Frequenz und das *matching*, also die Impedanzanpassung des Schwingkreises auf die nominelle Impedanz der Elektronikkomponenten von  $50\ \Omega$ , durchgeführt werden. Zu diesem Zwecke sind Abstimmkondensatoren und -potentiometer im Probenkopf verbaut, deren Regelbereich jedoch begrenzt ist. Im Allgemeinen sind unpolare Proben unproblematisch anzupassen, bei extrem polaren Proben kann der Ausgleichsbereich des Kopfes mitunter jedoch überschritten werden.

### 3.6.2. Frequenzstandard

Eine weitere aus technischer Notwendigkeit entstandene Baugruppe eines Spektrometers ist das *lock*-System. Gemäß Gl. (3) (S. 45) ist die Lamorfrequenz  $\nu_L$  von dem gyromagnetischen Verhältnis des zu messenden Kerns  $\gamma$  und der Feldstärke  $B_0$  des Kryomagneten abhängig. Während  $\gamma$  eine unveränderliche Stoffkonstante darstellt, ist  $B_0$  nicht vollständig konstant. Über die Lebensdauer eines Kryomagneten ändert sich (*drifted*) das Feld signifikant. Damit genügt es zur Messung eines Kernes nicht notwendigerweise, die „passende“ Lamorfrequenz einzustellen, vielmehr muss diese bei jedem Experiment gefunden werden und sie kann sich während langer Experimente merklich ändern.

Um den Drift der Signale im NMR-Spektrum, der bereinigt für die relativen gyromagnetischen Verhältnisse für alle Kerne gleich ist, zu kompensieren, wird das *lock*-System eingesetzt. Dabei wird für die Frequenzerzeugung das Signal eines Referenzkerns – typischerweise ein Deuteriumsignal des Lösemittels – als mitdriftender Bezugspunkt gewählt. Jede sich aus der Verfolgung dieses Signals ergebende Änderung der Lamorfrequenz wird umgerechnet und automatisiert auf die Hochfrequenzeinheiten für die im Experiment verwendeten Kerne übertragen.

Neben Deuterium kann jeder ausreichend empfindliche Kern als Quelle des *lock*-

---

<sup>5</sup>In völliger Analogie zur Funk-/Hochfrequenztechnik stellen Probenkopf, Probe und Kabel sowie der Sender bzw. Empfangsverstärker Schwingkreise dar, die auf die zu nutzende Frequenz abgestimmt werden müssen. Die Abstimmung der Elektronik erfolgt vom Spektrometerrechner gesteuert und ist keine vom Nutzer zu beeinflussende Größe.

Signals genutzt werden; gängige Nuklide sind  $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$ . Liegen in der Probe oder dem Lösemittel keine geeigneten Kerne vor, kann – wie zuvor für den Verschiebungsstandard beschrieben – eine interne oder externe *lock*-Substanz hinzugefügt werden. Der enorme technologische Fortschritt im Bereich der NMR-Spektroskopie brachte jedoch inzwischen Kryomagneten hervor, deren Feld so stabil ist, dass über mehrere Tage keine sichtbaren Veränderungen im Spektrum erkennbar sind. Bei solchen Geräten ist die *lock*-Einheit – wenngleich nützlich – für nahezu alle Experimente verzichtbar.

### 3.6.3. Feldhomogenität

Die Erzeugung des für die NMR-Spektroskopie elementar wichtigen  $B_0$ -Feldes wird heute ausnahmslos durch speziell entwickelte Kryomagnete realisiert. Die extremen Anforderungen an die Feldhomogenität im ppb-Bereich sind jedoch nicht alleinig durch den Kryomagneten zu erfüllen. Es bedarf kleiner Korrekturen, um über das gesamte empfindliche Probenvolumen ein bis auf Bruchteile von ppm gleiches Feld zu erzielen. Diese Korrekturen werden durch kleine Elektromagneten, die sog. *shim*-Spulen, erreicht. Es handelt sich dabei um zwei Sätze von Spulen (ein Satz befindet sich im Kryo-Dewar, der zweite ist auf Probentemperatur), die mit einem variablen Strom versorgt werden können. Die Konstruktion der Spulen verleiht ihnen bestimmte räumliche Profile, die derart gewählt werden, dass mit einer geringen Anzahl an *shim*-Spulen ein weiter Bereich an Inhomogenitäten ausgeglichen werden kann und die gegenseitige Beeinflussung der *shims* minimalisiert wird. Ihre Bezeichnung folgt diesen räumlichen Profilen ( $Z$ ,  $Z^n$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $XY$ ,  $XZ^n$ ,  $YZ^n$  usw.).

Aufgrund unausweichlicher Toleranzen in Probenröhrchen und -position sowie schwankendem Füllstand und Proben mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften, muss das Feld für jede Probe neu justiert werden. Als Indikation kann bei diesem Vorgang die Intensität des *lock*-Signals des Lösemittels dienen. Dies bietet sich an, da auch das Lösemittel den gesamten Probenraum ausfüllt und somit das *lock*-Signal genau wie das der Probensubstanz auf Feldinhomogenitäten reagiert. Dieses Verfahren ist jedoch nicht in allen Fällen ausreichend, da der Pegel des *lock*-Signals lediglich die Amplitude – nicht die Signalform – der betreffenden Resonanz wiedergibt.

Eine weitere Methode stellt die Auswertung der Integrale des FID nach einem einfachen  $90^\circ$ -Puls dar. Da mit zunehmender Homogenität die Intensität der Signale des Spektrums steigt und die Relaxation durch geringer werdende Feldinhomoge-

nitäten verringert wird, können FID-Integrale zur Beurteilung der *shim*-Qualität verwendet werden.

Moderne Spektrometer erlauben die Aufnahme von Einpulsspektren unter Echtzeittransformation in die Frequenzdomäne. Aufgrund der gestiegenen Feldstärken ist oft das Signal-Rauschverhältnis nach einem Puls bereits so gut, dass die Justierung der *shims* anhand dieser Spektren möglich wird. Auch diese Methode ist nicht an die Verfügbarkeit eines *lock*-Signals gebunden.

Das modernste Verfahren zur Optimierung der *shims* stellt das automatisierte *gradient shimming* dar [158]. Hierbei wird über einen gepulsten Feldgradienten eine Abbildung des  $B_0$ -Feldes entlang der  $z$ -Achse<sup>6</sup> generiert. Dazu kommt eine *gradient echo*-Sequenz (Abb. 70) zum Einsatz.

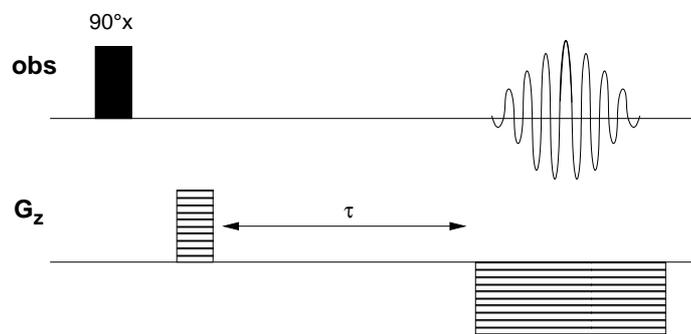


Abbildung 70: Die *pulsed gradient echo* Pulssequenz ( $G_z$ : Gradientenkanal, obs: beobachteter Kern,  $\tau$ : Evolutionszeit).

Diese bewirkt eine Encodierung der  $z$ -Position der einzelnen Spins im Probenvolumen in Form der Resonanzfrequenz. Das Verfahren funktioniert daher am zuverlässigsten im Falle eines einzelnen oder eines dominanten Signals, weswegen im Routineeinsatz häufig das deuterierte Lösemittel verwendet wird [160]. Dieses einzelne Signal wird durch den Gradienten entlang der Frequenzachse aufgefächert und die Inhomogenität des  $B_0$ -Feldes in Form von Phasendifferenzen zwischen den Spins in einzelnen Positionen im Probenvolumen codiert. Durch die Aufnahme von zwei *gradient echo*-Sequenzen mit unterschiedlichen Wartezeiten  $\tau$  und Differenzbildung wird eine Abbildung der sich in  $\tau_2 - \tau_1$  einstellenden Phasendifferenzen als Funktion des Ortes erhalten. Aus diesen Daten können anhand vorhergegangener Kalibration rechnerisch Korrekturwerte für die Einstellungen der *shim*-Einheit erhalten werden. Durch automatisierte, rekursive Durchführung dieses Vorgangs kann die Qualität der longitudinalen *shims* stark verbessert werden.

<sup>6</sup>Mit einem XYZ-Gradientenkopf ist die vollständige Abbildung des  $B_0$ -Feldes und somit die Korrektur aller *shims* möglich. Es wurde gezeigt dass auch ohne Gradienteneinheit im Spektrometer mit *homospoil*-Pulsen eine ähnliche *shim*-Automatisierung möglich ist [159].

### 3.6.4. Lösemittelsignale und Dynamikumfang

Für die NMR-Spektroskopie verwendete Lösemittel sind in der Regel perdeutериerte Verbindungen, da (im Vergleich zur Probe starke) Lösemittelsignale unerwünscht sind. Diese lassen sich im Falle von Protonenspektren leicht durch Austausch aller Wasserstoffatome gegen Deuterium vermeiden. Für andere Kerne ist diese Vorgehensweise jedoch aufgrund der wesentlich schlechteren Verfügbarkeit stabiler Isotope kaum verbreitet.

Sind die Signale des Lösemittels durch Isotopenaustausch entfernt, ist nur der Dynamikumfang zwischen den Komponenten der Probensubstanz entscheidend, da die Empfängerempfindlichkeit derart eingestellt werden kann, dass das intensivste Probensignal gerade die maximal tolerierbare Amplitude erreicht. Als Dynamikumfang wird das Verhältnis von größtem und kleinstem zu messenden Signal bezeichnet. Heutige Geräte besitzen einen beachtlichen Dynamikumfang von theoretisch 45 dB.<sup>7</sup> In realen Systemen wird dieser Wert jedoch nicht erreicht.

Besitzt das Lösemittel in größerer Zahl Kerne des zu messenden Typs, können Komplikationen auftreten. Weisen Signale von Lösemittel und gelösten Substanzen dieselbe Resonanzfrequenz auf, so sind die Signale der gelösten Substanz i.A. nicht mehr erkennbar; ohne Lösemittelunterdrückung kann allenfalls durch Korrelationsspektroskopie [138] ein derart verdecktes Signal aufgefunden werden.

Auch ohne Überlappung der Signale treten Nachteile aufgrund des begrenzten Dynamikumfangs auf. So können zwar durchaus <sup>1</sup>H-Routinespektren zur Produktidentifikation oder Strukturaufklärung in undeutierten Lösemitteln gemessen werden, die Identifikation von gering konzentrierten Verunreinigungen oder Intermediaten in Reaktionen gelingt dann jedoch nicht mehr. Eine Beispielrechnung soll dies verdeutlichen: werden typischerweise 20 mg Substanz in 600 mg Lösemittel gelöst, wobei die Substanz der Einfachheit halber dasselbe m(H)/m-Verhältnis wie das Lösemittel aufweisen soll, so sind die Protonensignale des Lösemittels 30-fach intensiver als die des gelösten Stoffes. Der nötige Dynamikumfang von 15 dB stellt kein modernes Gerät vor eine Herausforderung. Eine 2%ige Verunreinigung der Probensubstanz kann jedoch nur detektiert werden, wenn ein Dynamikumfang 31 dB realisiert werden kann. In realen Fällen wird meist das Lösemittel einen wesentlich höheren Massenanteil an Protonen besitzen als die gelösten Stoffe, so dass die Rechnung noch zu optimistisch ist. Die Verteilung von Signalintensitäten auf Multipletts ist dabei noch nicht einmal berücksichtigt.

---

<sup>7</sup>Dieser Wert resultiert aus der Digitalisierung des FID mit 16 bit Datenbreite. Die möglichen 65536 Zustände verteilen sich gleichmäßig auf positive und negative Werte. Somit sind theoretisch die beiden Extremalamplituden von -32768 und 32768 möglich.

### 3.7. Spezielle NMR-Experimente

In diesem Abschnitt sollen die im Rahmen der Arbeit angewendeten Experimente zur Messungen von Quadrupolkernen geringer natürlicher Häufigkeit beschrieben werden.

#### 3.7.1. Deuterium-NMR

Von Wasserstoff sind die NMR-aktiven Isotope Protium ( $^1\text{H}$ , 99,985 %,  $I=1/2$ ), Deuterium ( $^2\text{D}$ , 0.0115 %,  $I=3/2$ ) und Tritium ( $^3\text{T}$ , Spuren,  $I=1/2$ ) bekannt. Deuterium stellt einen vergleichsweise einfach zu messenden Kern dar und ist für Markierungsversuche gut verfügbar. Aus spektroskopischer Sicht ist jedoch die aus dem hohen Kernspin bzw. Quadrupolmoment resultierende Linienverbreiterung [138, 161] nachteilig; in Deuteriumspektren sind im Allgemeinen keine Kopplungen zu erkennen (Abb. 71). Allerdings zeigen Deuteriumspektren denselben Verschiebungsbereich wie Protonenspektren und nahezu identische Verschiebungen der Signale.

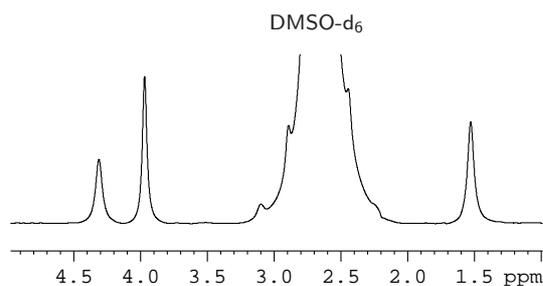


Abbildung 71:  $^2\text{H}$ -Spektrum einer Probe von  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{-d}_8\text{Br}$  **48** in  $\text{DMSO-d}_6$ .

#### 3.7.2. Deuterium-NMR in natürlicher Häufigkeit

Da natürlich vorkommender Wasserstoff das Nuklid  $^2\text{D}$  mit einem Anteil von ca. 0.012 % enthält, treten organische Substanzen in geringen – jedoch messbaren – Anteilen als monodeuterierte Spezies auf. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer dideuterierten Spezies beträgt gemäß der Produktregel der Statistik dagegen lediglich 0.000144 % und liegt damit jenseits der Erfassungsgrenze NMR-spektroskopischer Methoden.<sup>8</sup>

<sup>8</sup>Läge nur die dideuterierte Spezies vor, wäre diese mit sehr hohem Zeitaufwand möglicherweise zu detektieren. Da jedoch für jede dideuterierte Spezies notwendigerweise mindestens zwei 8000-fach häufigere monodeuterierte Spezies existieren, ist alleine aufgrund des Dynamikumfangs die Detektion der dideuterierten Spezies unmöglich.

Um ein  $^2\text{D}$ -Spektrum des natürlichen Deuteriumanteils einer nicht isotopenmarkierten Verbindung zu erhalten, ist vergleichsweise viel Messzeit erforderlich. Messung in Substanz, d.h. ohne Lösemittel bietet sich daher an. Es ist gemäß obiger Ausführungen zu beachten, dass das Spektrum im Gegensatz zu beispielsweise Protonenspektren nicht von einer Spezies herrührt, sondern von genau so vielen Spezies wie Signale im Spektrum zu beobachten sind, da jedes Signal von der korrespondierenden monodeuterierten Spezies stammt. Somit können zwangsläufig keinerlei D,D-Kopplungen im Spektrum beobachtet werden.

Kinetische Isotopeneffekte chemischer Reaktionen stellen ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen dar [162]. Da von jeder Wasserstoff enthaltenden Verbindung alle monodeuterierten Spezies in messbarer Menge auftreten, können kinetische Isotopeneffekte für jede Wasserstoffposition separat ermittelt werden, ohne dass dafür selektiv deuterierte Spezies benötigt würden [163–165]. Dazu wird der Deuteriumanteil einer nicht isotopenmarkierten Position vor und nach einer Reaktion mittels Deuterium-NMR verglichen. Positionen, die einen starken Isotopeneffekt zeigen, weisen eine Deuterium-Abreicherung im Produkt auf, da das deuterierte Edukt langsamer reagiert als das protonierte.<sup>9</sup> Wie oben gezeigt, ist der Einfluss polydeuterierter Spezies dabei vernachlässigbar, so dass akkurate Isotopeneffekte erhalten werden – exakt so, als ob alle monodeuterierten Spezies zuvor synthetisiert und umgesetzt worden wären. Die NMR-Spektroskopie erweist sich damit als ideale Methode zur Ermittlung von Isotopeneffekten, da sie nicht nur leicht Protonen und Deuteronen sondern auch die Positionen in einem Molekül leicht zu unterscheiden vermag.

### 3.7.3. $^{17}\text{O}$ NMR in natürlicher Häufigkeit

Das Sauerstoffnuklid  $^{17}\text{O}$  besitzt einen Spin von  $5/2$  und damit ein Quadrupolmoment. Die resultierende sehr kurze Relaxationszeit in Kombination mit der geringen natürlichen Häufigkeit von  $0.038\%$  und dem kleinen gyromagnetischen Verhältnis von lediglich  $3.628$  machen Messungen an nicht angereicherten Proben in verdünnter Lösung unpraktikabel. Sollen  $^{17}\text{O}$ -Spektren in natürlicher Häufigkeit gemessen werden, ist die Verwendung reiner Probensubstanz oder sehr hoher Probenkonzentration empfehlenswert.

---

<sup>9</sup>Es sei an dieser Stelle auf die Nutzung des Begriffes „protoniert“ eingegangen. Dieser wird im deutschen Sprachgebrauch sowohl für die Protonierung im Sinne einer Säure-Base-Reaktion bzw. der Addition eines Protons an eine Substanz als auch zur Bezeichnung der Einführung von Kernen der Nuklidart  $^1\text{H}$  gebraucht. Der beabsichtigte Sinn muss daher fallweise dem Kontext entnommen werden.

Die Aufnahme von  $^{17}\text{O}$ -Spektren mit einfachen  $90^\circ$ -Puls-Experimenten liefert aufgrund des akustischen Klingelns des Probenkopfes stark verzerrte Basislinien. Es existieren zwei gängige Experimente zur Unterdrückung dieses Effektes: die RIDE und die ARING-Pulssequenzen [137, 166] (Abb. 72 und Abb. 73).

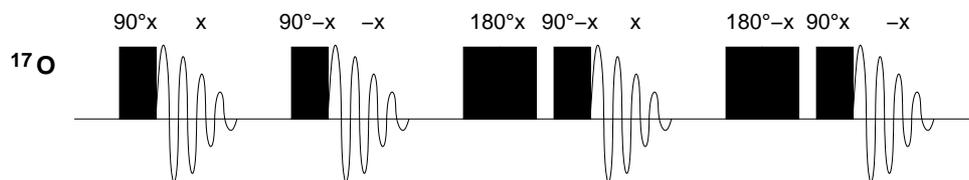


Abbildung 72: Die RIDE-Pulssequenz [166], der verwendete Phasenzyklus ist  $x, y, -x, -y$ .

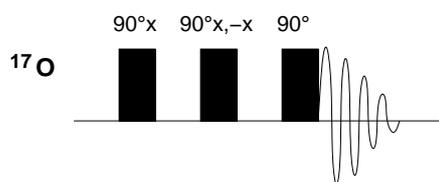


Abbildung 73: Die ARING-Pulssequenz [137], es wird für den dritten Puls und die Akquisition ein komplexer Phasenzyklus verwendet.

Beide Pulsfolgen nutzen die Tatsache, dass das Klingeln des Probenkopfes zwar von der Phase des letzten RF-Pulses abhängt, jedoch im Gegensatz zur Magnetisierung der Probe nicht von den vorausgegangenen Pulsen. Durch geeignete Kombination von Pulsen (RIDE) oder einem geeigneten Phasenzyklus (ARING) kann das Klingeln der Probenkopfes herausgemittelt werden (Abb. 74). Im direkten Vergleich kann angenommen werden, dass die ARING-Sequenz für breitbandige Messungen geeigneter ist, da sie ohne  $180^\circ$ -Pulse auskommt und so weniger unter Verzerrungen an den Rändern des Spektrums leidet.

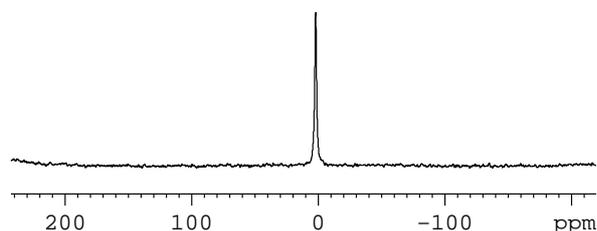


Abbildung 74:  $^{17}\text{O}$ -Spektrum einer Probe von Aceton- $d_6$  gemessen mit einem ARING-Experiment (nicht referenziert).

## 4. NMR-Spektroskopie von unverdünnten ionischen Flüssigkeiten

In der Routine-NMR-Spektroskopie werden eigens für diesen Zweck hergestellte Lösemittel eingesetzt. Ist dieser Ansatz bequem und für die Strukturaufklärung im Bereich der synthetischen Chemie völlig ausreichend, so ist für die spektroskopische Untersuchung der Wechselwirkungen und Reaktivität einer Verbindung die Wahl des Lösemittels maßgeblich.

Da ionische Flüssigkeiten selber als Lösemittel Einsatz finden und dabei durchaus starken Einfluss auf Reaktionen in ihnen nehmen können [20, 21] oder neuartige Löseeigenschaften aufweisen, ist es nicht sinnvoll, bei der spektroskopischen Untersuchung von Reaktionen bzw. Lösungen in ILs weiteres Lösemittel zuzusetzen. Auch bei der Untersuchung der Flüssigphasenstruktur ionischer Flüssigkeiten ist eine drastische Verfälschung der Ergebnisse bei Lösemittelzusatz zu erwarten. Dies zeigt sich z.B. an den bereits auf geringste Zusätze von Lösemittel empfindlich reagierenden Diffusionskoeffizienten ionischer Flüssigkeiten [167]. Das Ziel der NMR-Spektroskopie in ILs sollte daher die Messung von reinen, unverdünnten ILs und in reinen ILs gelösten Substraten sein.

Die Untersuchung ionisch flüssiger Phasen mittels NMR-Spektroskopie wird bereits seit vielen Jahren betrieben, jedoch überwiegend mit physikochemischer Ausrichtung. Es finden sich nur wenige Arbeiten in der Literatur, in denen Reaktionssysteme oder -mechanismen mit NMR-spektroskopischen Mitteln in ionischen Flüssigkeiten untersucht wurden. Dies ist als Konsequenz der Unterschiede zwischen ILs und molekularen Lösemitteln zu betrachten, die für die NMR-Spektroskopie Komplikationen aufwerfen. Diese sollen im folgenden Abschnitt beschrieben und ein kurzer, nicht vollständiger Überblick über die bisher durchgeführten Arbeiten gegeben werden. Eine umfassende Übersicht und Diskussion der NMR- und Elektronenspinresonanzspektroskopie in ionischen Flüssigkeiten wurde in einer separaten Publikation zusammengestellt [168].

### 4.1. Spektroskopisch relevante Unterschiede zwischen ILs und klassischen NMR-Solventien

Bei der Messung unverdünnter ionischer Flüssigkeiten mittels NMR-Spektroskopie sind – wie grundsätzlich bei Messungen reiner Proben – gewisse Nachteile gegenüber der Messung in für die NMR-Spektroskopie typischen Lösemitteln zu erwarten.

ILs sind derzeit nicht in perdeuterierter Form zu beziehen und mitunter auch nur schwer in dieser Form herzustellen. Daher sind starke Lösemittelsignale zunächst unumgänglich, wobei ILs darüber hinaus oft Signale über den gesamten Verschiebungsbereich von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren aufweisen. Ist auch keine teildeuterte Form der IL verfügbar, muss eine Quelle für das *lock*-Signal gefunden werden, falls ein *lock* für die durchzuführenden Experimente nötig ist.

Es existieren noch keine definierten Verschiebungsstandards in ionischen Flüssigkeiten. Abgesehen von den Auswirkungen des Zusatzes von Verschiebungsstandards auf die Eigenschaften der IL, sind viele gängige Standards nicht löslich in ILs. Weiterhin erfüllen ILs die für eine korrekte Referenzierung geforderte Näherung sphärischer, nicht wechselwirkender Lösemittelmoleküle keinesfalls. Der Einsatz eines externen Standards zur Referenzierung ist daher der gangbarste Weg, führt jedoch nicht zu korrekten Verschiebungswerten, wenn nicht eine Korrektur für die (oft unbekannt) magnetische Suszeptibilität der IL oder der Lösung durchgeführt wird [156, 157].

Da ILs im Vergleich zu den meisten molekularen Solventien eine deutlich höhere Viskosität aufweisen, kann die erreichbare Auflösung begrenzt sein. Je nach Viskosität kann es zu Auswirkungen auf das Relaxationsverhalten (vgl. Teil III, Abschnitt 3.1.2) der IL selber sowie der gelösten Stoffe kommen.

Aufgrund der hohen Polarität und des Salzcharakters ionischer Flüssigkeiten ist potentiell nicht jeder Probenkopf optimal auf die Probe abstimbar, falls der Regelbereich der Schwingkreise überschritten wird (vgl. Teil III, Abschnitt 3.6.1). Es besteht weiterhin die Möglichkeit, dass aufgrund des Salzcharakters hohe Strahlungsabsorption (*radiation dampening*) auftritt, welche einerseits zu einer deutlichen Probenerwärmung führen und andererseits die Messdaten selber verfälschen kann.

## 4.2. NMR-Spektroskopie in binären ionischen Flüssigkeiten

Binäre ionische Flüssigkeiten (vgl. Teil III, Abschnitt 1.2) sind intensiv mittels NMR untersucht worden [168]. Der Fokus lag dabei auf der Aufklärung der Anionengleichgewichte und der Identifikation der im Gemisch vorliegenden Spezies anhand von Verschiebungswerten und Relaxationsverhalten. Hierzu wurde intensiv  $^{27}\text{Al}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie eingesetzt [30, 168]. Protonenspektroskopie spielte eine eher untergeordnete Rolle und wurde zur Untersuchung protischer Verunreinigungen herangezogen. Zu diesem Zwecke wurde auch  $^2\text{D}$ -Spektroskopie verwendet, um die Lösemittelsignale im  $^1\text{H}$ -Spektrum zu umgehen [169]. Weiter-

hin wurden einige physikochemische Daten wie Lösemittel-Donorzahlen [170, 171] und Eigendiffusionskoeffizienten [172–174] bestimmt.

### 4.3. NMR-Spektroskopie in modernen ionischen Flüssigkeiten

Moderne ionische Flüssigkeiten sind noch nicht in gleichem Maße wie die binären Systeme mittels NMR untersucht worden, was sicherlich auf ihre kürzere Geschichte zurückzuführen ist. Zu beachten ist auch, dass für etliche der erschienenen Publikationen nicht in reiner ionisch flüssiger Phase gemessen wurde, sondern Spektroskopie von ionischen Flüssigkeiten in gewöhnlichen NMR-Solventien durchgeführt wurde. Messungen von reinen ILs, vor allem solche mit hoher Auflösung sind dagegen seltener, zum Zeitpunkt des Beginns der vorliegenden Arbeit existierten nur vereinzelte Arbeiten [168]. Es wurden jedoch einige methodische Arbeiten durchgeführt, welche im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

ABU-OMAR postulierte die Anwendung von  $^2\text{D}$ -Spektroskopie in modernen ionischen Flüssigkeiten als Möglichkeit, Lösemittelsignale zu umgehen. Durch die Nutzung perdeuterierter Substrate und Reaktanden konnten einige Reaktionen *in situ* verfolgt werden [175, 176].

LYČKA demonstrierte  $^{15}\text{N}$ -Messungen und  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMBC Experimente an reinen ionischen Flüssigkeiten und konnte so Informationen über die Ladungsverteilung in Imidazoliumkationen gewinnen [177]. Es zeigte sich, dass mit zunehmend unterschiedlichen Seitenketten leichte Ladungsunterschiede zwischen den Stickstoffatomen auftreten, wogegen die Art des Anions keinen Einfluss ausübte.

Messungen des Nuklids  $^{14}\text{N}$  wurden von BLÜMEL durchgeführt [178] und belegten ebenfalls sehr ähnliche Ladungen an beiden Stickstoffatomen. Nahezu gleiche Linienbreiten der beiden Kerne, lieferten Hinweise auf eine effektive Ladungsverteilung und widersprechen der Annahme einer spezifischen Wechselwirkung der Anionen mit einer der beiden Positionen.

Es wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Diffusionsmessungen zur Bestimmung von Viskositäten und Eigendiffusionskoeffizienten von Kationen und Anionen durchgeführt [51, 179–181]. Dabei wurden für Anionen und Kationen mitunter verschiedene Diffusionskoeffizienten gefunden, welche unterschiedliche solvodynamische Radien implizieren. Da diese nicht gut mit den molekularen Größen der beiden Spezies korrelierten, wurde angenommen, dass Aggregationsphänomene eine Rolle spielen, welche sich für die Anionen stärker auswirken. Aus dem Vergleich elektrochemisch und mittels Diffusions-NMR gewonnenen Übertragungszahlen konnte so bestätigt werden, dass alle untersuchten ILs zu einem gewissen Grade Assoziation aufwiesen.

MELE zeigte durch NOE-Messungen an  $\text{BF}_4^-$ - und  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ -Salzen von  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  und  $[\text{C}_4\text{mmim}]^+$ , dass in  $\text{BF}_4^-$ -Salzen eine bevorzugte relative Orientierung der Kationen zueinander vorliegt,  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ -Salze dagegen eine ungeordnete Struktur aufweisen [182]. Nach Zusatz von Wasser konnte eine starke Abnahme von Ionenwechselwirkungen und Aggregaten zugunsten von Wasser-Ionen-Kontakten beobachtet werden. Weitere Untersuchungen zum Einfluss von Verunreinigungen auf die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten wurden von SEDDON und KANAKUBO durchgeführt [52, 167].

PREGOSIN führte H,F-HOESY-Experimente in einigen ionischen Flüssigkeiten durch, um die Auswirkungen der Verdünnung der Verbindungen in Dichlormethan und Methanol studieren [181]. Es zeigte sich, dass in Methanol isolierte Kationen und Anionen vorliegen, in Dichlormethan dagegen Ionenpaare. Dies konnte durch Diffusionsspektroskopie bestätigt werden.

Weiterhin wurden NMR-Techniken zur Untersuchung von Löslichkeiten – auch von Gasen und zu einigen Reaktionen bzw. Reaktionssystemen in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt [60, 62]. Hierzu sei, wie für eine detailliertere Diskussion der beschriebenen Publikationen, auf den genannten Übersichtsartikel verwiesen [168].

# Teil IV.

## Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten grundlegende Untersuchungen zur Reaktivität imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten durchgeführt werden und so die vereinzelt vorhandenen Literaturinformationen systematisch erweitert werden. Vor allem die C-H Acidität des Imidazoliumringes sowie weiterer acider Protonen in funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten sollte dabei untersucht werden. Als wichtiges Hilfsmittel sollte dabei die NMR-Spektroskopie eingesetzt werden.

### 1. Untersuchung der Acidität imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten

Die C-H Acidität des Imidazoliumringes sollte mit Hilfe von H/D-Austauschexperimenten in deuterierten Lösemitteln untersucht werden. Es sollte der Einfluss der Struktur der IL, der Gegenwart von Basen und des Lösemittels untersucht werden, um die singulären und teils widersprüchlichen Literaturinformationen zu vervollständigen. Die bei gewählten Bedingungen am Austausch beteiligten Ringpositionen (Abb. 75) sollten ermittelt und der Anteil an Deuterium in den betreffenden Positionen sollte quantifiziert werden.

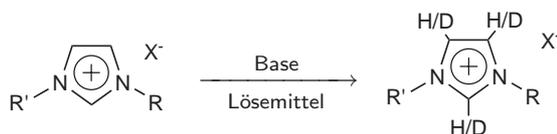


Abbildung 75: Bildung deuterierter Imidazoliumkationen durch H/D-Austausch.

Weiterhin sollte die direkte Beobachtung der Austauschreaktion mittels NMR-Spektroskopie versucht werden, um eine zeitabhängige Messung des Deuteriumgehaltes im Imidazoliumring zu ermöglichen und so Rückschlüsse auf die Kinetik des Austausches ziehen zu können.

## 2. Versuche zur Isotopenmarkierung ionischer Flüssigkeiten

Basierend auf den im vorigen Abschnitt beschriebenen Untersuchungen sollte ein allgemeines Verfahren zur Synthese teil- oder perdeuterierter ionischer Flüssigkeiten entwickelt werden, welche für Markierungsexperimente und die NMR-Spektroskopie in ionischen Flüssigkeiten interessante Verbindungen darstellen. Idealerweise sollten Verfahren entwickelt werden, die völlig selektiv jede gewünschte Teildeuterierung (Abb. 76) von Imidazolium-ILs erlauben. Die Untersuchungen sollten sich auf die Ringdeuterierung konzentrieren, da für die Seitenketten der IL geeignete isotopenmarkierte Alkylierungsmittel kommerziell verfügbar sind.

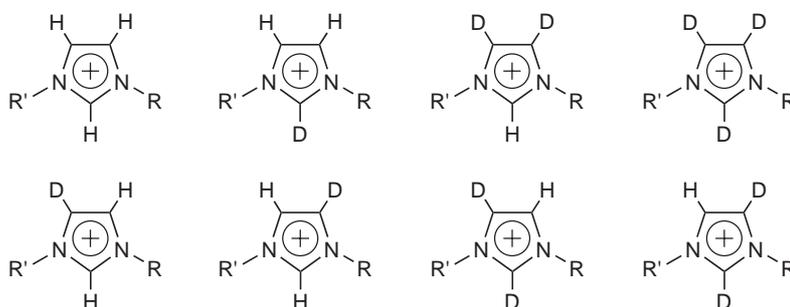


Abbildung 76: Mögliche Isotopomere imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten.

## 3. Synthese hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

Hydroxyfunktionalisierte Imidazoliumsalze weisen, wie in Teil III, Abschnitt 1.9 beschrieben, interessante Eigenschaften und die Fähigkeit auf, als Oxo-Carbenliganden zu wirken. Flüssige Salze dieser Verbindungsklasse könnten dabei neben der Funktion als Ligand gleichzeitig auch als Lösemittel genutzt werden.

Die Synthese bekannter und neuer Substanzen dieser Klasse sollte erprobt werden, um möglichst allgemeine Darstellungsverfahren zu entwickeln, mit welchen die Grundstruktur (Abb. 77) leicht variiert werden kann. In diesem Rahmen sollten auch unterschiedlich substituierte Imidazole als Kernstrukturen der Verbindungen dargestellt werden.

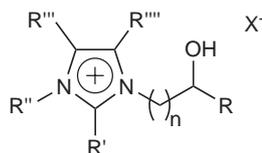


Abbildung 77: Allgemeine Struktur der darzustellenden hydroxyfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten.

Aufgrund der noch nicht zweifelsfrei belegten Existenz freier Zwitterionen [129, 130] der in Abb. 78 gezeigten Struktur sollten Deprotonierungsversuche in Lösemittel oder im Falle flüssiger Salze in Substanz durchgeführt und gegebenenfalls die Produkte charakterisiert werden.

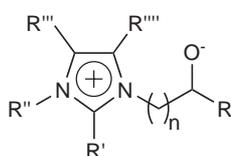


Abbildung 78: Allgemeine Struktur der zu untersuchenden Zwitterionen.

Die Stabilität derartiger Zwitterionen könnte – abhängig von der Struktur der hydroxyfunktionalisierten Salze – durch das Eintreten von Zyklisierungsreaktionen (vgl. Teil III, Abschnitt 2.4) begrenzt sein. Deren Nutzbarkeit zum Aufbau eines zwischen ionischer und ungeladener Form schaltbaren, ionisch flüssigen Lösemittels (Abb. 79) sollte daher untersucht werden.

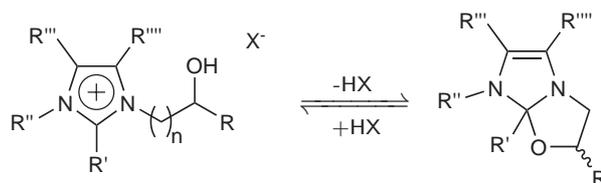


Abbildung 79: Konzept einer schaltbaren ionischen Flüssigkeit mit Hydroxyalkylseitenkette.

## 4. Etablierung der NMR-Spektroskopie in ionisch flüssigen Phasen

Aufgrund des Bedarfs an leistungsfähigen analytischen Verfahren für den Einsatz in ionischen Flüssigkeiten sollte die NMR-Spektroskopie von unverdünnten ionischen Flüssigkeiten sowie Reaktionssystemen in diesen für den Routineeinsatz

erprobt und etabliert werden. Dabei sollte es ermöglicht werden, routinenah die wichtigsten Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{19}\text{F}$  und soweit durchführbar, weitere relevante Nuklide zu detektieren.

Zu diesem Zwecke sollten zunächst Untersuchungen zu wesentlichen experimentellen Parametern wie Pulslängen, Relaxation, erreichbare Auflösung und Gewinnung eines *lock*-Signals durchgeführt werden, um einen Vergleich zwischen ILs und molekularen Solventien zu ermöglichen. Ein wesentliches Ziel sollte dabei sein, Möglichkeiten zur Unterdrückung der Signale der ionischen Flüssigkeit zu erproben, da diese Lösemittelsignale nicht perdeuterierter ILs gemäß der Ausführungen in Teil III, Abschnitt 3.6 die Spektroskopie von gelösten Stoffen erschweren oder verhindern können.

# Teil V.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Synthese substituierter Imidazole

Anhand von Literaturvorschriften konnte eine Reihe von substituierten Imidazolderivaten dargestellt werden, welche durch (ggf. mehrfache) Alkylierung in ionische Flüssigkeiten umgesetzt werden konnten (vgl. Teil V, Abschnitt 1.2 und Teil V, Abschnitt 5). Im Rahmen dieser Arbeit wurden sie als Vorstufen hydroxyfunktionalisierter ILs eingesetzt. Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Nach Vorversuchen wurde erkannt, dass Verunreinigungen der lediglich als Zwischenprodukt benötigten Imidazolderivate nach dem Quaternisierungsschritt leichter entfernt werden können. Daher wurden die Produkte durch einfache Vakuumdestillation gereinigt.

#### 1.1. Synthese von Imidazolderivaten durch Aufbau des Imidazolringes

Benzimidazol **49** und 2-Methylbenzimidazol **50** konnten durch Kondensation von Phenylendiamin **11** und Ameisensäure **51** bzw. Essigsäure **52** in akzeptablen Ausbeuten dargestellt werden [96] (Abb. 80 und Abb. 81). Die leichte Färbung der Produkte wurde auf geringste Verunreinigung mit Photolyseprodukten des Phenylendiamins [183] zurückgeführt. Für die beiden Produkte sind ebenfalls Photolysereaktionen bekannt [184].

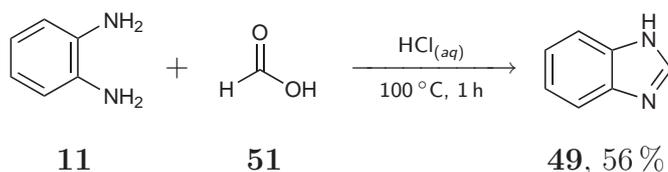
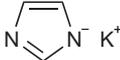
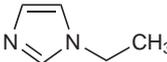
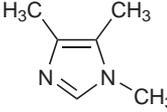
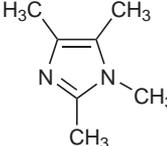
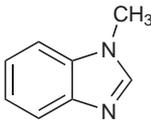
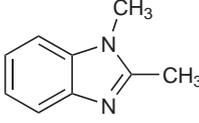
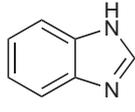
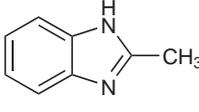
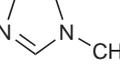
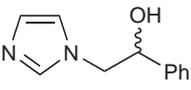
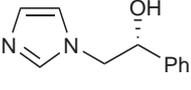


Abbildung 80: Synthese von Benzimidazol **49** durch Kondensation von Phenylendiamin **11** mit Ameisensäure **51**.

Tabelle 1: Zusammenfassung der dargestellten substituierten Imidazole.

Journal-Nr.	Produkt		Ausbeute / %
274		<b>62</b>	85
291		<b>128</b>	65
308		<b>57</b>	34
311		<b>58</b>	19
318		<b>67</b>	48
306		<b>68</b>	70
312		<b>49</b>	56
303		<b>50</b>	51
307		<b>59</b>	quant.
210		<b>rac-13</b>	66
226		<b>13</b>	48

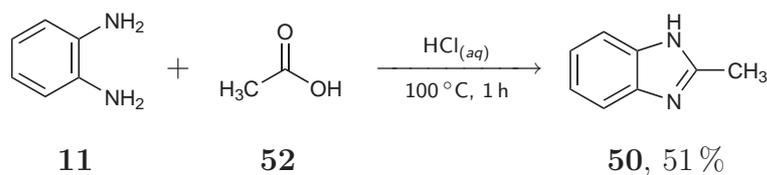


Abbildung 81: Synthese von 2-Methylbenzimidazol **50** durch Kondensation von Phenylen-diamin **11** mit Essigsäure **52**.

Di- und trimethylierte *N*-Methylimidazole wurden durch Kondensation von Butan-2,3-dion **53** mit Methylaminhydrochlorid **54** und Formaldehyd **55** bzw. Acetaldehyd **56** erhalten [95] (Abb. 82 und Abb. 83).

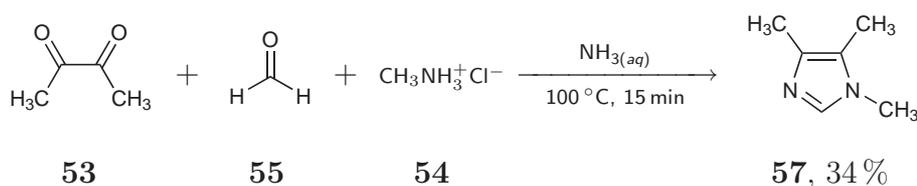


Abbildung 82: Synthese von 1,4,5-Trimethylimidazol **57**.

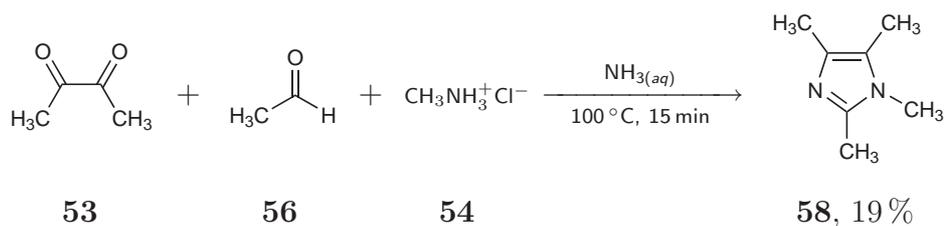
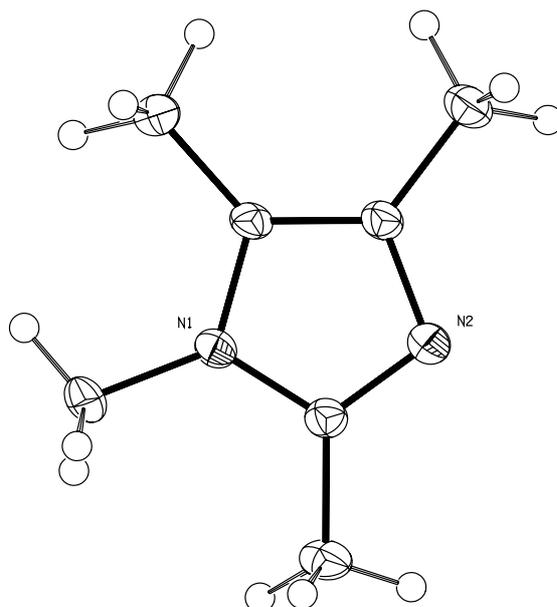
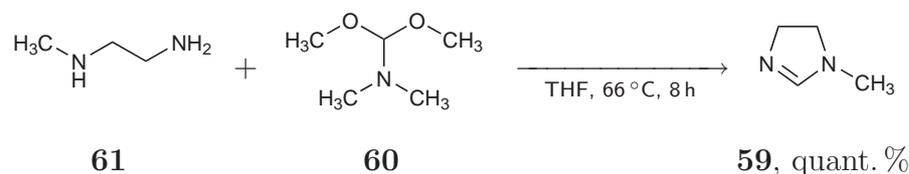


Abbildung 83: Synthese von 1,2,4,5-Tetramethylimidazol **58**.

Für beide Verbindungen konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 84), wobei auf Messung der bereits publizierten Struktur von **57** verzichtet wurde.

Abbildung 84: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von **58**.

1-Methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol **59** konnte direkt durch Kondensation von *N*-Methylethylendiamin mit 1,1-Dimethoxy-*N,N*-dimethylmethylamin **60** erhalten werden [185] (Abb. 85). Eine alternative Route zur Darstellung dieser Verbindung wäre die Verwendung von Ethylendiamin zur Synthese von 1-Methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol **59** und anschließende Alkylierung, wodurch der Einsatz des teuren *N*-Methylethylendiamins umgangen werden könnte.

Abbildung 85: Synthese von 1-Methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol **59**.

## 1.2. Alkylierung von Imidazol und Derivaten

*N*-Alkylimidazole konnten weiterhin durch Alkylierung von Imidazol gewonnen werden. Nach Versuchen anhand von Literaturvorschriften, bei welchen geringe Ausbeuten erzielt wurden oder die sich als zu kostenträchtig für größere Maßstäbe erwiesen [93], wurde ein Alkylierungsverfahren mit breitem Substratspektrum entwickelt.

Zugabe von Imidazol **10** zu einer Suspension von Kalium-*tert.*-Butylat in trockenem THF führte zur quantitativen Deprotonierung des Imidazols binnen weniger Minuten bei moderater Wärmeentwicklung (Abb. 86).

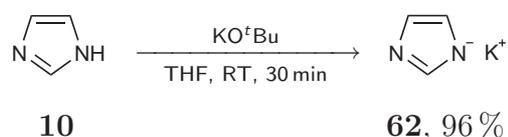


Abbildung 86: Deprotonierung von Imidazol **10** mit Kalium-*tert.*-Butylat und Isolation des Kaliumsalzes **62**.

Versuche mit der schwächeren Base Natriummethoxid verliefen unter unvollständiger Deprotonierung. Das gebildete Imidazolsalz des Kaliums erwies sich als wenig löslich in THF; dementsprechend entstand aus der anfänglichen Suspension ein dichtes Gel. Durch Trocknen des Gels konnte das Kaliumsalz **62** des Imidazols in guter Ausbeute als Reinstoff erhalten werden. Dieser farblose Feststoff zersetzte sich an der Luft schnell unter Braunfärbung; unter Schutzgasatmosphäre erfolgte ebenfalls (langsame) Zersetzung. Diese Eigenschaft ist der dargestellten Verbindung und dem kommerziell erhältlichen Natriumsalz des Imidazols gemein.

Die Löslichkeit des Salzes in THF ist jedoch groß genug, um bei Zugabe von Alkylierungsmitteln zu dem oben beschriebenen Gel auch bei milden Bedingungen Alkylierung mit hohem Umsatz zu erzielen (Abb. 87). Daher wurde die direkte Alkylierung von Imidazol in einer Eintopfreaktion der Isolation des Salzes vorgezogen. Mit diesem Verfahren konnte 1-Octylimidazol **63** dargestellt werden (Abb. 88).

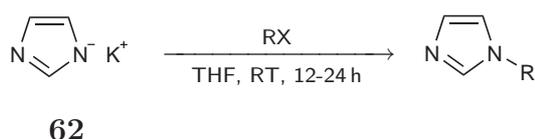


Abbildung 87: Verallgemeinerte Reaktionsbedingungen für die *N*-Alkylierung des Kaliumsalzes **62** von Imidazol in THF.

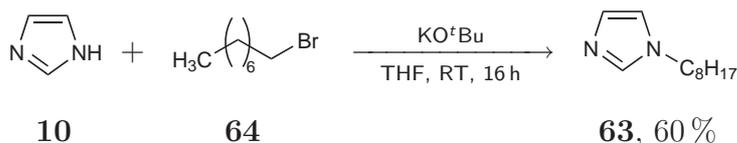


Abbildung 88: Alkylierung von Imidazol **10** mit 1-Octylbromid **64**

Im Rahmen der Entwicklung des Alkylierungsverfahrens wurde auch die Möglichkeit der Weiterverwendung des Reaktionsgemisches für die Quaternisierung zu Imidazoliumsalzen überprüft. So konnte durch Alkylierung von Imidazol **10** mit Octylbromid **64** und Butylbromid **65** das Imidazoliumsalz **66** in einem Ansatz dargestellt werden (Abb. 89). Die geringe Ausbeute deutet Optimierungsbedarf an, vor allem in der Isolation vergleichsweise unpolarer Salze wie **66**. Das Verfahren ermöglicht jedoch in einfacher Weise die Darstellung einer größeren Vielfalt von Dialkylimidazoliumsalzen, als dies ausgehend von *N*-Methylimidazol **6** möglich wäre.

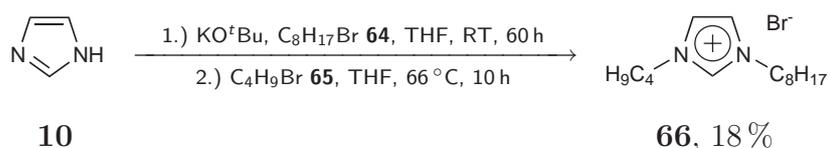


Abbildung 89: Eintopfreaktion zur doppelten Alkylierung von Imidazol **10**.

Mit dem entwickelten Alkylierungsverfahren konnten ebenfalls Benzimidazol **49** und 2-Methylbenzimidazol **50** *N*-alkyliert werden (Abb. 90 und Abb. 91). Auch hier wurde durch die Deprotonierung mit Kalium-*tert.*-Butylat unter Ausbildung eines Gels bewirkt. Durch Umsetzung mit Methyljodid **15** konnten die Alkylierungsprodukte erhalten und im Vakuum destillativ gereinigt werden.

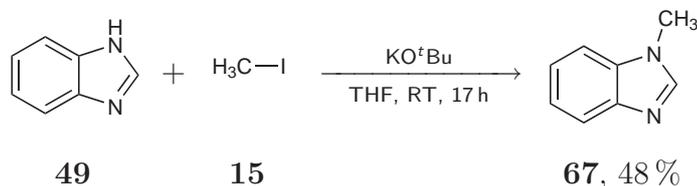


Abbildung 90: *N*-Alkylierung von Benzimidazol **49**.

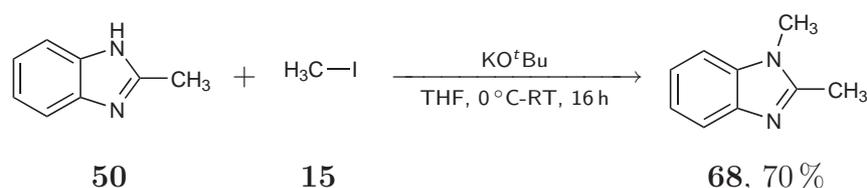


Abbildung 91: *N*-Alkylierung von 2-Methylbenzimidazol **50**.

### 1.3. Darstellung von 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol

Durch Reaktion von Styroloxid *rac*-**14** mit Imidazol **10** in Aceton konnte *rac*-**13** in akzeptabler Ausbeute erhalten werden (Abb. 92). *rac*-**13** stellt eine geeignete

Vorstufe zur Synthese hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten dar, da die Funktionalität der Seitenkette mit gängigen *N*-Alkylierungsmitteln kompatibel ist.

Diverse Optimierungsversuche (Tab. 2) unter Verwendung von Mikrowellenheizung, Säurezusatz, Wechsel des Lösemittels oder Reaktion im Autoklaven unter Argondruck führten zu keiner Verbesserung der Ausbeuten, lediglich in einigen Fällen zur Reduktion der Reaktionszeit. Die in [107] angegebene Ausbeute konnte nicht erreicht werden, vielmehr stehen die Ausbeuten im Einklang mit [108, 109], jedoch ohne die dort verwendeten Drücke im Kilobarbereich zu benötigen.

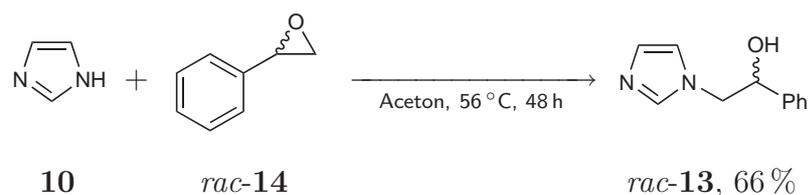


Abbildung 92: Öffnung von Styroloxid *rac*-**14** mit Imidazol **10**.

Tabelle 2: Optimierungsversuche zur Synthese von *rac*-**13**.

Lösemittel	T / °C	p <sup>+</sup> / bar	t	Ausbeute / %
Aceton	56	0	48 h	66 <sup>a</sup>
CH <sub>3</sub> CN	90	0	18 h	44 <sup>a</sup>
Ethylacetat	80	20	4 h	50 <sup>a</sup>
-	100 (μW)	0-5	2 min	40-50 <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> CN	45-95 (μW)	0	16 min	56 <sup>b</sup>
Ethylacetat	80 (μW)	0	30 min	40-50 <sup>a</sup>

p<sup>+</sup>: Überdruck gegenüber Atmosphärendruck

<sup>a</sup> vor Aufarbeitung farbloser Feststoff, gelbe Lösung

<sup>b</sup> vor Aufarbeitung braunes Wachs

Das Produkt konnte trotz moderater Ausbeute problemlos in guter Reinheit erhalten werden. Anhand der NMR-Spektren konnte belegt werden, dass das isolierte Material kein Regioisomerenmisch bezüglich der Richtung der Epoxidöffnung darstellt. Es wurden weiterhin aus dem Reaktionsgemisch für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten, welche die Regioselektivität der Reaktion bestätigen (Abb. 93). Die Elementarzelle der Kristalle ist heterochiral aufgebaut und weist Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxygruppe und N-2 auf.

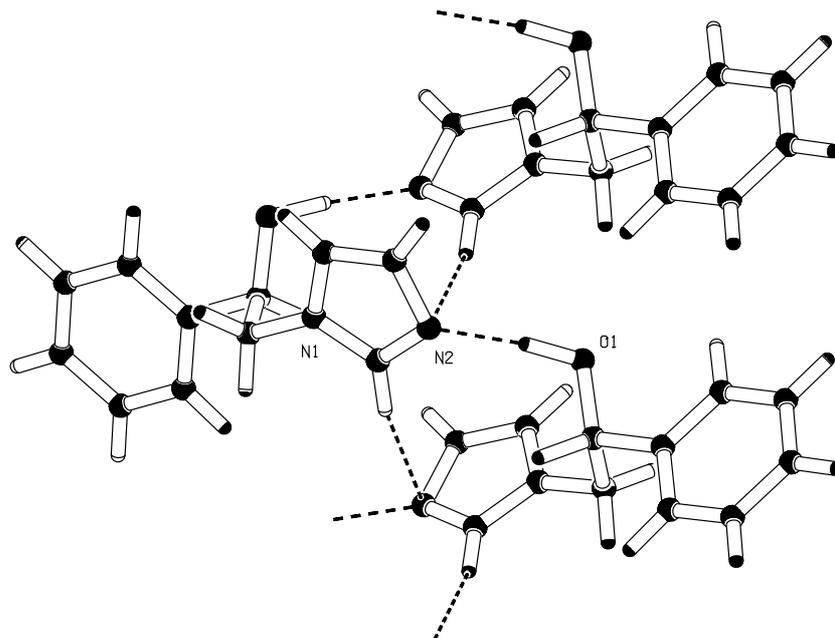


Abbildung 93: Verdeutlichung der Wasserstoffbrückenbindungen in der durch Röntgenbeugung bestimmten Kristallstruktur von *rac*-**13**.

Die Reaktion wurde in gleicher Weise mit enantiomerenreinem (*R*)-Styroloxid **13** durchgeführt (Abb. 94).

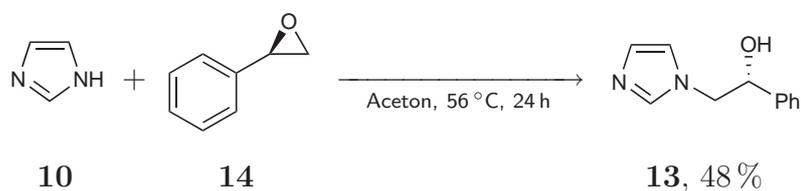


Abbildung 94: Öffnung von (*R*)-Styroloxid **14** mit Imidazol **10**.

Durch Umkristallisation aus siedendem Acetonitril konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Produktes **13** erhalten werden, welche eine vom Racemat verschiedene Kristallstruktur mit einer homochiralen Elementarzelle aufweisen (Abb. 95). Die absolute Konfiguration der Kristalle konnte aufgrund des Fehlens von Schweratomen nicht bestimmt werden. Dagegen konnten Kristalle des Hydrobromids erhalten werden, deren Qualität ausreichte, um die absolute Konfiguration zweifelsfrei zu bestimmen (Abb. 96). Dies sowie der mit der Literatur [109] übereinstimmende Drehwert bestätigt den Verlauf der Reaktion unter Retention der Konfiguration am Stereozentrum.

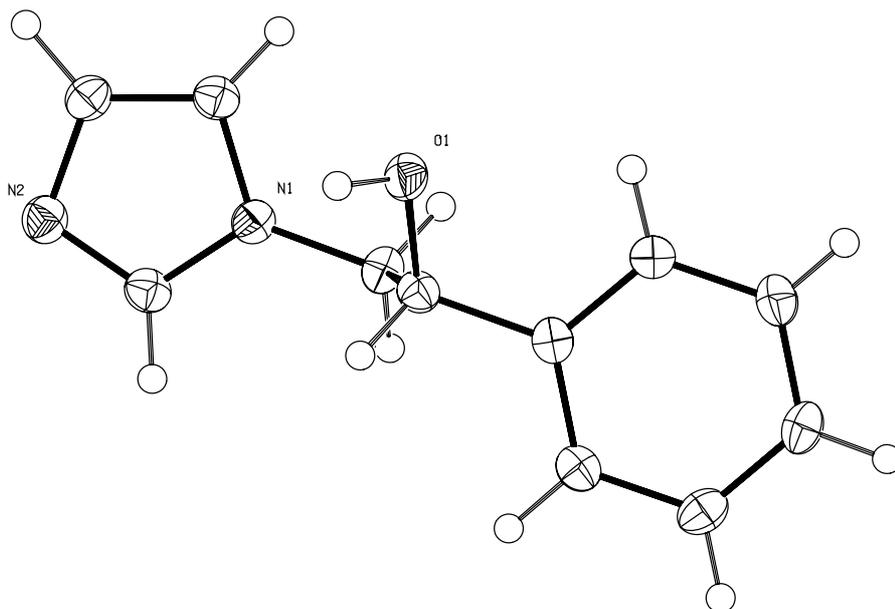


Abbildung 95: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von **13**.

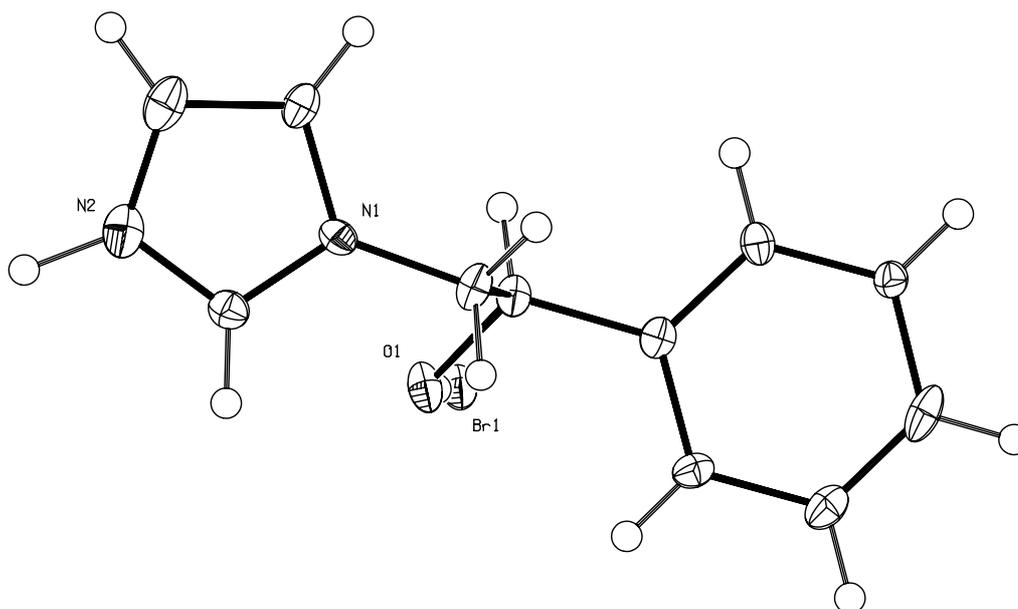


Abbildung 96: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von **13·HBr**.

## 2. Synthese unfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

Für die spektroskopischen und chemischen Untersuchungen wurden unfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten benötigt. Die Mehrzahl wurde ausgehend von *N*-Methylimidazol **6** synthetisiert. Einige weitere Verbindungen wurden aus den Beständen des Arbeitskreises entnommen oder als Spende von der Solvent Innovation GmbH erhalten.

### 2.1. Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbromiden

Für die weitere Umwandlung in unfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten wurde eine Reihe von Dialkylimidazoliumbromiden (Tab. 3) durch lösemittelfreie Alkylierung gemäß Abb. 97 dargestellt. Die Produkte konnten in akzeptablen Ausbeuten erhalten werden.

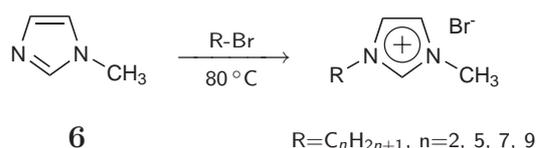


Abbildung 97: Quaternisierungsreaktionen an *N*-Methylimidazol.

Es wurde dabei die von Sven Arenz entwickelte Aufarbeitungsmethode [186] verwendet, bei der die ungereinigten Reaktionsmischungen in eisgekühltes Ethylacetat getropft und das Produkt durch starkes Rühren zur Präzipitation beziehungsweise Kristallisation gebracht wird.

Tabelle 3: Ergebnisse der Synthesen unfunktionalisierter Dialkylimidazoliumbromide.

Journal-Nr.	Ionische Flüssigkeit	Ausbeute / %
800	[C <sub>2</sub> mim]Br <b>27</b>	63
723	[C <sub>5</sub> mim]Br <b>69</b>	67
724	[C <sub>7</sub> mim]Br <b>70</b>	61
725	[C <sub>9</sub> mim]Br <b>71</b>	65
726	[C <sub>11</sub> mim]Br <b>72</b>	59

## 2.2. Synthese von Bis(trifluormethansulfon)amid- und Tetrafluorborat-ILs durch Anionenmetathese

Die zuvor beschriebenen Dialkylimidazoliumbromide wurden in die entsprechenden  $\text{Tf}_2\text{N}$ -Salze überführt [42] (Abb. 98, Tab. 4).

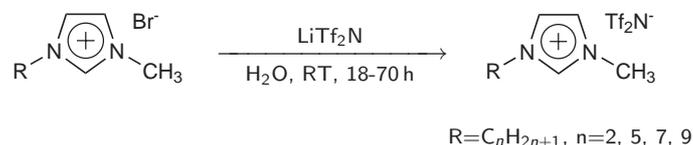


Abbildung 98: Anionenmetathese von Bromid zu Bis(trifluormethansulfon)amid.

Basierend auf der geringen Löslichkeit der oben beschriebenen Imidazoliumhalogenide in Ethylacetat wurde ein verbessertes Verfahren für den Anionenaustausch zu Bis(trifluormethansulfon)amid-Salzen entwickelt, welches bei der Synthese von  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **73** und für die in Teil V, Abschnitt 5 beschriebenen hydroxyfunktionalisierten ILs verwendet wurde. Wie Tab. 4 und Tab. 11 (Teil V, Abschnitt 5) zu entnehmen ist, führt dieses Verfahren zu hohen Ausbeuten im Bereich von 90%. Nach dem neuen Verfahren werden zunächst – wie auch zuvor – das Imidazoliumhalogenid und  $\text{LiTf}_2\text{N}$  in Wasser gelöst und gerührt, bis sich das Produkt als zweite Phase abscheidet. In Löslichkeitsversuchen zeigte sich, dass alle getesteten (unfunktionalisierten und hydroxy-funktionalisierten) ILs mit dem  $\text{Tf}_2\text{N}$ -Anion sehr gut in Ethylacetat löslich sind. Anstatt einer Phasenseparation wird daher das zweiphasige Gemisch mit Ethylacetat extrahiert, wobei die organische Phase nahezu frei von Halogenidsalzen bleibt. Durch Waschen mit wenig Wasser und Entfernen des Lösemittels der organischen Phase können die  $\text{Tf}_2\text{N}$ -ILs halogenidfrei in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Die verbesserten Ausbeuten können auf die geringeren Verluste durch die Waschvorgänge zurückgeführt werden. Ferner sind gerade funktionalisierte  $\text{Tf}_2\text{N}$ -Salze merklich wasserlöslich, so dass bei einer einfachen Separation von IL-Phase und Wasser nach dem Austausch deutlicher Verlust and Produkt eintritt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Anionenmetathesen von Imidazoliumbromiden zu Bis(trifluormethansulfon)amid-Salzen.

Journal-Nr.	Ionische Flüssigkeit	Ausbeute / %
808	[C <sub>2</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N <b>73</b>	91 <sup>a</sup>
738	[C <sub>5</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N <b>74</b>	67 <sup>b</sup>
739	[C <sub>7</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N <b>75</b>	77 <sup>b</sup>
740	[C <sub>9</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N <b>76</b>	77 <sup>b</sup>
741	[C <sub>11</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N <b>77</b>	78 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>: Extraktion mit Ethylacetat

<sup>b</sup>: Phasenseparation (altes Verfahren)

Weiterhin wurde aus den Dialkylimidazoliumhalogeniden eine Reihe von Tetrafluoroborat-ILs nach Literaturvorschrift [91] synthetisiert. Dabei wurde das jeweilige Imidazoliumbromid mit Natriumtetrafluoroborat in Aceton gerührt, wobei aufgrund der schlechten Löslichkeit anorganischer Salze in Aceton Natriumbromid ausfiel (Abb. 99). Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefasst.

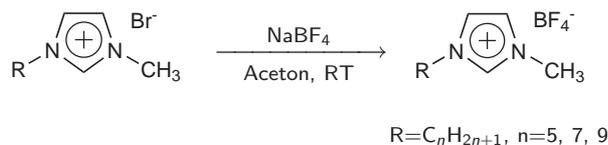


Abbildung 99: Anionenmetathese von Bromid zu Tetrafluoroborat.

Tabelle 5: Ergebnisse der Synthesen unfunktionalisierter Tetrafluoroborat-ILs.

Journal-Nr.	Ionische Flüssigkeit	Ausbeute / %
733	[C <sub>5</sub> mim]BF <sub>4</sub> <b>78</b>	47
734	[C <sub>7</sub> mim]BF <sub>4</sub> <b>79</b>	61
735	[C <sub>9</sub> mim]BF <sub>4</sub> <b>80</b>	59
736	[C <sub>11</sub> mim]BF <sub>4</sub> <b>81</b>	60

### 3. Reaktivität unfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

Die Untersuchungen zur Deuterierung ionischer Flüssigkeiten teilten sich in Untersuchungen um H/D-Isotopenaustausch am Imidazoliumring und die Nutzung der Ergebnisse im Rahmen der Synthese selektiv und vollständig deuterierter ILs.

#### 3.1. H/D-Austausch am Imidazoliumring ionischer Flüssigkeiten

In Anbetracht des in Teil III, Abschnitt 2.2 dargelegten Kenntnisstandes wurde erwartet, dass präparativ nutzbare Deuterierung unfunktionalisierter Imidazolium-ILs in geeignetem deuterierten Lösemittel unter Zusatz von Base möglich sein sollte. Aufgrund der widersprüchlichen Daten in der Literatur (vgl. Teil III, Abschnitt 2.2) wurden jedoch die Austauschreaktionen zunächst systematisch untersucht.

##### 3.1.1. Versuchsreihen zum basenkatalysierten H/D-Austausch

Ionische Flüssigkeiten mit verschiedenen Anionen wurden in Versuchsreihen zur Ringdeuterierung (Abb. 100) eingesetzt, um zu ermitteln, welche Basen geeignet sind und welche Lösemittel und Konzentrationen verwendet werden können.

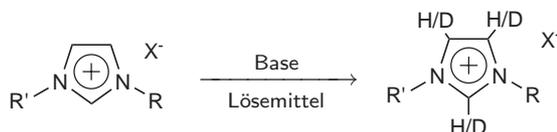


Abbildung 100: Bildung deuterierter Imidazoliumkationen durch H/D-Austausch.

Dafür wurden die beiden Lösemittel  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OD}$  als günstige Deuteriumquellen sowie Cäsiumhydroxidmonohydrat als stärkste Alkalimetallhydroxidbase und Kaliumcarbonat als schwache Base gewählt. In die Versuchsreihen wurden die in Teil V, Abschnitt 2 dargestellten ILs sowie einige Proben kommerziell hergestellter ILs einbezogen.

Bei den Versuchen wurde beobachtet, dass ein gutes Vermischen von IL und Lösemittel vor der Zugabe der Base wesentlich ist, um eine Verfärbung der IL – welche das offensichtlichste Zeichen einer beginnenden Zersetzung darstellt – zu vermeiden. Die meisten getesteten ILs zeigten ohne Zusatz von Lösemittel in direktem

Kontakt mit den verwendeten Basen innerhalb von Minuten eine deutliche gelbe Färbung.

Weiterhin wurde nach den bei anfänglichen Versuchen mit D<sub>2</sub>O als Lösemittel auftretenden Löslichkeitsproblemen mit längerkettigen ILs durchgängig mit CH<sub>3</sub>OD als Lösemittel gearbeitet.

Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde der Protonengehalt in den einzelnen Positionen (Abb. 101) der ILs bestimmt und daraus der Deuteriumgehalt errechnet. Für die Halogenidsalze wurde in einigen Fällen bei Zusatz von starker Base das Auftreten neuer Signale im Spektrum beobachtet. In den Proben ionischer Flüssigkeiten mit anderen Anionen als Halogeniden wurden keine Anzeichen für eine Zersetzung der ionischen Flüssigkeiten gefunden. Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Tab. 6 zusammengefasst.

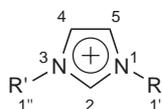


Abbildung 101: Nummerierungsschema für Dialkylimidazoliumkationen.

Aus den Daten der Versuchsreihen konnten mehrere wesentliche Punkte abgeleitet werden. Alle getesteten ionischen Flüssigkeiten konnten mit starker Base zum Austausch in allen Ringpositionen gebracht werden, wobei nach ausreichender Reaktionszeit eine Gleichverteilung des Deuteriums zwischen den drei Positionen erfolgte. Dies legt nahe, dass alle Reaktionen ein statistisches Gleichgewicht erreichten. Unter der plausiblen Annahme, dass der energetische Effekt des Isotopenaustausches für alle Ringpositionen sehr ähnlich ist, entspricht eine rein statistische Gleichverteilung dem zu erwartenden Ergebnis.

Die Halogenide konnten nicht in Methanol-*d* mit starker Base zur Reaktion gebracht werden, da zumindest ein Teil der IL einem Anionenaustausch mit der Hydroxid-Base unterlag und anorganisches Halogenidsalz ausgefällt wurde. In Wasser trat dieses Problem aufgrund guter Löslichkeit des Salzes nicht auf.

Bei den Proben ohne zugesetzte Base sowie denjenigen unter Zusatz von schwacher Base stellte sich ein gemischtes Bild der Reaktivität ein. Während einige ILs keinerlei Austausch zeigten, tauschten andere in der 2-Position bereitwillig aus. Da dies auch in der homologen Reihe der Methylalkylimidazoliumtetrafluoroborate und -bis(trifluormethansulfon)amide auftrat, erscheint es unwahrscheinlich, dass die beobachteten Reaktivitätsunterschiede in der Struktur der ILs begründet liegen.

Tabelle 6: Ergebnisse der Versuchreihen zum H/D-Austausch am Imidazoliumring. Es wurden keine Base, 0.2 eq CsOH·H<sub>2</sub>O oder 20 vol% gesättigter K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung in Methanol verwendet. Reaktionen in Methanol wurden bei 40 °C, solche in Deuteriumoxid bei 60 °C durchgeführt.

IL	Lösemittel	keine Base		CsOH·H <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
		% D <sup>a</sup>		% D <sup>a</sup>		% D <sup>a</sup>	
		C-2	C-4/5	C-2	C-4/5	C-2	C-4/5
[C <sub>2</sub> mim]Br	CH <sub>3</sub> OD	89	0	Niederschlag <sup>c</sup>		–	–
[C <sub>2</sub> mim]EtSO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub> OD	86	0	77	83	79	85
[C <sub>2</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub> OD	16	0	62	82	84	51
[C <sub>2</sub> mim]MeSO <sub>3</sub> <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub> OD	42	24	82	85	72	86
[C <sub>4</sub> mim]Br	CH <sub>3</sub> OD	12	0	Niederschlag <sup>c</sup>		75	64
[C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub> OD	87	10	88	86	82	60
[C <sub>10</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub> OD	76	10	90	86	–	–
[C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OD	92	3	80	79	82	45
[C <sub>5</sub> mim]BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OD	2	0	70	78	88	3
[C <sub>7</sub> mim]BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OD	6	5	74	76	86	4
[C <sub>8</sub> mim]BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OD	8	0	73	78	79	6
[C <sub>9</sub> mim]BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OD	11	5	74	79	78	6
[C <sub>10</sub> mim]BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OD	3	0	65	75	83	85
[C <sub>11</sub> mim]BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OD	10	0	71	77	79	0
[C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub>	D <sub>2</sub> O	71	6	–	–	–	–
[C <sub>5</sub> mim]BF <sub>4</sub>	D <sub>2</sub> O	0	0	–	–	–	–
[C <sub>7</sub> mim]BF <sub>4</sub>	D <sub>2</sub> O	0	6	–	–	–	–
[C <sub>8</sub> mim]BF <sub>4</sub>	D <sub>2</sub> O	12	6	–	–	–	–
[C <sub>8</sub> mim]Br	D <sub>2</sub> O	0	0	–	–	–	–
[C <sub>9</sub> mim]BF <sub>4</sub>	D <sub>2</sub> O	3	6	–	–	–	–
[C <sub>10</sub> mim]BF <sub>4</sub>	D <sub>2</sub> O	29	6	–	–	–	–
[C <sub>11</sub> mim]BF <sub>4</sub>	D <sub>2</sub> O	4	6	–	–	–	–

<sup>a</sup>bestimmt aus den <sup>1</sup>H NMR Integralen gegenüber dem NCH<sub>2</sub> Integral, Unsicherheit kann mit 5% angenommen werden.

<sup>b</sup>bezogen von der Solvent Innovation GmbH

<sup>c</sup>Ausfällung eines Salzes; siehe Text

Einige Proben wurden daher mittels  $^1\text{H}$ -NMR genauer untersucht, wobei sich bei stark austauschenden Proben zeigte, dass diese gut detektierbare Mengen an *N*-Methylimidazol **6** enthielten, welches in einzelnen Proben mit bis zu 1 % (bestimmt über die NMR-Integrale ohne Kalibration) in der IL vorlag. *N*-Methylimidazol **6** stellt aufgrund seiner basischen Reaktion eine plausible Ursache für den erhöhten Austausch in diesen Proben dar. Angesichts der gängigen IL-Synthesewege sowie dem Auftreten als Zersetzungsprodukt von imidazoliumbasierten ILs stellt die Anwesenheit von *N*-Methylimidazol **6** mit hoher Wahrscheinlichkeit die Ursache für die widersprüchlichen Daten in der Literatur dar.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurden Proben der in reiner Form nicht austauschenden IL  $[\text{C}_5\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **74** mit verschiedenen Mengen an *N*-Methylimidazol **6** den oben beschriebenen Austauschbedingungen unterworfen. Wie in Tab. 7 zu erkennen ist, reicht bereits 1 mol% *N*-Methylimidazol **6** aus, um weitgehenden Austausch in der 2-Position zu bewirken.

Tabelle 7: Einfluss von *N*-Methylimidazol **6** auf den H/D-Austausch am Imidazoliumring von  $[\text{C}_5\text{mim}]\text{BF}_4$  **78**.

eq <i>N</i> -Methylimidazol	% Deuterium <sup>a</sup>	
	C-2	C-4/5
0	2	0
0.01	74	0
0.025	86	0
0.05	88	7
0.1	85	8
0.2	84	3

<sup>a</sup> bestimmt aus den  $^1\text{H}$  NMR Integralen gegenüber dem  $\text{NCH}_2$  Integral, Unsicherheit kann mit 5 % angenommen werden.

Mit diesen Ergebnissen können auch die Daten der Versuchsreihen unter Zusatz von Kaliumcarbonat erklärt werden. Saubere, selbst nicht austauschende ILs werden in der 2-Position deuteriert mit wenig oder keinem Austausch in 4- und 5-Position. Liegt jedoch in der IL bereits genug Base vor, um die 2-Position signifikant austauschen zu lassen, genügt der Zusatz an Kaliumcarbonat um Austausch in allen Ringpositionen zu bewirken. Die geringeren Deuteriumgehalte im Vergleich zur Reaktion mit starker Base lassen sich durch eine geringere Austauschgeschwindigkeit erklären. Diese Annahme wird durch die ungleiche Verteilung des

Deuteriums auf die Ringpositionen unterstützt (vgl. Teil V, Abschnitt 8). Es kann also gefolgert werden, dass H/D-Austausch in Deuteriumoxid oder Methanol mit starken Basen für einen weiten Bereich an imidazoliumbasierten ILs zu vollständig ringdeuterierten Verbindungen führt, für die Synthese selektiv in der 2-Position deuterierter ILs dagegen eine schwache Base in geringer Konzentration verwendet werden sollte. Ferner konnte gezeigt werden, dass reine Imidazolium-ILs mit den Anionen  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  nicht signifikant austauschen.

### 3.1.2. Übertragung der H/D-Austauschreaktion auf einen präparativen Maßstab

An  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  und  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  wurde die Durchführbarkeit der Austauschreaktion im präparativen Maßstab getestet. Proben dieser ionischen Flüssigkeiten wurden in deuteriertem Lösemittel gelöst, mit Base versetzt und für 12-48 h gerührt. Die Reaktionen wurden durch Neutralisation mit den korrespondierenden Säuren gequench und die Ansätze aufgearbeitet.

Wie in Tab. 8 dargestellt, konnte mit allen starken Basen der Austausch in allen drei Ringpositionen bewirkt werden. Unter Zusatz von Alkalimetallhydroxiden wurde nach 12 h vollständiger Austausch in allen drei Positionen erhalten. Die resultierenden Deuterierungsgrade liegen auf vergleichbarem Niveau von 95 % für  $\text{D}_2\text{O}$  und 90 % für  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Aufgrund der statistischen Natur der Verteilung der Isotope zwischen Lösemittel und IL ist zu erwarten, dass der Deuteriumgehalt durch einen zweiten Austausch mit frischem Lösemittel erhöht werden kann.

Tabelle 8: Deuterierungsausbeuten bei Optimierung der präparativen Deuterierung ionischer Flüssigkeiten.

Journal-Nr.	IL	Base	LM	t / h	% Deuterium	
					H-2	H-4/5
750	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$	CsOH	$\text{D}_2\text{O}$	12 <sup>a</sup>	95	95, 95
201	$[\text{C}_8\text{mim}]\text{BF}_4$	CsOH	$\text{D}_2\text{O}$	18 <sup>a</sup>	98	98, 97
758	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$	KOH	$\text{D}_2\text{O}$	18 <sup>a</sup>	95	95, 95
759	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$	NaOH	$\text{D}_2\text{O}$	18 <sup>a</sup>	95	95, 95
763	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{D}_2\text{O}$	12 <sup>a</sup>	98	47, 57
762	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$	CsOH	$\text{CH}_3\text{OD}$	24 <sup>b</sup>	91	84, 86
771	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$	CsOH	$\text{CH}_3\text{OD}$	48 <sup>a</sup>	89	90, 90

Eine Zuordnung von 4- und 5-Position im  $^1\text{H}$ -Spektrum wurde nicht durchgeführt.

<sup>a</sup> 60 °C, <sup>b</sup> Raumtemperatur

Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Ergebnisse der Versuchsreihen und der Tests

im präparativen Maßstab kann angenommen werden, dass die Methode für etliche Imidazoliumsalze anwendbar ist, solange geeignete Löslichkeiten (bzgl. Austauschreaktion und anschließender Extraktion) und eine ausreichende Stabilität gegenüber der verwendeten Base vorliegen.

Bei der Entwicklung der im folgenden Abschnitt dargestellten Verfahren zeigte sich, dass eine Neutralisation der wässrigen Reaktionsmischungen nicht vonnöten ist, da die Base bei Extraktion mit organischen Lösemitteln in der wässrigen Phase verbleibt. Die Basenfreiheit des aus der organischen Phase zurückgewonnen Produkts war dabei so gut, dass eine Probe  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{-d}_3\text{BF}_4$  **82** in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst nach drei Tagen bei  $60^\circ\text{C}$  keinerlei H/D-Austausch zeigte.

## 4. Synthese deuterierter ionischer Flüssigkeiten

Die Anwendung der Deuterierungsverfahren konnte am Beispiel der beiden ionischen Flüssigkeiten  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{BF}_4$  und  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  demonstriert werden. Für die Synthese perdeuterierter ionischer Flüssigkeiten wurde das 1-Ethyl-3-methylimidazoliumkation gewählt, da ILs mit diesem Kation weit verbreitet sind und die geringe Zahl der nötigen Deuteriumkerne die Kosten begrenzt. Ferner sind die benötigten perdeuterierten Alkylierungsmittel für diese Kettenlängen noch kommerziell verfügbar. Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 9 zusammengefasst.

### 4.1. Synthese von $[\text{C}_4\text{mim}]\text{-d}_1\text{BF}_4$

Selektive Deuterierung in der 2-Position wurde durch Rühren von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** in Deuteriumoxid erreicht (Abb. 102), da gemäß obigen Überlegungen bereits ausreichend große Mengen an Base in der IL vorlagen. Dabei wurde ein Deuterierungsgrad von 96 % in der 2-Position erreicht.

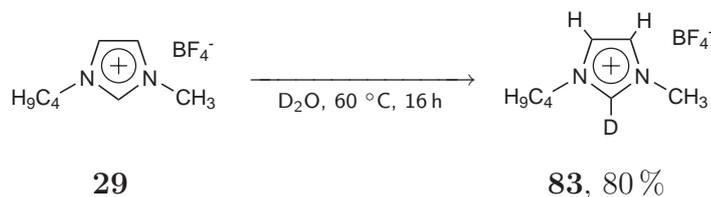
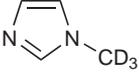
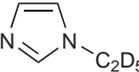
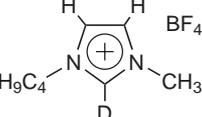
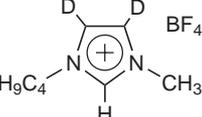
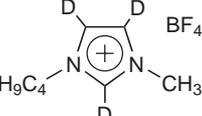
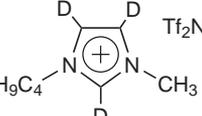
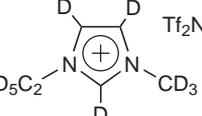
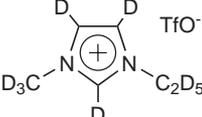


Abbildung 102: Deuterierung der 2-Position von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** mit  $\text{D}_2\text{O}$ .

Tabelle 9: Zusammenfassung der dargestellten deuterierten Verbindungen.

Journal-Nr.	Produkt	Ausbeute / %	
221		<b>33</b>	53
276		<b>91</b>	52
222		<b>48</b>	74
233		<b>83</b>	80
302		<b>84</b>	41
750		<b>82</b>	90
771		<b>85</b>	85
223		<b>88</b>	78
224		<b>89</b>	85
280		<b>92</b>	66
281		<b>90</b>	71

## 4.2. Synthese von [C<sub>4</sub>mim]-d<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>

Die am Ring vollständig deuterierte IL [C<sub>4</sub>mim]-d<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> **82** wurde durch Rühren von [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> mit 16 mol% Cäsiumhydroxidmonohydrat in Deuteriumoxid für 12 h erhalten (Abb. 103). Das Produkt wurde in Deuterierungsgraden von 94 % in den 2-, 4- und 5-Positionen erhalten.

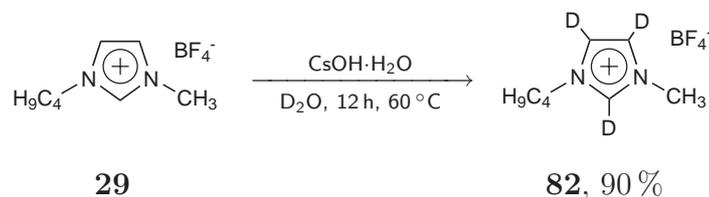


Abbildung 103: Deuterierung der Ringpositionen von [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> **29** mit CsOH·H<sub>2</sub>O in D<sub>2</sub>O.

## 4.3. Synthese von [C<sub>4</sub>mim]-d<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>

Aufgrund der beiden zuvor beschriebenen Synthesen konnte davon ausgegangen werden, dass durch zweifachen Isotopenaustausch die Synthese der in 4- und 5-Position deuterierten, in 2-Position jedoch protonierten Spezies möglich wäre. Zunächst wurde [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> **29** zu dem am Ring vollständig deuterierten IL **82** umgesetzt und in einem zweiten Austausch die 2-Position reprotoniert (Abb. 104). Das Produkt wurde lediglich in 41 % Ausbeute erhalten, was auf nicht optimale Extraktionsvorgänge bzw. die hohe Wasserlöslichkeit der IL zurückgeführt wurde. Der Deuteriumgehalt liegt dagegen bei sehr guten Werten von 0 % in der 2-Position und je 95 % in den beiden anderen Positionen.

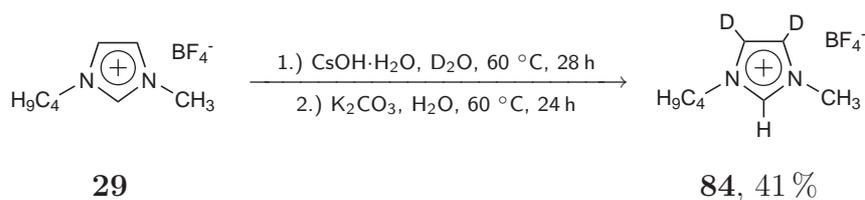


Abbildung 104: Selektive Deuterierung von [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> **29** in 4- und 5-Position durch doppelten Isotopenaustausch.

## 4.4. Synthese von [C<sub>4</sub>mim]-d<sub>3</sub>Tf<sub>2</sub>N

Die Deuterierung der Ringprotonen der wasserunlöslichen IL [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N **23** konnte durch Rühren in deuteriertem Methanol unter Zusatz von 30 mol% Cäsi-

umhydroxidmonohydrat erreicht werden (Abb. 105). Das Produkt konnte in 85 % chemischer Ausbeute mit 90 % Deuterium in den Ringpositionen erhalten werden.

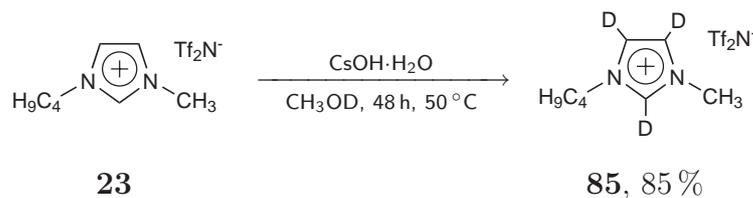


Abbildung 105: Deuterierung der Ringpositionen von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** mit  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  in Methanol-*d*.

#### 4.5. Synthese von $[\text{C}_4\text{mim}]\text{-d}_{11}\text{Tf}_2\text{N}$

Imidazol **6** wurde mit perdeuteriertem Methyljodid **86** und Kalium-*tert.*-Butylat unter Phasentransferkatalysebedingungen [93] alkyliert (Abb. 106). Es wurde anhand einer Literaturvorschrift verfahren, da die in Teil V, Abschnitt 1.2 vorgestellte Alkylierungsmethode noch nicht entwickelt war. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert und das Produkt **33** in 53 % Ausbeute und verunreinigt mit *tert.*-Butanol erhalten.

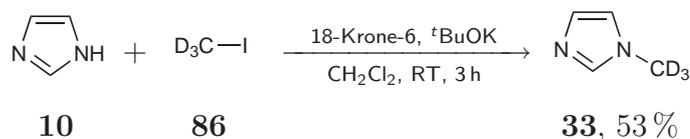


Abbildung 106: Trideuteromethylierung von Imidazol mit Methyljodid-*d*<sub>3</sub> **86**.

Durch Alkylierung von **33** mit perdeuteriertem Ethylbromid **87** konnte die ionische Flüssigkeit **48** in guter Ausbeute von 74 % erhalten werden (Abb. 107).

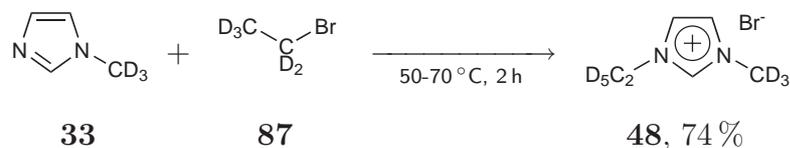
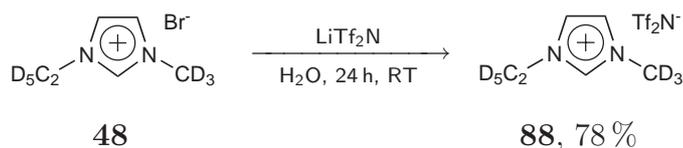
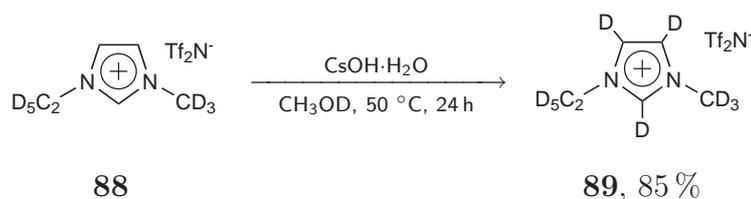


Abbildung 107: Ethylierung von *N*-Methylimidazol-*d*<sub>3</sub> **33** mit Ethylbromid-*d*<sub>5</sub> **87**.

Der Anionenaustausch von **48** zu **88** mit  $\text{LiTf}_2\text{N}$  nach dem für unfunktionalisierte ILs beschriebenen Verfahren konnte mit 78 % Ausbeute durchgeführt werden (Abb. 108). Für das Produkt konnte anhand der Protonen- und Deuteriumspektren ermittelt werden, dass weder Verlust von Deuterium durch Austausch in den Seitenketten noch Einbau von Deuterium in die Ringpositionen erfolgte.


 Abbildung 108: Anionenaustausch von Bromid zu Tf<sub>2</sub>N.

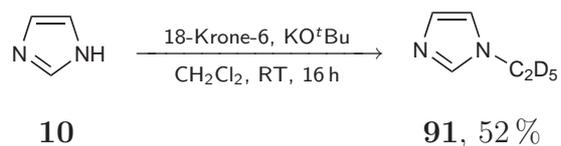
Anschließend konnte die seitenkettendeuterierte IL **88** mit der entwickelten Ringdeuterierungsmethodik mit Cäsiumhydroxidmonohydrat in D<sub>2</sub>O zur perdeuterierten Verbindung **89** umgesetzt werden. Das Produkt wurde in 85 % Ausbeute erhalten (Abb. 109). Der Deuteriumgehalt kann anhand des Protonen- bzw. Deuteriumspektrums nur abgeschätzt werden, da der genaue Deuterierungsgrad der verwendeten Alkylierungsmittel nicht bekannt ist und daher keinen Bezugspunkt bietet. Unter der Annahme des unteren garantierten Deuteriumgehaltes der Alkylierungsmittel von 99 %, ergibt sich ein Deuterierungsgrad von 90 % in allen Ringpositionen.


 Abbildung 109: Ringdeuterierung von [C<sub>2</sub>mim]-d<sub>8</sub>Tf<sub>2</sub>N **88**.

#### 4.6. Synthese von [C<sub>2</sub>mim]-d<sub>11</sub>TfO

Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit von Methyltriflat-*d*<sub>3</sub> jedoch nicht von Ethyltriflat-*d*<sub>5</sub> wurde die Reihenfolge der Anbringung der beiden Seitenketten bei der Synthese von [C<sub>2</sub>mim]-*d*<sub>11</sub>TfO **90** gegenüber der Synthese von [C<sub>4</sub>mim]-*d*<sub>11</sub>Tf<sub>2</sub>N **89** invertiert.

Durch Alkylierung von Imidazol **10** mit Ethylbromid-*d*<sub>5</sub> **87** nach obigem Verfahren wurde *N*-Ethylimidazol-*d*<sub>5</sub> **91** erhalten (Abb. 110).


 Abbildung 110: Pentadeuteroethylierung von Imidazol **10** mit Ethylbromid-*d*<sub>5</sub> **87**.

Dieses konnte nach einem von Merck KGaA publizierten Verfahren [88] in Hexan mit Methyltriflat- $d_3$  zu der ionischen Flüssigkeit  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{-}d_8\text{TfO}$  **92** umgesetzt werden (Abb. 111).

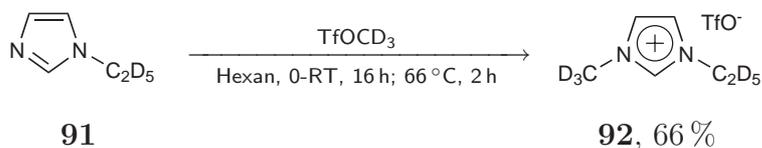


Abbildung 111: Quaternisierung von *N*-Ethylimidazol- $d_5$  **91** mit Methyltriflat- $d_3$ .

Vorversuche zeigten, dass  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{TfO}$  **93** zu polar ist, als dass es extraktiv aus Wasser zurückgewonnen werden kann. Daher konnte eine extraktive Abtrennung von der verwendeten Base aus der IL nicht in Betracht gezogen werden.

Mit der seitenkettendeutierten IL **92** wurde zunächst versucht, durch Natriumcarbonat eine Deuterierung herbeizuführen, da die Löslichkeit von Natriumcarbonat in dieser IL als äußerst gering beschrieben wurde [187]. Bei diesem Versuch wurde jedoch eine große Menge Feststoff neben geringer Ausbeute an ionischer Flüssigkeit erhalten.

Anhand der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren war kein markanter Unterschied zwischen Feststoff und reiner IL zu erkennen. Es konnte jedoch ein Teil des Feststoffes kristallisiert werden und so für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Aus der Kristallstruktur (Abb. 112) wird ersichtlich, dass der Feststoff ein gemischtes Natrium-Imidazoliumsalz der Trifluormethansulfonsäure darstellt. Dies legte nahe, die Nutzung metallhaltiger Basen bei Austauschreaktionen von Triflatsalzen zu vermeiden.

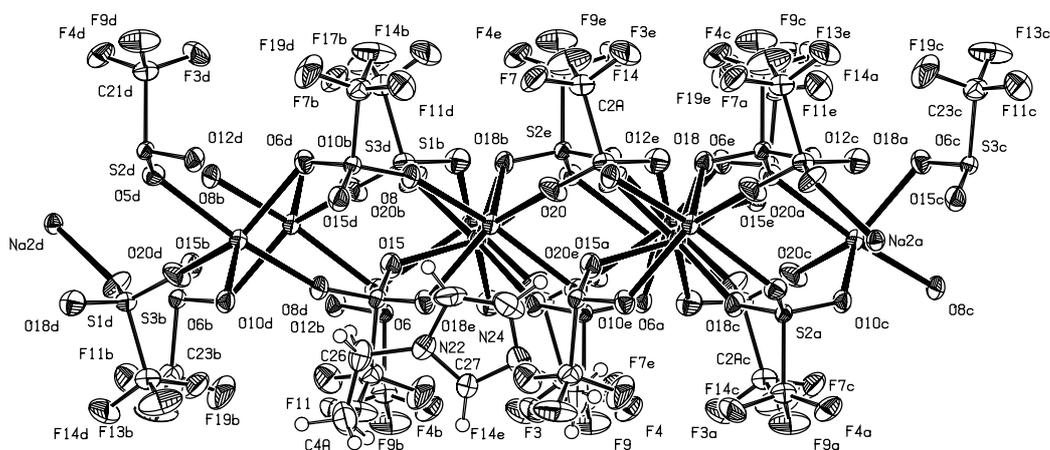


Abbildung 112: Kristallstruktur eines gemischten Natriumimidazoliumtriflates.

Im Rahmen der Synthese von  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{-}d_{11}\text{TfO}$  **90** wurde auf eine festphasengebundene Base ausgewichen. Das Ionenaustauscherharz Amberlyst IRA-400(OH) wurde (nach Regenerierung mit Natriumhydroxid und Waschen mit Wasser und Methanol) als Base verwendet und in Deuteriumoxid mit  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{-}d_8\text{TfO}$  **92** vorsichtig gerührt (Abb. 113). Nach präziser Neutralisation der Lösung mit Trifluormethansulfonsäure und Entfernen des Lösemittels wurde die perdeuterierte IL in einer Ausbeute von 71 % erhalten. Der Deuterierungsgrad am Ring kann wie oben anhand des Deuteriumspektrums nur abgeschätzt werden und beträgt ca. 90 % in der 2-Position und je ca. 95 % in den 4- und 5-Positionen.

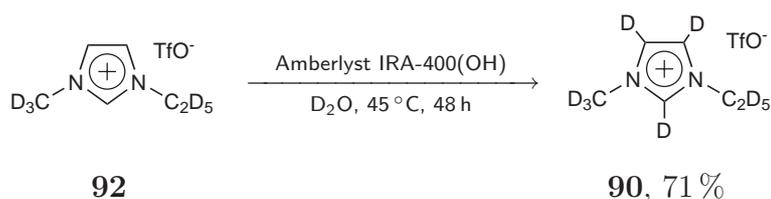
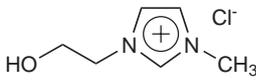
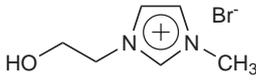
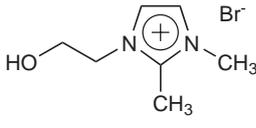
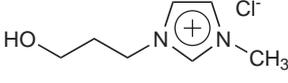
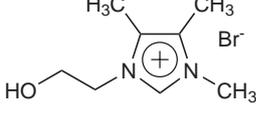
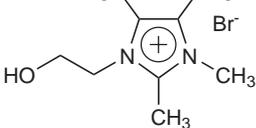
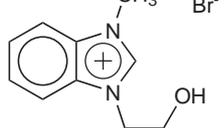
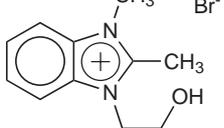
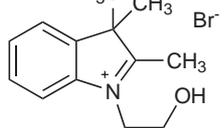


Abbildung 113: Ringdeuterierung von  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{-}d_8\text{TfO}$  **92**.



Tabelle 10: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der durchgeführten  $\omega$ -Hydroxyethylierungen.

Journal-Nr.	Produkt	Lösemittel	T / °C	Y <sup>b</sup> / %
710		–	100	63
714		–	70	74
287		–	60 <sup>a</sup>	41
192		–	90	85
309		CH <sub>3</sub> CN	82	64
317		CH <sub>3</sub> CN	82	75
320		CH <sub>3</sub> CN	82	73
310		CH <sub>3</sub> CN	82	14
253		CH <sub>3</sub> CN	82	27
296		CH <sub>3</sub> CN	82	41

<sup>a</sup>: Überhitzung; <sup>b</sup>: Isolierte Ausbeute

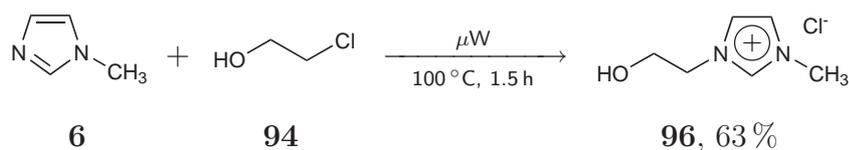


Abbildung 115: Alkylierung von *N*-Methylimidazol **6** mit 2-Chlorethanol **94** unter Mikrowellenbestrahlung.

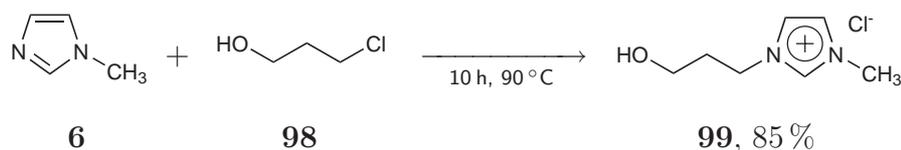


Abbildung 116: Quaternisierung von *N*-Methylimidazol **6** mit 3-Chlorpropanol **98**.

2-Bromethanol **95** erschien aufgrund seiner höheren Reaktivität das geeignetste Alkylierungsmittel für Synthesen ausgehend von höher substituierten Heterozyklen (vgl. Teil V, Abschnitt 1) und wurde im Folgenden zur Darstellung von 2-hydroxyethylsubstituierten Salzen ausschließlich verwendet.

Bei der Quaternisierungsreaktion von **9** [188] wurde, nachdem sich die Mischung selbst auf 80 °C erwärmt hatte, zeitverzögert eine sehr heftige Reaktion und daraus resultierend starke Nebenproduktbildung beobachtet. Das Produkt **100** konnte dementsprechend nur in geringer Ausbeute jedoch guter Reinheit erhalten werden (Abb. 117). Durch Umkristallisation wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten (Abb. 118).

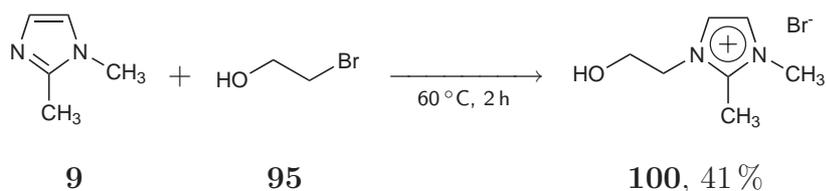
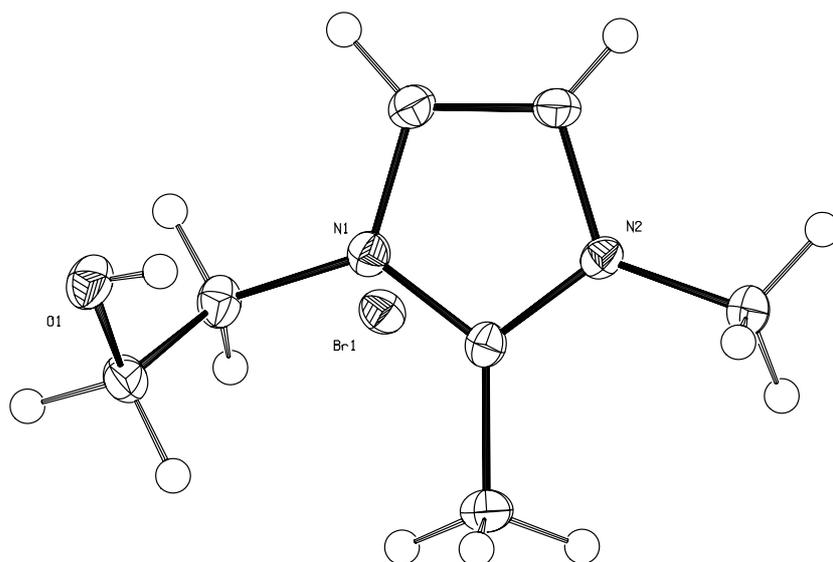


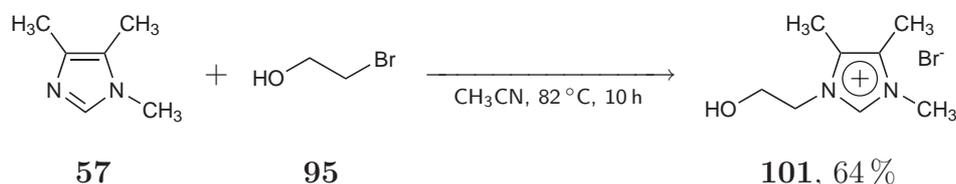
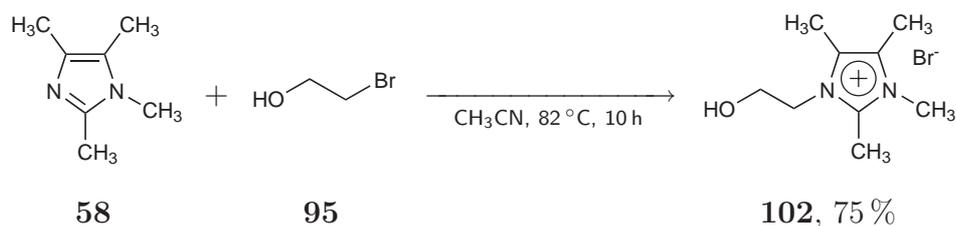
Abbildung 117: Quaternisierung von 1,2-Dimethylimidazol **9** mit 2-Bromethanol **95**.

Die weiteren Quaternisierungsreaktionen wurden in siedendem Acetonitril durchgeführt, um die Reaktionstemperatur bei ca. 80 °C zu halten. Die Produkte konnten in allen Fällen aus der Reaktionsmischung in bereits guter Reinheit ausgefällt werden. Der Großteil der dargestellten hydroxyfunktionalisierten Salze zeigte geringe bis mäßige Löslichkeit in kaltem Acetonitril; dementsprechend fiel in einigen Ansätzen bereits beim Erkalten Feststoff aus. Im Verlauf der Versuche


 Abbildung 118: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von **100**.

konnte ermittelt werden, dass Zusatz von Aceton und Kühlung auf einem Aceton/Trockeneisbad die höchsten Ausbeuten liefert.

Nach diesem Verfahren konnten die tri- und tetramethylsubstituierten Hydroxyethylimidazoliumsalze **101** und **102** dargestellt werden (Abb. 119 und Abb. 120). Für beide konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 121 und Abb. 122).


 Abbildung 119: Quaternisierung von 1,4,5-Trimethylimidazol **57** mit 2-Bromethanol **95**.

 Abbildung 120: Quaternisierung von 1,2,4,5-Tetramethylimidazol **58** mit 2-Bromethanol **95**.

Durch Hydroxykylierung der beiden *N*-Methylbenzimidazole **67** und **68** konnten ebenfalls die entsprechenden 2-hydroxyethylsubstituierten Verbindungen dargestellt werden (Abb. 123 und Abb. 124). Die geringe Ausbeute für **103** kann auf

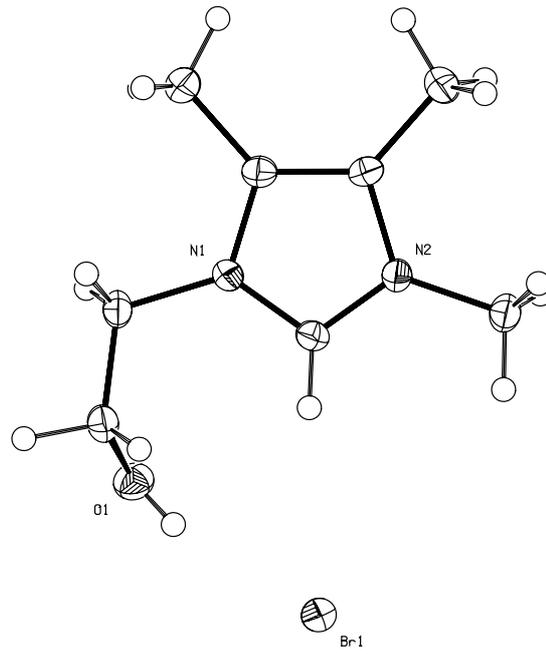


Abbildung 121: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von **101**.

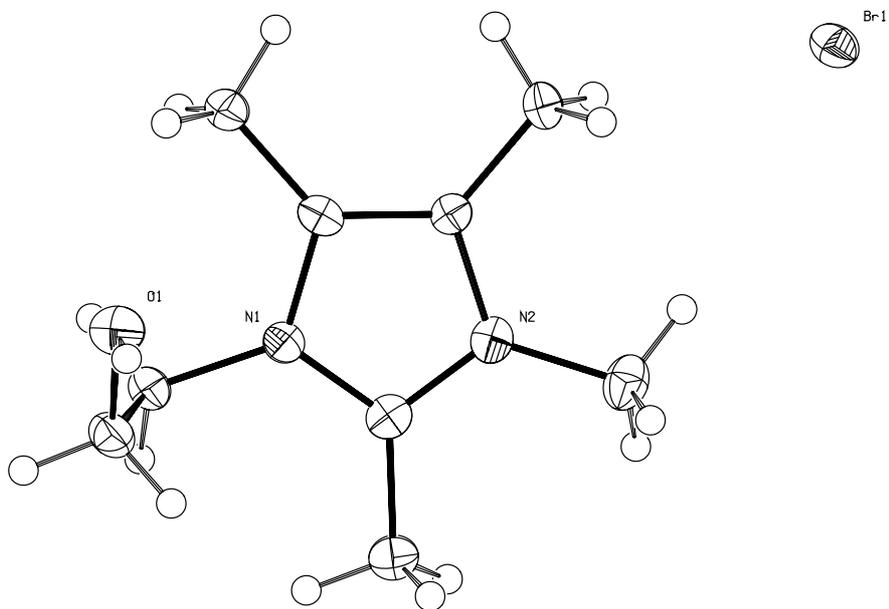


Abbildung 122: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von **102**.

zu gering gewählte Reaktionszeit oder die Isolation des Produktes ohne Zusatz von Aceton zu der Lösung zurückgeführt werden. Für beide Verbindungen konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 126 und Abb. 127).

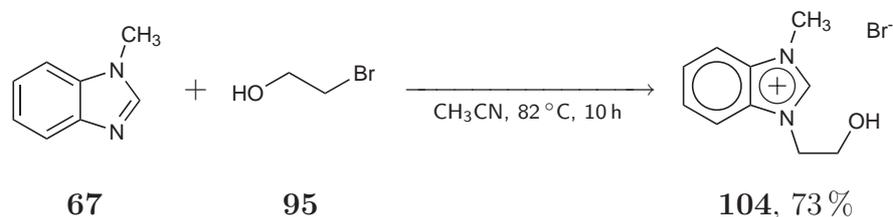


Abbildung 123: Quaternisierung von *N*-Methylbenzimidazol **67** mit 2-Bromethanol **95**.

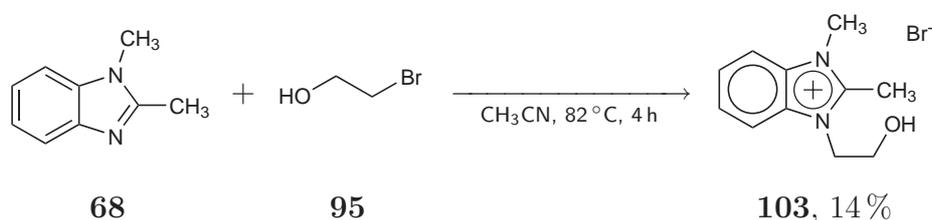


Abbildung 124: Quaternisierung von 1,2-Dimethylbenzimidazol **68** mit 2-Bromethanol **95**.

Der Versuch der Hydroxyalkylierung von 1-Methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol **59** unter vergleichbaren Bedingungen lieferte ein nicht näher charakterisiertes Produktgemisch (Abb. 125). Eine plausible Erklärung für den Fehlschlag unter den für alle anderen Verbindungen nutzbaren Bedingungen liegt in der nichtaromatischen Natur des Produkts. Somit würde sich die Anwendung der für die Synthese von quaternären Ammoniumsalzen verwendeten Bedingungen [189] anbieten.

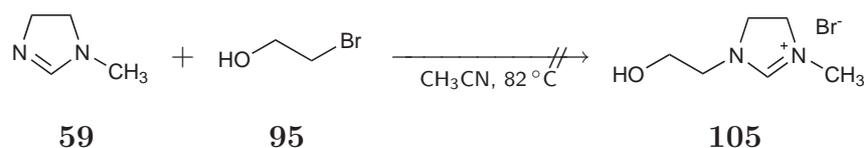


Abbildung 125: Quaternisierungsversuch mit 1-Methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol **59**.

## 5.2. Synthese hydroxyfunktionalisierter Indoliumsalze

Die kommerziell erhältliche heterozyklische Verbindung 2,3,3-Trimethylindolenin **106** wurde mit 2-Bromethanol **95** zu dem entsprechenden Hydroxyethylindoliumsalz umgesetzt (Abb. 128). Dabei wurde 2-Bromethanol **95** als Alkylierungsmittel

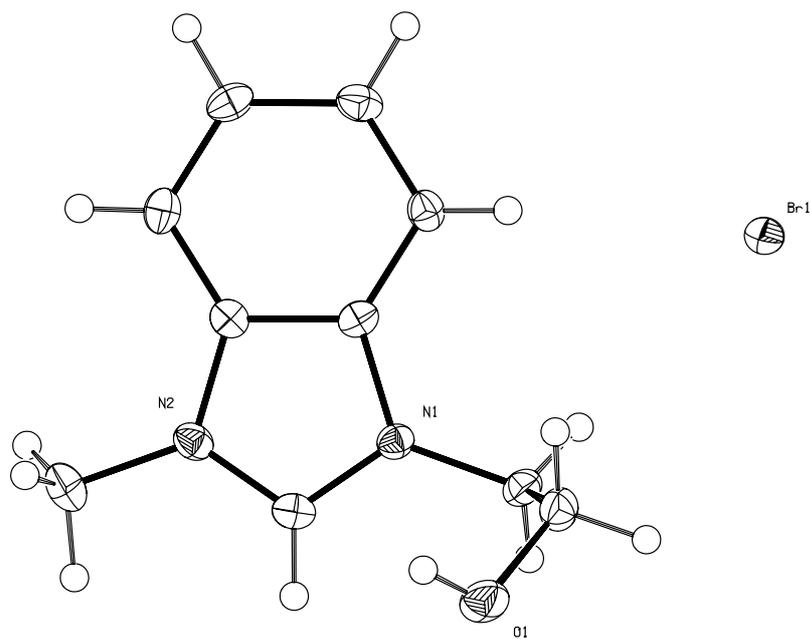


Abbildung 126: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von **104**.

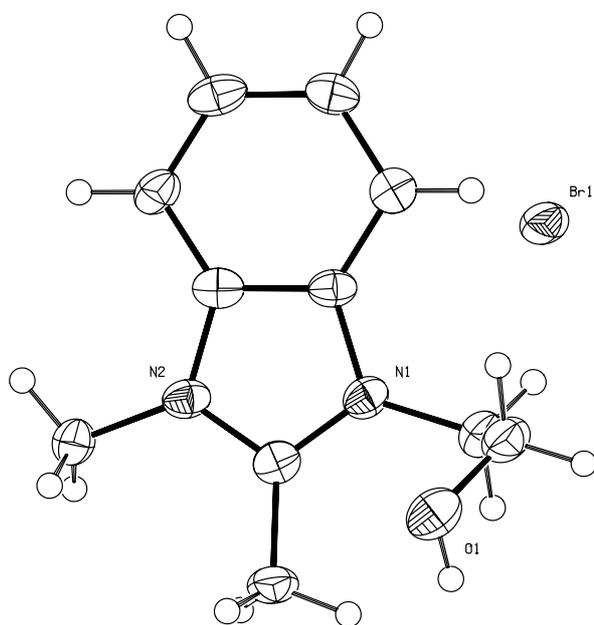


Abbildung 127: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von **103**.

eingesetzt und trotz verlängerter Reaktionszeit gegenüber der Literaturvorschrift [1] für das Iodidsalz nur eine begrenzte Ausbeute erhalten. Die durch Röntgenstrukturanalyse bestätigte Struktur ist in Abb. 129 gezeigt. Die Reinigung des Produktes gestaltete sich problematischer als für die zuvor beschriebenen Verbindungen. Es waren im Gegensatz zu obiger Vorschrift [1] mehrfache Extraktions- und Umkristallisationsschritte vonnöten, um das Produkt farblos zu erhalten. Eine andere Vorschrift verwendet ebenfalls eine einfache Aufreinigung, beschreibt das Produkt jedoch fälschlicherweise als orangefarbenen Feststoff [2].

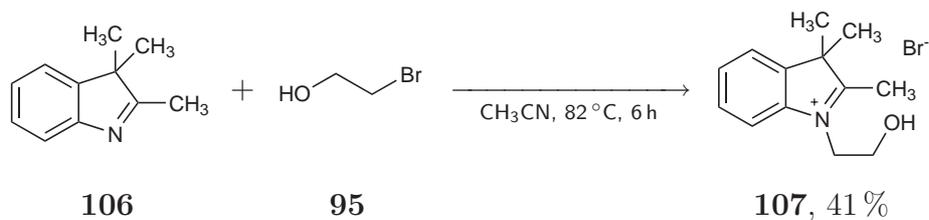


Abbildung 128: Hydroxyethylierung von 2,3,3-Trimethylindolenin **106**.

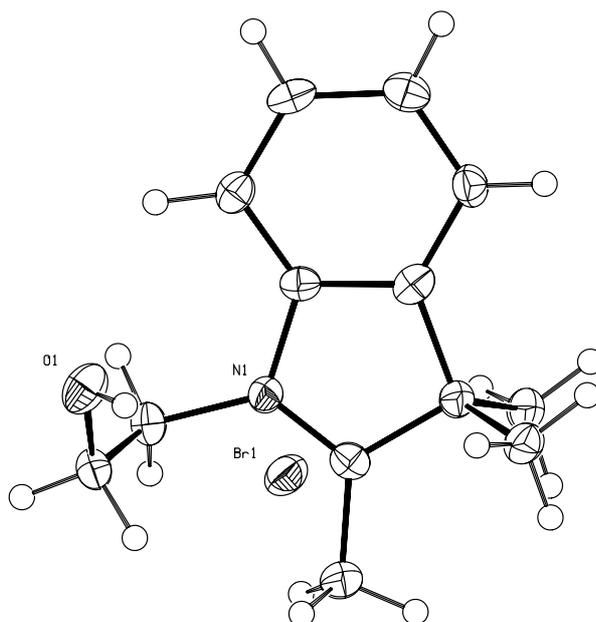


Abbildung 129: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von **107**.

### 5.3. 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-alkylimidazoliumsalze

Aus der Vorstufe 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol *rac*-**13** konnten unter den im vorigen Abschnitt beschriebenen Reaktionsbedingungen weitere hydroxyfunktionalisierte Imidazoliumsalze durch Alkylierung mit Alkylhalogeniden sowie mit 2-Bromethanol **95** gewonnen werden.

Die Methylierung von *rac*-**13** mit Methyljodid **15** in Acetonitril verlief mit guter Ausbeute und lieferte das Produkt *rac*-**108** (Abb. 130). Durch Umkristallisation konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten und die Struktur (Abb. 131) bestätigt werden. Im Gegensatz zu *rac*-**13** wurde ein Kristall mit homochiraler Elementarzelle erhalten. Polarimetrische Messungen belegten dennoch die racemische Natur des Produkts. Durch die ermittelte Schmelzpunktdifferenz von 22 °C zwischen enantiomerenreinem Material (siehe unten) und dem Racemat wurde bestätigt, dass eine Spaltung des racemischen Produkts bei der Kristallisation erfolgen kann.

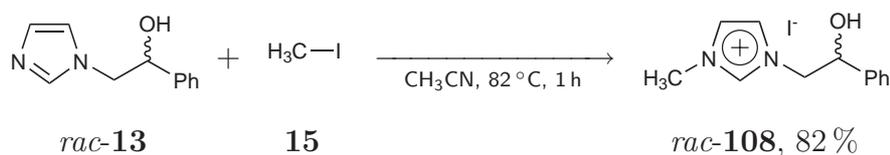


Abbildung 130: Quaternisierung von 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol *rac*-**13** mit Methyljodid **15**.

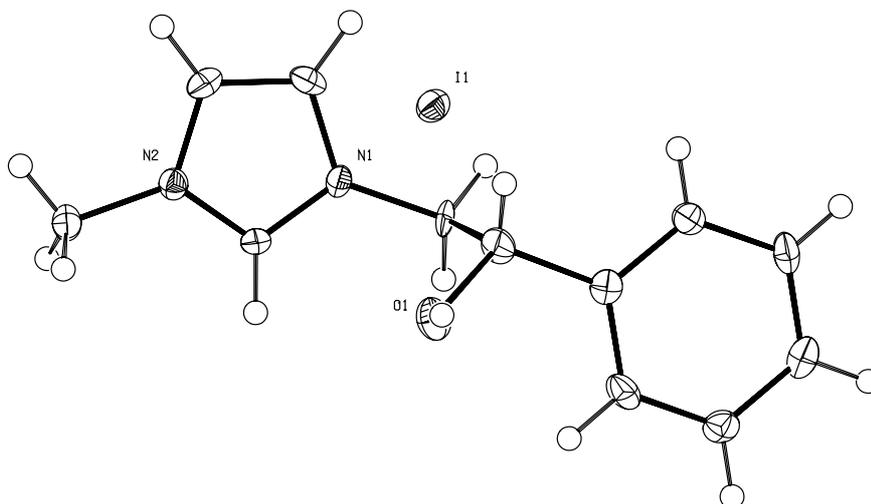


Abbildung 131: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von *rac*-**108**.

Die Ethylierung von *rac*-**13** unter analogen Bedingungen lieferte die Verbindung *rac*-**109** (Abb. 132). Es konnten durch Umkristallisation aus Acetonitril für die

Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 133). Auch hier wurde wie bereits für *rac*-**13** ein homochiraler Kristall erhalten. Dementsprechend wurde eine Schmelzpunktdifferenz von 23 °C zwischen dem racemischen und dem enantiomerenreinen (siehe unten) Produkt gefunden.

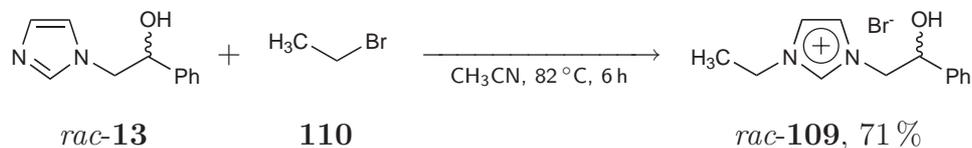


Abbildung 132: Quaternisierung von 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol *rac*-**13** mit Ethylbromid **110**.

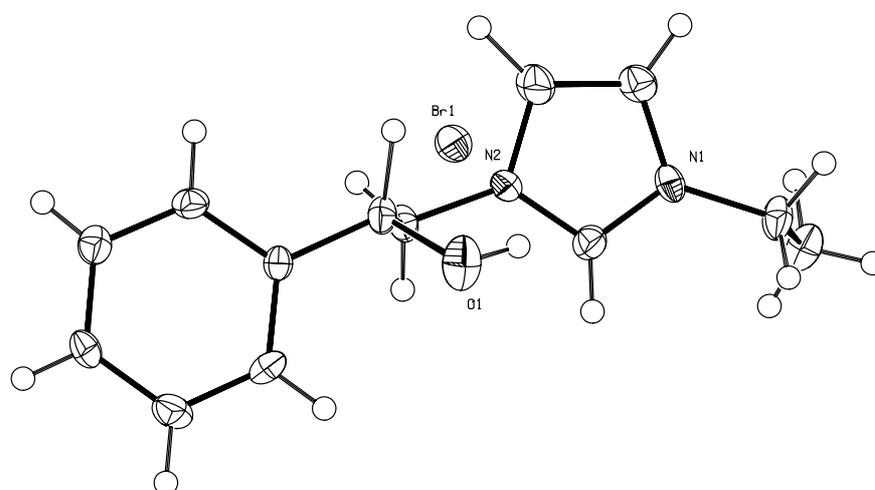


Abbildung 133: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von *rac*-**109**.

Die zuvor beschriebene Synthese wurde ausgehend von (*R*)-1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol **13** wiederholt und so die nicht-racemischen chiralen Imidazoliumsalze synthetisiert.

Die Methylierung und Ethylierung von **13** lieferten die Verbindungen **108** und **109** (Abb. 134 und Abb. 135). Wie auch für die racemischen Analoga konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden, anhand derer die absolute Konfiguration bestätigt werden konnte (Abb. 136 und Abb. 137).

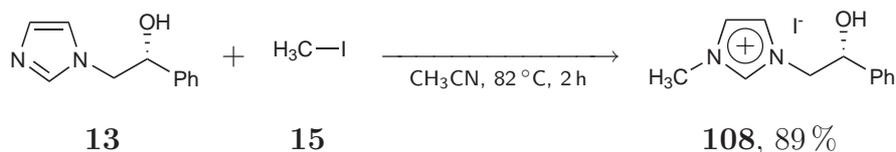


Abbildung 134: Quaternisierung von (*R*)-1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol **13** mit Methyljodid **15**.

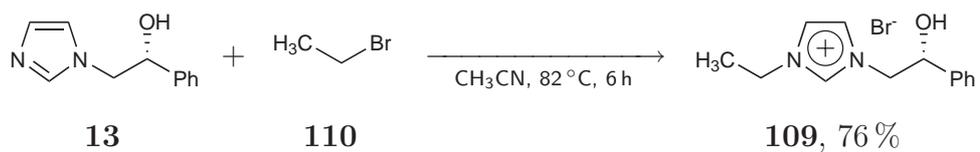


Abbildung 135: Quaternisierung von (*R*)-1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol **13** mit Ethylbromid **110**.

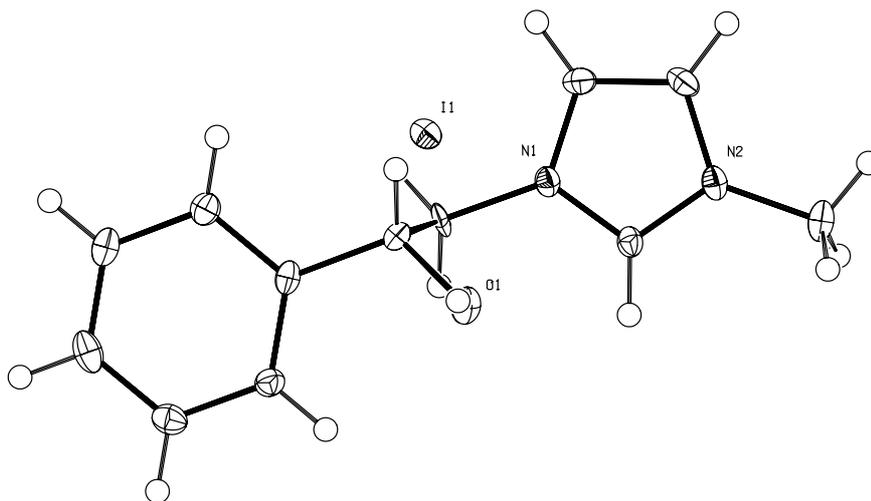


Abbildung 136: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur und absolute Konfiguration von **108**.

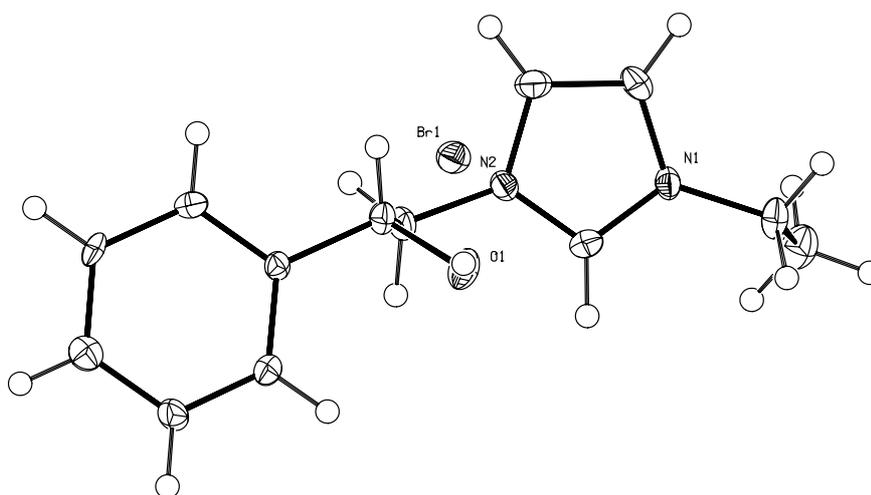


Abbildung 137: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur und absolute Konfiguration von **109**.

Eine Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses mittels HPLC mit chiraler stationärer Phase gelang indes nicht. Da bei der Alkylierung das Stereozentrum unverändert bleibt, erscheint eine Retention der Stereoinformation jedoch plausibel. Für die Methylierung wurde dies bereits berichtet [107]. Die zuvor genannten Schmelzpunktsdifferenzen zu den racemischen Substanzen, die gefundenen Drehwerte sowie die Kristallstrukturen unterstützen diese Annahme.

Durch Alkylierung von *rac*-**13** mit 2-Bromethanol **95** konnte das dihydroxylierte Imidazoliumsalz *rac*-**111** dargestellt werden (Abb. 138). Durch Umkristallisation konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 139). In der Kristallstruktur fällt die scherenartige Anordnung der hydroxylierten Seitenketten um das Anion auf.

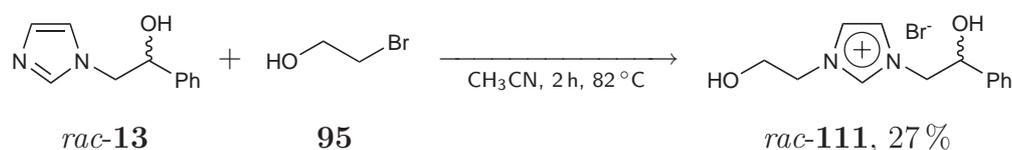


Abbildung 138: Quaternisierung von 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol *rac*-**13** mit 2-Bromethanol **95**.

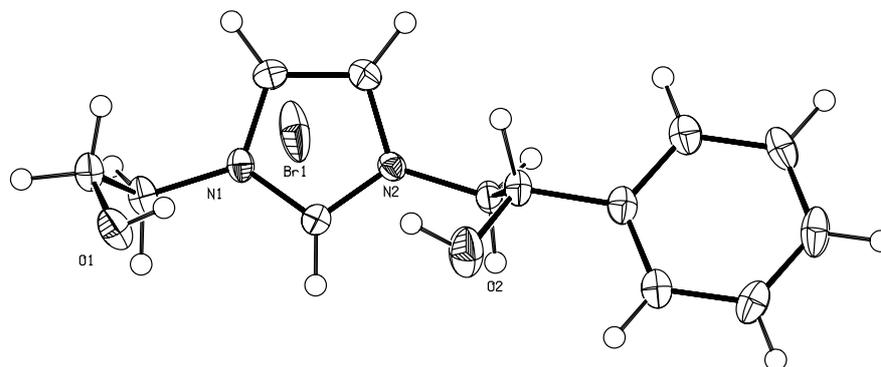


Abbildung 139: Durch Röntgenbeugung bestimmte molekulare Struktur von *rac*-**111**.

## 5.4. Anionenmetathese von 1-( $\omega$ -Hydroxyalkyl)-3-methylimidazoliumhalogeniden

Ausgewählte hydroxyfunktionalisierte Salze wurden durch Anionenaustausch mit Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid in Wasser zu ionischen Flüssigkeiten umgesetzt (Tab. 11).

Für  $\omega$ -hydroxyfunktionalisierte Verbindungen konnte das in Teil V, Abschnitt 2.2 dargestellte Verfahren verwendet und trotz der nennenswerten Wasserlöslichkeit der Produkte gute Ausbeuten erreicht werden (Abb. 140 und Abb. 141).

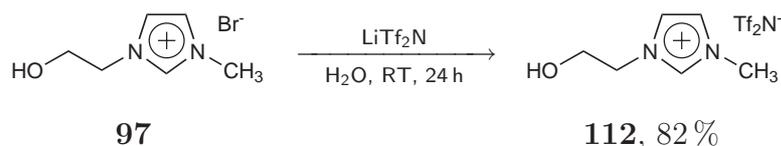


Abbildung 140: Anionenaustausch an 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **97**.

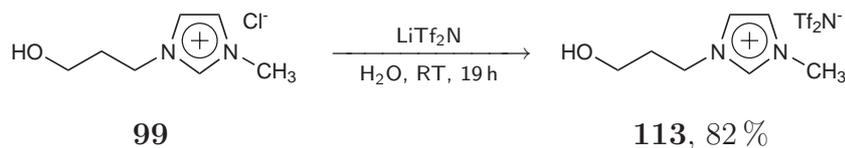


Abbildung 141: Anionenaustausch an 1-(3-Hydroxypropyl)-3-methylimidazoliumchlorid **99**.

Der Anionenaustausch von *rac*-**108** und *rac*-**109** mit LiTf<sub>2</sub>N in Wasser verlief nur bei Temperaturen jenseits von 60 °C, da anderenfalls die Löslichkeit der Edukte in Wasser zu gering war (Abb. 142 und Abb. 143).

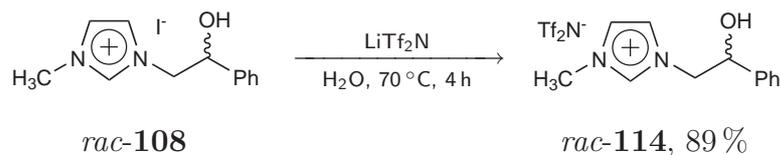


Abbildung 142: Anionenaustausch an 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid *rac*-**108**.

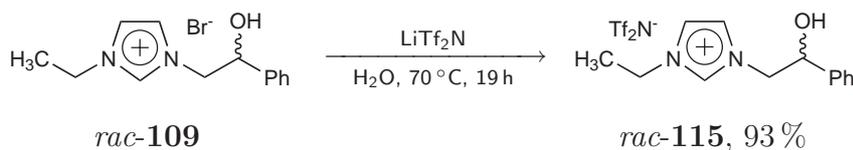
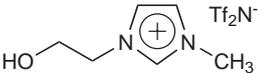
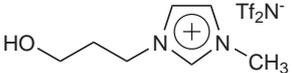
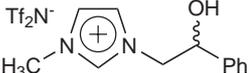
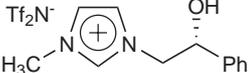
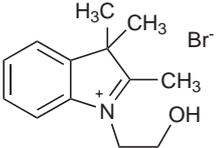


Abbildung 143: Anionenaustausch an 1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid *rac*-**109**.

Tabelle 11: Übersicht der Anionenmetathesen hydroxyfunktionalisierter Imidazoliumhalogenide zu Tf<sub>2</sub>N-Salzen.

Journal-Nr.	Verbindung		Ausbeute / %
330		<b>112</b>	82
206		<b>113</b>	82
213		<i>rac</i> - <b>114</b>	89
209		<i>rac</i> - <b>115</b>	93
230		<b>114</b>	89
231		<b>115</b>	93
327		<i>rac</i> - <b>107</b>	quant.

Die Anionenaustauschexperimente von **108** zu **114** und von **109** zu **115** erfolgten unter gleichen Bedingungen wie für die racemischen ILs und lieferten vergleichbare Ergebnisse (Abb. 144 und Abb. 145).

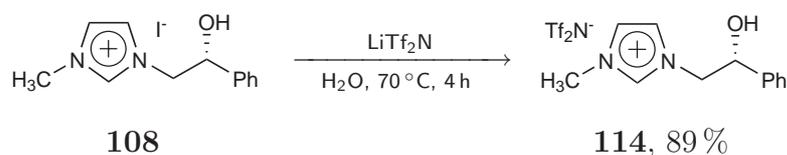


Abbildung 144: Anionenaustausch an (*R*)-1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid **108**.

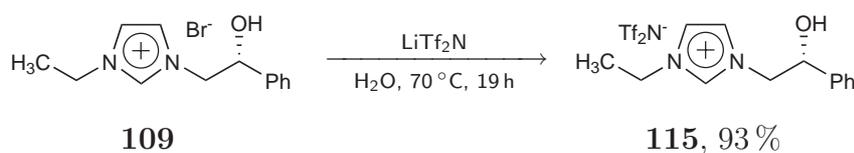


Abbildung 145: Anionenaustausch an (*R*)-1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid **109**.

Das Indoliumsalz **107** konnte unter gleichen Bedingungen in das sehr viskose  $\text{Tf}_2\text{N}$ -Salz überführt werden (Abb. 146).

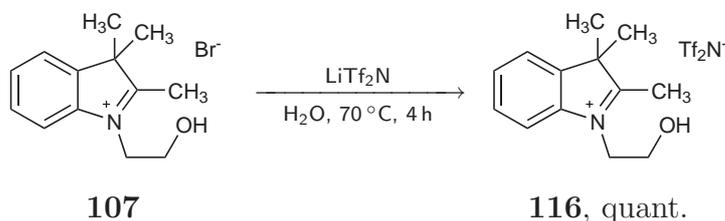


Abbildung 146: Anionenaustausch an 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3*H*-indoliumbromid **107**.

Die Bis(trifluormethansulfon)amid-Salze wurden als bei Raumtemperatur recht zähflüssige Verbindungen erhalten. Ihr Schmelzpunkt kann daher als nahe oder leicht unter Raumtemperatur angenommen werden. Über einen Zeitraum von mehreren Monaten kristallisierte jedoch nur eine Probe von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid *rac*-**114**. Von dieser konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, die jedoch nicht ausreichend waren, um die Wasserstoffatome anhand ihrer Elektronendichte zu lokalisieren (Abb. 147). Die Daten sind jedoch geeignet, die Struktur der Verbindung zu bestätigen und eine *cisoid*e Konformation des  $\text{Tf}_2\text{N}$ -Anions zu erkennen.

Aufgrund einer Fehlordnung der Hydroxygruppe ist die Beurteilung der Chiralität des Kristalls nicht möglich.

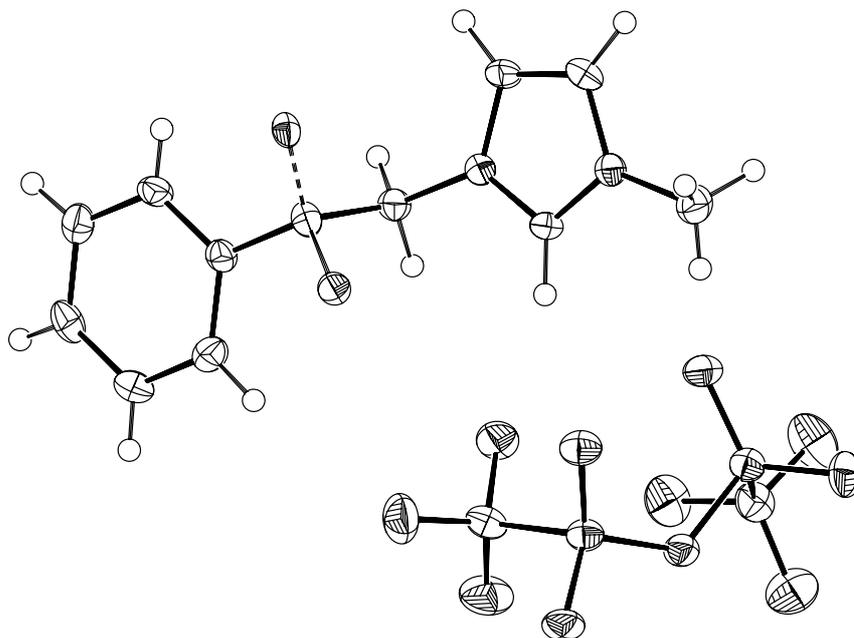


Abbildung 147: Durch Röntgenbeugung bestimmte Kristallstruktur von *rac*-**114** (vgl. Text).

## 5.5. Kristallstrukturen hydroxyfunktionalisierter Imidazoliumsalze

Für einen Großteil der beschriebenen hydroxyfunktionalisierten Halogenidsalze konnten Kristallstrukturen gewonnen werden, in denen einige gegenüber unfunktionalisierten Imidazoliumsalzen auffällige Unterschiede auftreten. So treten in allen Strukturen klassische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Hydroxyfunktionalität und den Anionen auf. Diese stellen eine plausible Ursache der deutlich geringeren Hygroskopizität der hydroxyfunktionalisierten Salze im Vergleich zu ihren unfunktionalisierten Analoga dar. Damit in Einklang waren alle vermessenen Kristalle – im Gegenteil zu vielen publizierten Strukturen unfunktionalisierter Imidazoliumsalze – frei von Kristallwasser.

In den hydroxyfunktionalisierten Verbindung treten Wasserstoffbrückenbindungen von Ringprotonen zu den Anionen nur vereinzelt auf, was durch die höhere Protonendonatorfähigkeit der OH-Gruppe erklärt werden kann, welche auch in  $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten (Teil V, Abschnitt 8.2) deutlich wurde. Ferner erscheint die Position des Anions in Kristallen der hydroxyfunktionalisierten Verbindungen hauptsächlich durch die Hydroxyfunktionalität und im Gegensatz zu unfunktionalisierten ILs nur in untergeordnetem Maße durch den Ring des Kations be-

stimmt. Zur Verdeutlichung seien hier die Strukturen von 1-(Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **97** (Abb. 148) und [C<sub>2</sub>mim]Br (entnommen aus [190]) gegenübergestellt (Abb. 149).

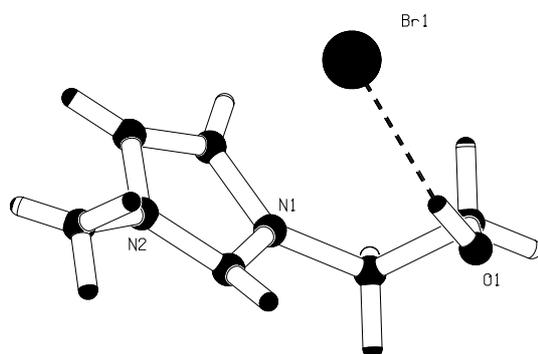


Abbildung 148: Ausschnitt der Kristallstruktur von 1-(Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **97**.

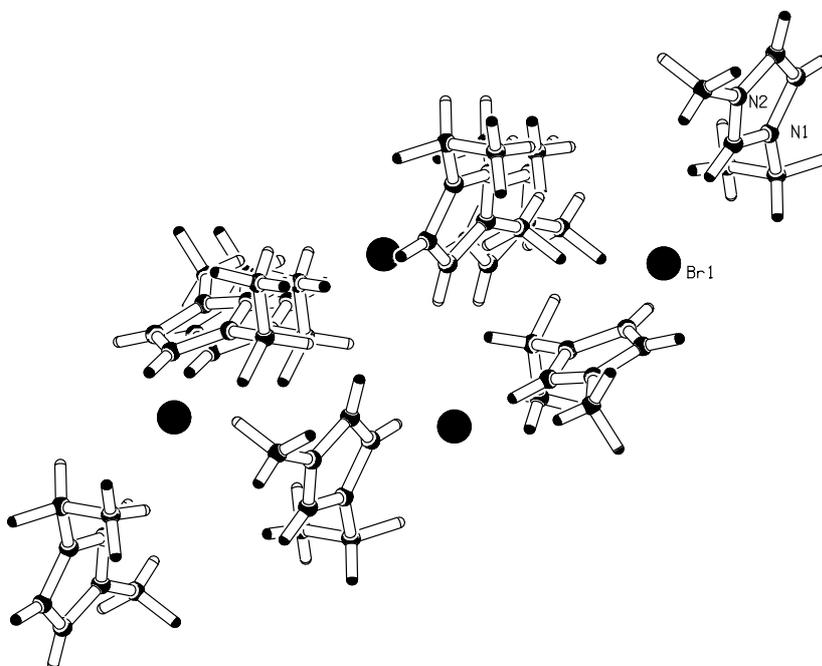


Abbildung 149: Ausschnitt der Kristallstruktur von [C<sub>2</sub>mim]Br **27**.

Im Falle der aus *rac*-**114** gewonnenen Kristalle fällt die *cisoide* Konformation des Tf<sub>2</sub>N-Anions auf. Für die freie Säure sowie das freie Tf<sub>2</sub>N-Anion ist durch quantenchemische Rechnungen ermittelt worden, dass die *transoide* Konformation um 8 bzw. 4 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler ist als die *cisoide* [191]. Die aufgefundene Konformation ist somit ein Indiz für eine Kationen-Anionen-Wechselwirkung im Kristall. Tatsächlich treten nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen mit Längen von

3.3 bis 3.4 Å zwischen allen Kohlenstoffpositionen am Imidazoliumring und den Sauerstoffatomen der Tf<sub>2</sub>N-Anionen auf (Abb. 150).

Die Kristallstruktur kann damit als weiterer Beweis der Koordinationsfähigkeit des oft als *weakly coordinating anion* eingestuften Bis(trifluormethansulfon)amid-Anions herangezogen werden. Wie im Falle des aus einer ionischen Flüssigkeit kristallisierten Komplexes [C<sub>5</sub>mpyr][Yb(Tf<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>] (vgl. [191]) erfolgt auch im vorliegenden Fall die Wechselwirkung des Tf<sub>2</sub>N-Anions über seine Sauerstoffatome und nicht über das Stickstoffatom.

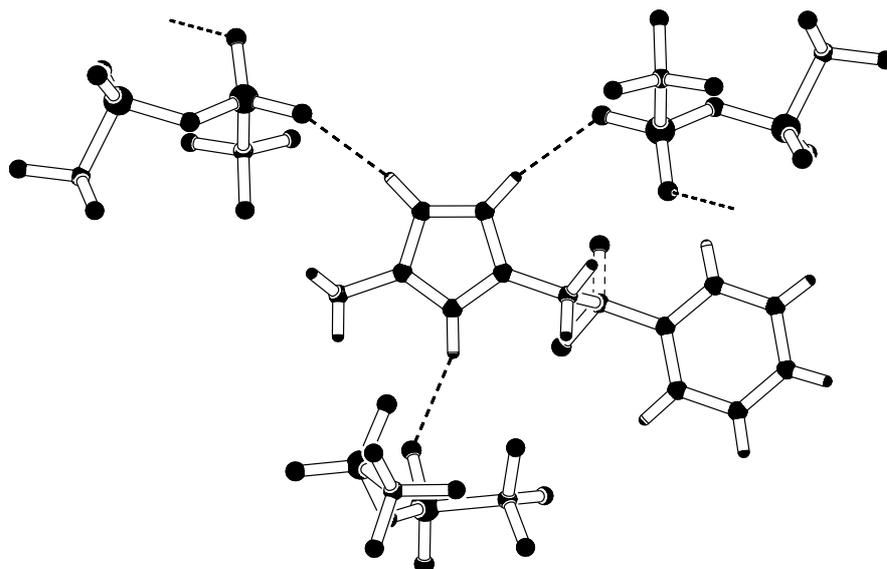


Abbildung 150: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von *rac*-**114**.

## 6. Reaktivität hydroxyfunktionalisierter Imidazolium- und Indoliumsalsze

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen hydroxyfunktionalisierten Imidazoliumsalsze wurden hinsichtlich ihrer Reaktivität unter basischen Bedingungen untersucht. Dabei wurden nicht Untersuchungen zur C-H-Acidität des Imidazoliumringes wie in Teil V, Abschnitt 3 beschrieben durchgeführt, sondern die Auswirkungen einer Deprotonierung der Hydroxyfunktionalität untersucht, da sich diese auch in NMR-Experimenten (vgl. Teil V, Abschnitt 8.2) als die acidere Position erwies.

### 6.1. Quantenchemische Rechnungen

Vor Beginn der experimentellen Arbeiten wurden von Sven Arenz quantenchemische Rechnungen mit dem Programmpaket GAUSSIAN [192] (B3LYP/6-311G\*) zur Stabilität des von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **97** abgeleiteten Zwitterions **117** (Abb. 151) durchgeführt. Die Ergebnisse der Rechnungen dienten als Orientierung für die experimentellen Arbeiten. Bei der Beurteilung ist jedoch die Vernachlässigung des Anions sowie des Lösemittels in den Rechnungen zu beachten.

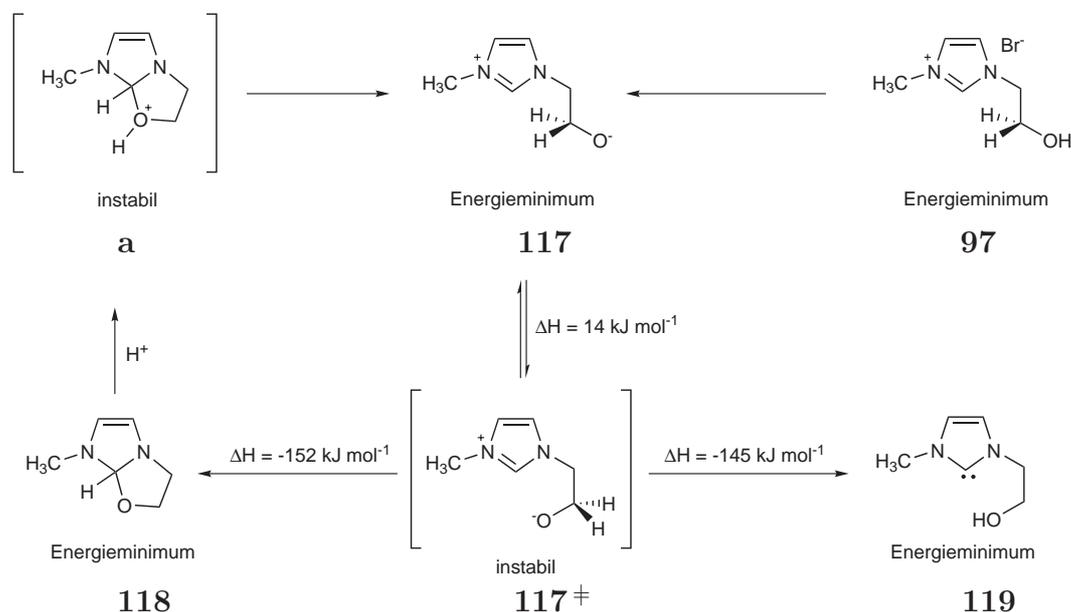


Abbildung 151: Quantenchemisch bestimmte Enthalpiedifferenzen zwischen den für die Deprotonierung von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumchlorid **97** relevanten Spezies.

Nach den berechneten Enthalpiedaten sollte das aus 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **97** gebildete freie Zwitterion **117** eine sehr reaktive Verbindung sein. Vielmehr sollte die Bildung der bityklischen Verbindung *rac*-**118** durch einen nucleophilen Angriff des Alkoxids an C-2 stattfinden oder eine Deprotonierung an C-2 durch das Alkoxid eintreten. Die Enthalpiedifferenzen sind jedoch derart gering, dass eine Konkurrenz beider Reaktionen zu erwarten wäre. Für die am Sauerstoff protonierte zyklische Verbindung **a** existiert kein Energieminimum. Daher sollte sich unter Öffnung des Oxazolidinringes das hydroxyfunktionalisierte Imidazoliumsalz zurückbilden.

Aufgrund der Ergebnisse der Rechnungen und des Fehlens charakterisierter zwitterionischer Strukturen in der Literatur wurde der Fokus auf die Untersuchung der Möglichkeit der Zyklisierung hydroxyfunktionalisierter Imidazoliumsalze gelegt. Diese Reaktion – wenn durchführbar – könnte eine Anwendung im Kontext schaltbarer ionischer Flüssigkeiten (vgl. Teil III, Abschnitt 2.5) finden.

## 6.2. Zyklisierungsversuche an verschiedenen hydroxyethylsubstituierten Imidazoliumsalzen

Aufgrund der zuvor beschriebenen, für die Entwicklung ladungsschaltbarer ionischer Flüssigkeiten vielversprechenden Daten wurde eine Auswahl (Abb. 152) der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen hydroxyfunktionalisierten Imidazoliumsalze auf ihre Reaktivität gegenüber Basen getestet.

Es wurden am Imidazoliumring verschieden substituierte Verbindungen (Teil V, Abschnitt 5) für die Versuche ausgewählt, um die für eine Zyklisierbarkeit wesentlichen Strukturelemente aufzufinden. Die einfachste Verbindung auf Basis von Imidazolium stellt das 1-(2-Hydroxyethyl)-2-methylimidazoliumbromid **97** dar. Es wurden ferner sowohl das in 2-Position als auch in 4- und 5-Position sowie das in allen drei Positionen methylierte Imidazoliumsalz getestet um den Einfluss der aciden Protonen des Imidazoliumringes und somit der Möglichkeit der Bildung von Carbenen zu überprüfen. Die Verbindungen auf Basis von Benzimidazol sollten zur Ermittlung des Einflusses des in den bekanntermaßen zyklisierbaren 3*H*-Indoliumsalzen (Teil III, Abschnitt 2.4) vorhandenen annelierten Aromaten herangezogen werden.

Aufgrund der in Teil III, Abschnitt 2 beschriebenen Reaktionen ionischer Flüssigkeiten wurde die Nutzung von stark reduzierend wirkenden Basen wie Alkalimetallen und Hydriden zum Zwecke der Zyklisierung der Substrate ausgeschlossen. Es wurden Versuche mit schwacher Base, wie dies für 3*H*-Indoliumsalze beschrie-

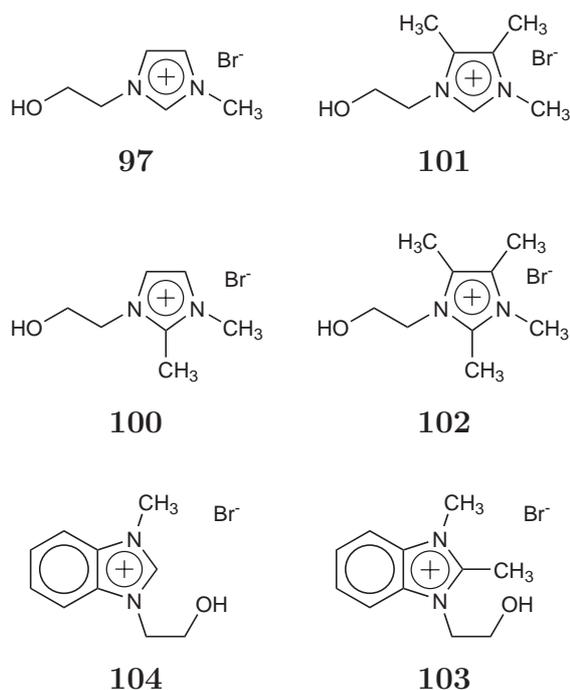


Abbildung 152: Imidazoliumbasierte Substrate für Zyklisierungsversuche.

ben wurde, sowie starker Base, wie für das Imidazo[5,1-b]benzothiazol-2-iumsals **44** beschrieben, durchgeführt.

Deprotonierungsversuche der ausgewählten Verbindungen in Wasser unter Zusatz von Natriumcarbonat und Natriumhydroxid (Abb. 6.2) führte in keinem Fall zu einer sichtbaren Veränderung der Lösungen. Bei Eintreten von Zyklisierung wurde die Ausbildung einer zweiten Phase erwartet. Im Falle von **103** konnte nach Zusatz der Base das Auskristallisieren eines Feststoffs beobachtet werden, welcher mittels Röntgenstrukturanalyse als das Edukt identifiziert wurde. Für einige Substrate wurden die Versuche in  $D_2O$  wiederholt und mittels *in situ*  $^1H$ -NMR-Spektroskopie beobachtet (Teil V, Abschnitt 8.2.2), wodurch das Ausbleiben einer Zyklisierungsreaktion bestätigt werden konnte.

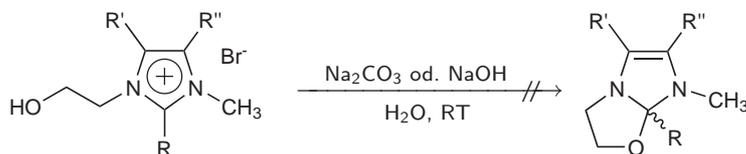


Abbildung 153: Ausbleiben einer Zyklisierung hydroxyethylsubstituierter Imidazoliumsals in wässriger Lösung.

1-Hydroxyethyl-3-methylimidazoliumbromid **97** wurde weiterhin (in Analogie zur Literatur für das Imidazo[5,1-b]benzothiazol-2-iumsals **44**) in geringer Konzentration in Pyridin- $d_5$  gelöst. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 154) zeigt keine Änderung der Kopplungsmuster in der Ethylkette (Signale bei 4.2 und 4.6 ppm), wie dies bei einer Zyklisierung zu erwarten ist. Lediglich eine Verschiebung der Signale von H-2 (10.3 ppm) und OH (7.0 ppm) zu tiefem Feld unterscheidet das Spektrum signifikant von dem in DMSO- $d_6$ . Diese Signalverschiebung kann naheliegenderweise mit Wasserstoffbrückenbindungen zum basischen Lösemittel erklärt werden.

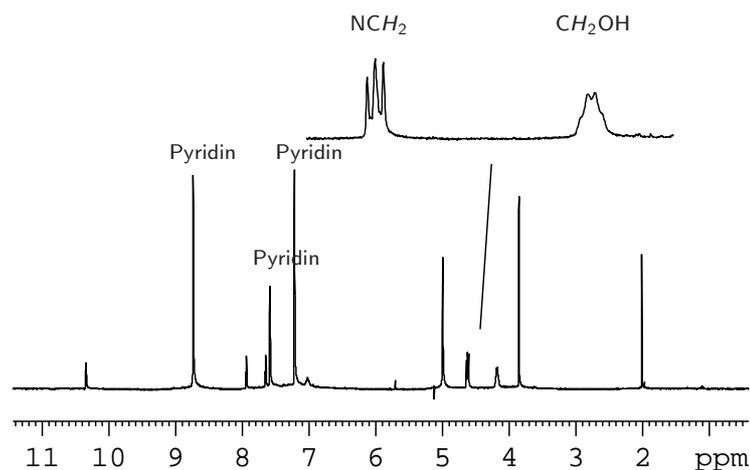


Abbildung 154: Spektrum von 1-Hydroxyethyl-3-methylimidazoliumbromid **97** in Pyridin- $d_5$  (AC300, BBI).

Die mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie beobachtete Behandlung von 1-Hydroxyethyl-3-methylimidazoliumbromid **97** mit Kalium-*tert.*-Butylat in Methanol (Teil V, Abschnitt 8.2.2) wies ebenfalls auf das Ausbleiben einer Zyklisierungsreaktion hin. Es erscheint daher, dass die Imidazoliumsubstruktur selber nicht für eine Zyklisierungsreaktion geeignet ist. Der Ausschluss der Bildung carbenoider Spezies am Imidazoliumring führte zu keiner veränderten Reaktivität. Auch konnte keine Zersetzung der Substanzen, wie dies bei längerer Standzeit etwaig gebildeter Carbene zu erwarten wäre, festgestellt werden. Beide Literaturbeispiele zur Zyklisierung weisen keine reine Imidazoliumstruktur, sondern eine Imidazo[5,1-b]benzothiazol-2-ium- bzw. eine 3*H*-Indoliumstruktur auf.

Eine plausible Erklärung für das Ausbleiben einer Zyklisierung in reinen Imidazoliumkationen ist der Verlust der Aromatizität bei der Zyklisierung. 3*H*-Indoliumsalze weisen im fünfgliedrigen Ring keine Aromatizität auf, so dass die energetische Differenz zwischen geladener Verbindung und zyklisierter Spezies als geringer angenommen werden kann. Die im Vergleich sehr leichte Deprotonierbarkeit des

synthetisierten 3*H*-Indoliumsalzes (siehe folgender Abschnitt) scheint sich auch in dem stark verbreiterten Signal des OH-Protons im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu äußern (Abb. 155). Für alle dargestellten Hydroxyimidazoliumsalze wurden dagegen scharfe Dublettsignale für das OH-Proton beobachtet.

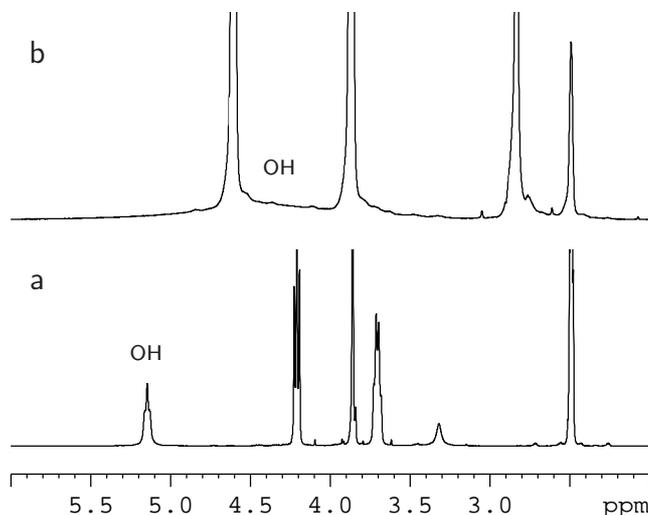


Abbildung 155:  $^1\text{H}$ -Spektren von 1-Hydroxyethyl-3-methylimidazoliumbromid **97** (a) und des 3*H*-Indoliumsalzes **107** (b) in  $\text{DMSO-}d_6$  (DPX300, BBI).

### 6.3. Untersuchungen zur Schaltbarkeit indoliumbasierter Salze und ionischer Flüssigkeiten

Nach den zuvor beschriebenen, vergeblichen Versuchen, eine Zyklisierung von Imidazoliumkationen zu bewirken, wurde versucht, anhand der Verbindung **107** die Angaben der Literatur zu verifizieren und die Möglichkeit der pH-abhängigen Schaltbarkeit zu untersuchen.

Eine wässrige Lösung des 3*H*-Indoliumsalzes wurde mit Natriumcarbonatlösung versetzt, wodurch eine trübe zweiphasige Mischung entstand, deren Extraktion mit Dichlormethan ein farbloses Öl lieferte, welches als das Zyklisierungsprodukt *rac*-**43** identifiziert werden konnte (Abb. 156).

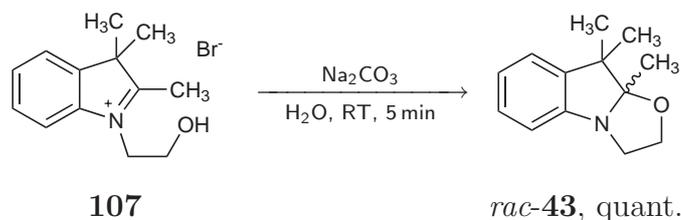


Abbildung 156: Zyklisierung des 3*H*-Indoliumsalzes **107** mit Natriumcarbonat.

Das NMR-Spektrum dieser Substanz (Abb. 157) zeigte, wie in der Literatur beschrieben, die Veränderungen in der Struktur deutlich. Die durch die Zyklisierung nicht mehr äquivalenten Protonen der *N*-Ethylkette zeigen ein komplexes Kopplungsmuster. Ferner spaltet die Resonanz der beiden Methylgruppen an C-3 durch die nun vorhandene *cis/trans*-Stellung zu dem neu gebildeten Ring auf. Die Struktur der Verbindung konnte noch nicht durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

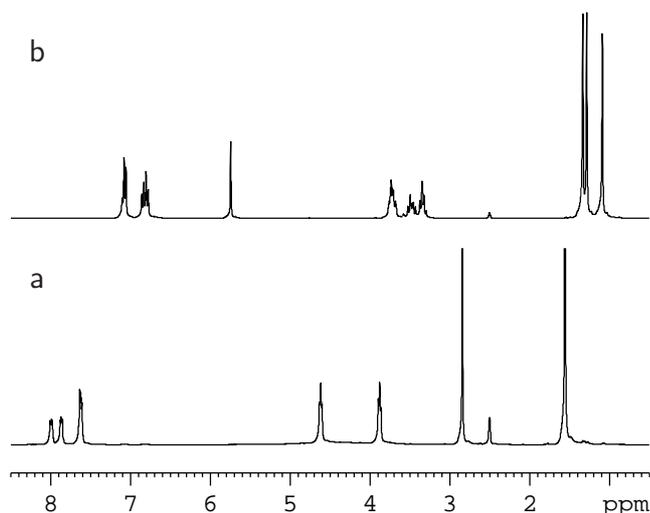
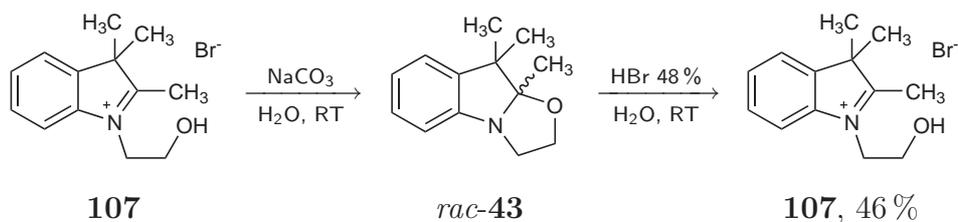


Abbildung 157: Vergleich der  $^1\text{H}$ -Spektren von **107** (unten) und *rac*-**43** (oben).

Es zeigte sich anhand einer auch bei  $-35^\circ\text{C}$  rasch einsetzenden Färbung, dass das Zyklisierungsprodukt *rac*-**43** (an Licht und Atmosphäre) nicht stabil ist. Das NMR-Spektrum der Lösung ist in Abb. 159 gezeigt und deutet auf ein Gemisch des Zyklisierungsproduktes und Zersetzungsprodukten hin. Nach Erwärmen einer Probe wurde eine tief violette Färbung erhalten und ein Dünnschichtchromatogramm dieser Probe zeigte eine Vielzahl von Zersetzungsprodukten.

Es erscheint daher im Rahmen der Nutzung als schaltbares Lösemittelsystem nicht sinnvoll, das Zyklisierungsprodukt über längere Zeit zu lagern. In einer möglichen Anwendung sollte also der „Ruhezustand“ stets die geladene Verbindung sein, die sich im Falle des Bromids an Luft über Monate hinweg als stabil erwies.

Um das System nutzbar zu machen, wurde die Möglichkeit der Zyklisierung und anschließenden Dezyklisierung überprüft (Abb. 6.3). Die in Wasser aufgelöste Verbindung **107** wurde wie oben beschrieben zyklisiert und extrahiert. Die organische Phase wurde sodann mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt und das Produkt wässrig extrahiert. Es konnte ein farbloser Feststoff isoliert werden, dessen NMR-Spektren völlig mit dem Edukt übereinstimmten (Abb. 160).


 Abbildung 158: Zyklisierung von **107** und Dezyklisierung von **107**.

Da die Ausbeute lediglich 46 % betrug, die Zyklisierung wie oben beschrieben jedoch nahezu quantitativ ablief, ist davon auszugehen, dass der Dezyklisierungsschritt oder die Extraktion begrenzend auf die Ausbeute wirkte. Dennoch kann die Reaktion als Bestätigung für die Nutzbarkeit als schaltbares System dienen. Um die Nutzung als schaltbares System zu demonstrieren, wurde eine Probe des ionisch flüssigen  $\text{Tf}_2\text{N}$ -Salzes **116** mit Ether überschichtet. Nach Zusatz konzentrierter Natriumcarbonatlösung wurde das Zyklisierungsprodukt in der Etherphase gelöst. Diese wurde abgetrennt und mit Bromwasserstoffsäure, Salzsäure oder Tetrafluorborsäure versetzt, wobei starke Trübung eintrat. Zusatz von weiterem Wasser führte zur Auflösung des zurückgebildeten Indoliumsalzes in der wässrigen Phase.

Wurde auf die Abtrennung der wässrigen und organischen Phase zu Beginn verzichtet, wurde nach Ansäuern des Gemisches mit Bromwasserstoffsäure wieder die ionische Verbindung zurückgebildet, welche nach einiger Zeit aufgrund des in der wässrigen Phase verbliebenen Natriumbis(trifluormethansulfon)amides eine dritte, ionische flüssige Phase zurückbildete.

Es konnte somit gezeigt werden, dass 3*H*-Indoliumsalze prinzipiell geeignet sind, pH-schaltbare Lösemittelsysteme zu bilden. Wie beispielsweise die Zersetzung des Zyklisierungsproduktes zeigt, ist jedoch Optimierungsarbeit aufzuwenden, um die Schaltbarkeit ohne unnötigen Materialverlust realisieren zu können. Ferner könnten ökonomischer zugängliche Grundstrukturen als die 3*H*-Indoliumstruktur gefunden werden.

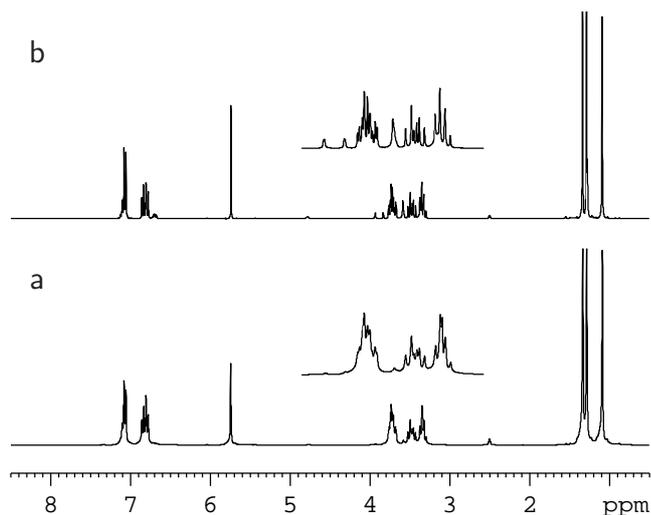


Abbildung 159: Vergleich der  $^1\text{H}$ -Spektren des Deprotonierungsprodukts unmittelbar nach Isolation (a) und nach einem Tag (b).

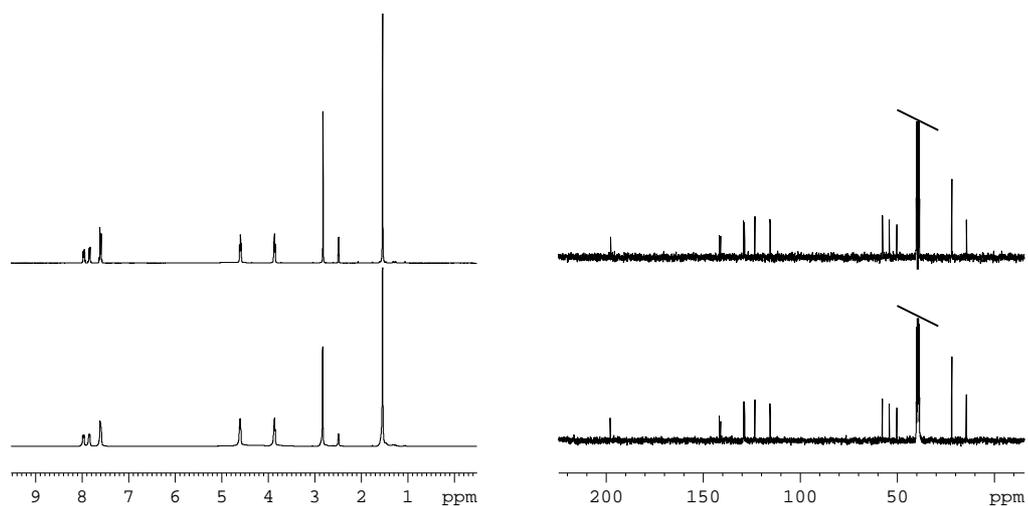


Abbildung 160: Vergleich der Spektren von **107** (unten) mit dem des Produkts der Zyklisierung und Reprotonierung (oben). Links:  $^1\text{H}$ -Spektren, rechts:  $^{13}\text{C}$ -Spektren.

## 7. NMR-Spektroskopie in unverdünnten ionischen Flüssigkeiten

Im Rahmen der Entwicklung der NMR-Spektroskopie in reinen ionischen Flüssigkeiten hin zum Routineeinsatz wurden Untersuchungen zu experimentellen Parametern sowie zur Realisierbarkeit speziellerer NMR-Experimente durchgeführt. Die Anwendung der erprobten Methoden auf konkrete Fragestellungen wird im nächsten Kapitel diskutiert werden.

### 7.1. Experimentelles

Da zuvor auf den zur Verfügung stehenden Geräten noch nicht in unverdünnten ILs gemessen wurde, mussten zunächst grundlegende Optimierungen an Gerät und Experimenten durchgeführt werden.

Um den Vorbereitungsaufwand zu begrenzen, wurden ein DRX500-Spektrometer sowie zwei Probenköpfe ausgewählt, die in der Folge für Messungen an IL-System nutzbar gemacht werden sollten. Bei den Köpfen handelte es sich um einen 5 mm BBI  $^1\text{H}$ -BB-D Z-GRD und einen werksseitig auf die physikalischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten optimierten 10 mm TXO  $^1\text{H}/^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$  Probenkopf. Während mit ersterem Heterokern sowie gradientenbasierte Experimente durchgeführt werden können, kann auf dem letzteren Fluor als Quelle des *lock*-signals verwendet werden. Ferner ergeben sich durch das größere Probenvolumen Vorteile für Messungen von Kernen geringer natürlicher Häufigkeit.

#### 7.1.1. Probenkopfabstimmung und shims

Der TXO-Kopf konnte auf alle getesteten ILs sowohl in 5 mm als auch in 10 mm-Röhrchen sehr gut auf alle messbaren Kerne ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) abgestimmt werden. Dies gelang aufgrund der speziell für die Dielektrizitätskonstanten von ILs erfolgten Werksabgleichs. Es wurden für beide Röhrchendurchmesser – 5 mm und 10 mm – *shimfiles* erstellt. Dazu wurde aufgrund des Mangels an Deuteriumkernen in der reinen ionisch flüssigen Phase nicht mittels des *lock*-signals, sondern die *shims* zunächst anhand der FID-Integrale und anschließend anhand des Spektrums optimiert. Die so erhaltenen *shim*-Einstellungen bildeten einen guten Ausgangspunkt für alle verwendeten ILs, d.h. in Bezug auf die *shims* ähnelten sich die verwendeten ionischen Flüssigkeiten trotz unterschiedlicher Struktur und Anionen stark.

Die Abstimmung des BBI-Kopfes gelang für die getesteten ILs in zufriedenstellendem Maße für den  $^1\text{H}$ - und den Breitbandkanal. Das *tuning* des Kopfes erreichte

gute Werte, ein „perfektes“ *matching* war jedoch nicht zu erreichen, da in allen Fällen die Grenze des Abstimmereiches erreicht wurde. Es wurden hier ebenfalls *shimfiles* für unverdünnte ILs mit und ohne Coaxialeinsatz im 5 mm-Röhrchen erstellt.

Bei Messungen an reinen ILs auf Spektrometern der Typen Bruker DPX600 (QNP-Kopf, RWTH Aachen), DPX300 (5 mm-BBI-Kopf, Institut für Organische Chemie) und AV400 (5 mm-TBI, Institut für Anorganische Chemie) konnte ebenfalls eine akzeptable Abstimmung des Probenkopfes erfolgen. Einen ausreichend großen Abstimmereich vorausgesetzt, sind somit Serienprobenköpfe der Bruker Biospin GmbH sehr gut für Messungen an ionischen Flüssigkeiten geeignet.

Bei Versuchen zur Verbesserung der *shims* konnte festgestellt werden, dass – trotz einer großen Anzahl an Protonensignalen der ILs – automatisiertes *gradient shimming* erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die im Gegensatz zu deuterierten NMR-Lösemittel vorhandenen starken  $^1\text{H}$ -Signale ermöglichten dabei die Nutzung des  $^1\text{H}$ -Kanals. Daher ist diese Methodik auf jedem Spektrometer mit Gradienteneinheit möglich, wogegen das in der Routineanalytik gebräuchlichere Verfahren des  $^2\text{H}$ -Gradientenshimmens spezielle Hardware im Spektrometer voraussetzt.

Für die  $^{19}\text{F}$ -Kerne des Anions einer Probe von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** konnte zwar ein Gradientenecho (Abb. 161) und mit der von der Bruker Biospin GmbH gelieferten Software eine Abbildung der Feldinhomogenität erhalten werden, die Korrektur der *shims* gelang jedoch nicht. Hier scheinen Anpassungen in der Software nötig.

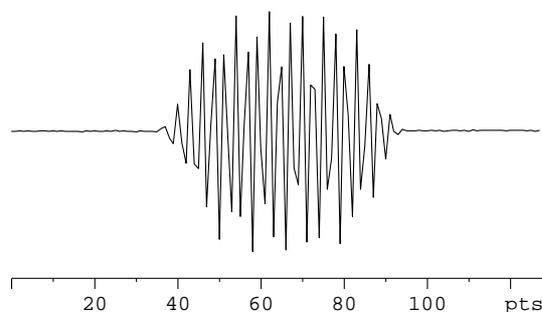


Abbildung 161:  $^{19}\text{F}$  Gradientenecho einer Probe von reinem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (DRX500, 5 mm BBI).

Es wurde  $^1\text{H}$ -*gradient shimming* sowohl mit unselektiven als auch mit selektiven Pulsen getestet, wobei die selektive Variante leicht bessere Ergebnisse lieferte. Für mehrere ILs wurde bereits nach zwei Iterationen eine deutliche Verbesserung der longitudinalen *shims*<sup>10</sup> beobachtet und gemessen an der Viskosität der Proben gut

<sup>10</sup>Für das *gradient shimming* der transversalen *shims* wäre ein Probenkopf mit XYZ-Gradienten erforderlich.

aufgelöste Spektren erhalten. Abb. 162 stellt Spektren stark verschimmter reiner IL-Proben und die jeweiligen Spektren nach *gradient shimming* gegenüber.

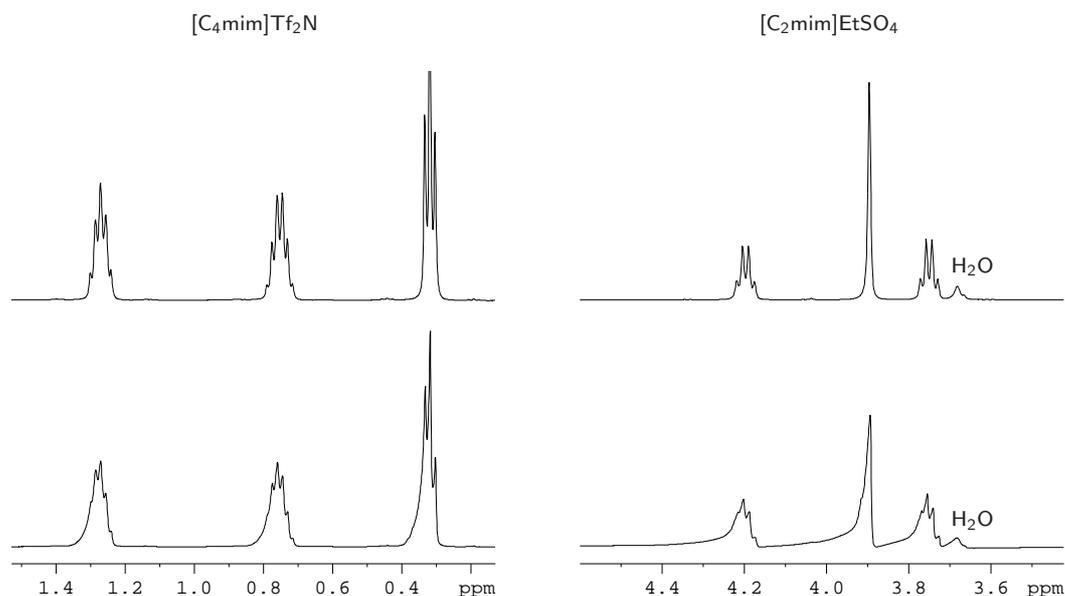


Abbildung 162: Vergleich der Spektren vor (unten) und nach (oben) *gradient shimming* von zwei reinen ionischen Flüssigkeiten (DRX500, 5 mm BBI).

### 7.1.2. Lock

Zur Messung in ILs wurden mehrere Möglichkeiten in Betracht gezogen, ein *lock*-Signal zu erhalten. Durch Verwendung eines mit deuteriertem Lösemittel befüllten 5 mm-Coaxialeinsatzes (Abb. 163) konnten Messungen mit <sup>2</sup>D-*lock* durchgeführt werden. Durch Verwendung des Coaxialröhrchens wird die IL nicht mit der deuteriumhaltigen Spezies verdünnt bzw. verunreinigt, was für Untersuchungen vor allem der Flüssigphasenstruktur wesentlich ist. Ferner treten so keine Mischbarkeitsprobleme zwischen IL und Verschiebungsstandard auf.

Das so erhaltene *lock*-Signal stellt jedoch kein gutes Indiz für die Qualität der *shims* dar, weil das deuteriumhaltige Volumen wesentlich kleiner ist als die Probe selber. Es sollte daher – wie bei Messungen ohne *lock* – auf das Spektrum optimiert werden. Die Nutzung des *gradient shimming* erscheint aufgrund der Geometrie der Probe nicht sinnvoll.

Da eine Vielzahl gängiger ionischer Flüssigkeiten fluorierte Anionen besitzen, bietet sich die Möglichkeit, die Fluor-Resonanzsignale des Anions für den *lock* heranzuziehen. Dies setzt geeignete Hochfrequenzkomponenten (*lock*-Einheit, Vorverstärker) und sinnvollerweise eine separate Fluorspule im Probenkopf voraus.

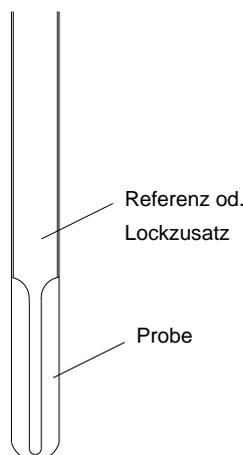


Abbildung 163: Schematische Darstellung eines 5 mm NMR-Probenröhrchens mit eingeführtem Coaxialeinsatz.

Tabelle 12: Einstellungen der *lock*-Einheit des DRX500-Spektrometers für Messungen in ionischen Flüssigkeiten mit TXO-Kopf.

Lösungsmittel	d / mm	<i>lock</i> -Kern	<i>field</i>	<i>power</i> / dB	<i>gain</i> / dB
[C <sub>2</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	<sup>19</sup> F	2539	-15	125
[C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	<sup>19</sup> F	2536	-10	130
[C <sub>10</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	<sup>19</sup> F	2554	-10	125
[C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N	5	<sup>19</sup> F	2493	-35	125
[C <sub>2</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N	5	<sup>19</sup> F	2465	-35	125
[C <sub>10</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N	5	<sup>19</sup> F	2363	-35	125
[C <sub>10</sub> mmim]Tf <sub>2</sub> N	5	<sup>19</sup> F	2517	-35	125
[C <sub>10</sub> mpy]Tf <sub>2</sub> N	5	<sup>19</sup> F	2375	-35	125

Dieser Aufbau ist am DRX500-Spektrometer mit TXO-Kopf realisiert. Mit dieser Kombination konnte aus den Fluorresonanzen von ILs mit Tetrafluorborat- und Bis(trifluormethansulfon)amid-Anion ein *lock*-Signal erhalten werden. Wie Tab. 12 zeigt, ähnelten sich die Einstellungen des Gerätes für ionische Flüssigkeiten gleichen Anions stark, so dass eine einfache Routinenutzung einschließlich des programmgesteuerten automatischen *lock*-Vorganges möglich ist. In den gesammelten Daten fällt auf, dass die benötigte Leistung des *lock*-Senders für Tetrafluorborat-Anionen deutlich höher gewählt werden muss als für Bis(trifluormethansulfon)amid-Anionen. Dies könnte auf die Verteilung des Fluorsignals auf zwei Resonanzen (Abb. 164) erklärt werden, welche durch das Vorhandensein der zwei Borisotope <sup>10</sup>B (19.9%) und <sup>11</sup>B (80.1%) zustande kommen.

Die Synthese deuterierter ILs (vgl. Teil V, Abschnitt 3) und Verwendung der

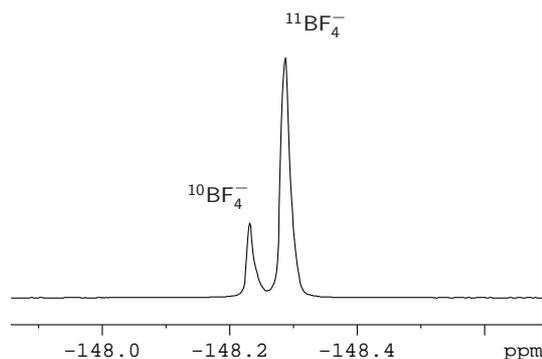


Abbildung 164:  $^{19}\text{F}$ -Spektrum einer Probe von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  in  $\text{DMSO-}d_6$  (AV400, 5 mm TBI).

Deuteriumsignale dieser Verbindungen stellt eine weitere Möglichkeit dar, ein *lock*-Signal direkt aus der ionischen Flüssigkeit zu erhalten.

Als letzte Option erwies es sich als möglich, Messungen ohne *lock* durchzuführen. Bei diversen Versuchen zeigte sich das DRX500-Spektrometer als ausreichend feldstabil für ganztägige Messungen ohne *lock*.

### 7.1.3. Pulswinkelbestimmung

An verschiedenen ionischen Flüssigkeiten wurden für beide Probenköpfe die  $90^\circ$ -Pulse im Protonen- und Kohlenstoffkanal bestimmt. Die Kenntnis dieser Größen ist für nahezu alle Experimente vonnöten. Ferner können, wie in Teil III, Abschnitt 3.6 erläutert, hohe Pulslängen zu starker Probenerwärmung führen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 13 gezeigt.

Die Längen der  $90^\circ$ -Pulse für Protonen der ILs besitzen in etwa den doppelten Wert wie in gängigen molekularen Lösemitteln gelöste Stoffe (DRX500, 5 mm BBI), sind jedoch immer noch in einem für Multipulsexperimente geeigneten Bereich. Für Kohlenstoff befinden sich die Pulslängen in einem sehr gut nutzbaren Bereich und differieren weniger von den Werten in konventionellen Lösemitteln. Für die  $90^\circ$ -Protonenpulse treten zwischen den getesteten ILs nur geringe Unterschiede auf und die Pulse für Kohlenstoff sind in den meisten Fällen von ähnlicher Größe.

Bei der Beurteilung dieser Daten ist zu beachten, dass die Proben reiner ILs wesentlich mehr Protonenspins aufweisen als dies für verdünnte Proben in deuterierten Lösemitteln der Fall ist. Somit waren längere Pulse für Protonen zu erwarten. Dennoch wurde in keinem der durchgeführten Experimente merkliche Erwärmung des Probenraumes (bestimmt über Thermofühler des Probenkopfes) beobachtet.

Tabelle 13: Experimentell ermittelte 90°-Pulsängen in ionischen Flüssigkeiten (DRX500).

Lösungsmittel	d / mm	Kopf	Kern	Power / dB	Puls / $\mu$ s
[C <sub>2</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	10 mm TXO	<sup>1</sup> H	0	28.5
[C <sub>2</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	10 mm TXO	<sup>1</sup> H	0	27
[C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	10 mm TXO	<sup>1</sup> H	0	28.5
[C <sub>10</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	10 mm TXO	<sup>1</sup> H	0	28.5
[C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N	5	10 mm TXO	<sup>1</sup> H	0	28.5
[C <sub>10</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N	5	10 mm TXO	<sup>1</sup> H	0	28.5
[C <sub>10</sub> mmim]Tf <sub>2</sub> N	5	10 mm TXO	<sup>1</sup> H	0	28
[C <sub>10</sub> mpy]Tf <sub>2</sub> N	5	10 mm TXO	<sup>1</sup> H	0	28.5
[C <sub>2</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	10 mm TXO	<sup>13</sup> C	0	19
[C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	10 mm TXO	<sup>13</sup> C	0	23.5
[C <sub>10</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	10 mm TXO	<sup>13</sup> C	0	23
[C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N	5	10 mm TXO	<sup>13</sup> C	0	18.5
[C <sub>10</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N	5	10 mm TXO	<sup>13</sup> C	0	24
[C <sub>10</sub> mmim]Tf <sub>2</sub> N	5	10 mm TXO	<sup>13</sup> C	0	30
[C <sub>10</sub> mpy]Tf <sub>2</sub> N	5	10 mm TXO	<sup>13</sup> C	0	18.5
[C <sub>2</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	5 mm BBI	<sup>1</sup> H	+5	16
[C <sub>2</sub> mim]BF <sub>4</sub>	5	5 mm BBI	<sup>13</sup> C	-3	15

#### 7.1.4. Referenzierung

Der Zusatz von Verschiebungsstandards zu ionischen Flüssigkeiten wurde aus denselben Gründen wie oben für *lock*-Zusätze beschrieben nicht untersucht.

Im Kontext der Referenzierung könnten ferner Wechselwirkungen mit der IL die Verschiebung des „Standards“ – auch konzentrationsabhängig – beeinflussen. Es zeigte sich ferner, dass aufgrund der starken Protonensignale der IL eine große Menge Standard für die <sup>1</sup>H-Referenzierung nötig ist. Zusatz dieser Menge zu der IL entspräche nicht den Forderungen, den Standard in hoher Verdünnung zu verwenden [156].

Für die Referenzierung von Protonen- und Kohlenstoffspektren wurden daher externe Standards in 5 mm-Coaxialeinsätzen hergestellt. Die hergestellten Standards sind reines Tetramethylsilan (TMS) zur Referenzierung auf dem TXO-Kopf mit Fluor-*lock* und TMS/Aceton-*d*<sub>6</sub> 1:1 zur Referenzierung bei Messungen unter <sup>2</sup>H-*lock*. Die hohen Konzentrationen wurden wegen der starken Lösemittelsignale der IL gewählt. Da somit keine verdünnten Lösungen der Standards vorliegen, wurden die hergestellten Standardröhrchen gegen eine 1%ige Lösung von TMS in Tetrachlorkohlenstoff (entsprechend den IUPAC-Empfehlung) referenziert. Da die

Dielektrizitätskonstanten vieler ILs und vielmehr von Reaktionsmischungen nicht bekannt sind, wurde auf eine Korrektur anhand der Dielektrizitätskonstanten der ILs und der hergestellten Standards gegenüber TMS/ $\text{CCl}_4$  verzichtet. Tab. 14 gibt die unkorrigierten relativen Verschiebungen der Standards an.

Tabelle 14: Chemische Verschiebungen der hergestellten Standards gegen TMS/ $\text{CCl}_4$ .

Standard	Multiplizität	$\delta_H$ / ppm	$\delta_C$ / ppm
TMS	s	0.383	-0.364
TMS/Aceton 1:1	s	0.588	-0.310

Um die Korrektheit der in Tab. 14 aufgeführten Verschiebungen der Coaxialstandards zu untermauern und die Größe möglicher Auswirkungen einer Abschirmung des Coaxialröhrchens durch die ionische Flüssigkeit zu untersuchen, wurden Substitutionsexperimente durchgeführt. Dazu wurden die in Tab. 15 beschriebenen Anordnungen von Standard und IL gewählt.

Tabelle 15: Bestimmung der relativen Verschiebungen von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** in Abhängigkeit der Probengeometrie.

Probenröhrchen	Coaxialeinsatz	$\Delta\delta_H(\text{NCH}_3)$ / ppm
$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$ <b>23</b>	TMS, 1 % in $\text{CCl}_4$	3.60
$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$ <b>23</b>	TMS/Aceton 1:1	3.61
TMS, 1 % in $\text{CCl}_4$	$[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$ <b>23</b>	3.60

Durch die bei den komplementären Geometrien gleichen Verschiebungswerte konnte eine Beeinflussung des Feldes im Coaxialeinsatz durch die ionische Flüssigkeit und eine damit einhergehende Verschiebung der Signale des Standards auf der Frequenzachse ausgeschlossen werden.

### 7.1.5. Relaxation in reinen ionischen Flüssigkeiten

Es wurden  $T_1$ -Messungen an einigen ionischen Flüssigkeiten durchgeführt, um die Einsetzbarkeit längerer Pulsfolgen und die Möglichkeit einer  $T_1$ -basierten Lösemittelunterdrückung zu ermitteln und die Nutzbarkeit komplexer Pulsfolgen zu überprüfen.

Die dabei für Protonen erhaltenen Werte (Abb. 165) liegen in einem für Proben in molekularen Solventien üblichen Bereich. Es kann jedoch eine hohe Streuung der Werte für die einzelnen Positionen der ILs erkannt werden. Diese ist deutlich größer als die Streuung zwischen verschiedenen ILs derselben Klasse. Die besonders in

den langen Alkylseitenketten geringen Relaxationszeiten können als das Resultat einer hohen Kettenbeweglichkeit gedeutet werden.

Exemplarisch gewählte Substanzen zeigten gelöst in ionischen Flüssigkeiten ebenfalls kein außergewöhnliches Relaxationsverhalten. Aufgrunddessen erscheint eine  $T_1$ -basierte Filterung der Lösemittelsignale aus dem Spektrum gelöster Substanzen nicht möglich.

Bei der Ermittlung der  $T_1$ -Werte für  $^{13}\text{C}$  (Abb. 165) wurden ebenfalls keine ungewöhnlichen Werte erhalten. Einzig fielen die einzelnen Fälle sehr geringen  $^{13}\text{C}$ - $T_1$ -Werte am Imidazoliumring auf. Für die Kohlenstoffspektroskopie ergibt sich damit ebenfalls keine Möglichkeit der Lösemittelunterdrückung anhand des Relaxationsverhaltens.

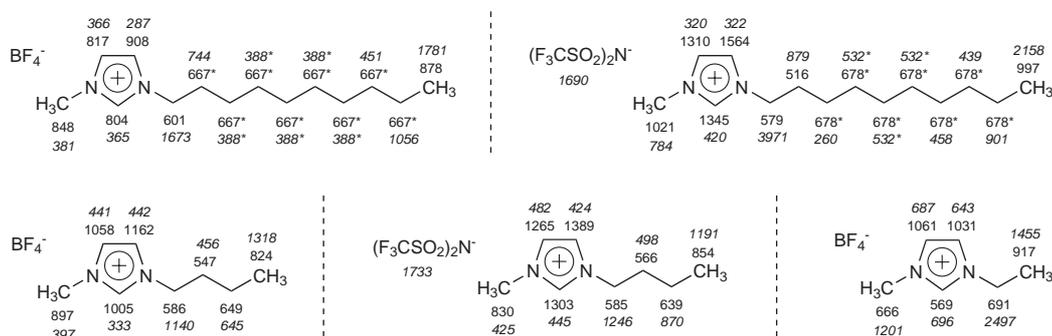


Abbildung 165:  $T_1$ -Relaxationskonstanten für die Wasserstoff- und Kohlenstoffkerne einiger reiner ionischer Flüssigkeiten (Werte in Millisekunden, aufrecht:  $^1\text{H}$ , kursiv:  $^{13}\text{C}$ , \*: überlagernde Signale).

Für  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** wurden weiterhin Messungen der  $T_2$ -Konstanten mittels einer CPMG-Sequenz [193] durchgeführt. Dabei wurden extrem niedrige Werte im Bereich weniger Millisekunden gefunden. Es bedarf jedoch noch weiterer Experimente um die Korrektheit der erhaltenen Werte zu verifizieren. Für die Unterdrückung der Lösemittelsignale erscheint eine  $T_2$ -basierte Filterung nur begrenzt aussichtsreich, da in einer Probe von Ethanol in  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** für beide Verbindungen ähnliche Abschwächungen durch die CPMG-Sequenz gefunden wurde.

## 7.2. NMR-Experimente mit reinen ionischen Flüssigkeiten

Nach den obigen Vorbereitungen konnte eine Zahl an NMR-Experimenten in unverdünnten ionischen Flüssigkeiten erfolgreich durchgeführt werden.

### 7.2.1. $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Protonenspektren von unverdünnten ILs konnten frei von Artefakten aufgenommen werden (Abb. 166), wobei die Spektren den in Lösungsmittel gemessenen stark ähneln (Abb. 167) Auf den verwendeten Probenköpfen blieb trotz hoher Protonendichte in den Proben noch Spielraum zur Verringerung der Empfindlichkeit des Eingangsverstärkers (DRX500), weswegen auf modernen Spektrometern bei der Messung reiner ILs keine Probleme durch Übersteuerung des Empfängers zu befürchten sind. Allerdings wirken sich die Lösemittelsignale, wie in Teil III, Abschnitt 3.6.4 erläutert, aufgrund des begrenzten Dynamikumfangs des Spektrometers auf die untere Erfassungsgrenze gelöster Stoffe aus.

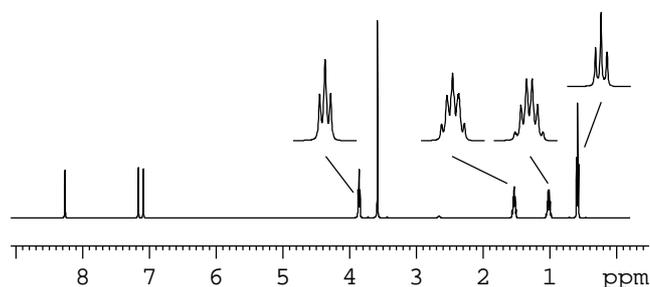


Abbildung 166:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Probe von reinem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (DRX500, 5 mm BBI).

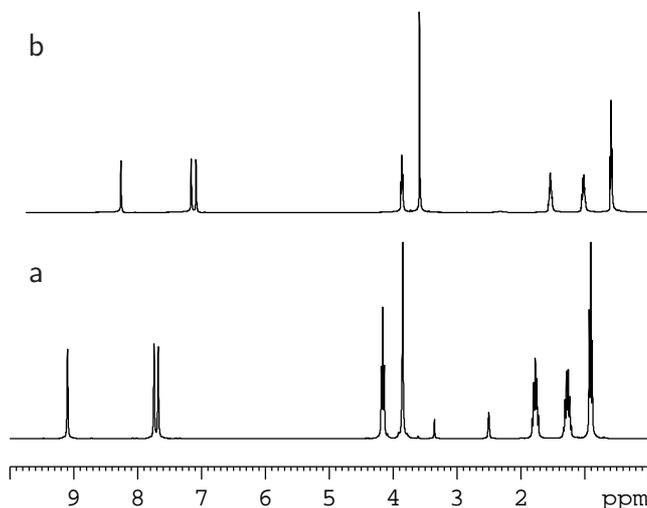


Abbildung 167:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einer Probe von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** gelöst in  $\text{DMSO-}d_6$  (a) und unverdünnt (b).

### 7.2.2. Erreichbare Auflösung

Die in den ersten Protonenspektren erhaltenen Signalbreiten waren deutlich höher als in molekularen Lösemitteln üblich. Um die Herkunft der Linienbreiten zu ermitteln, wurden Relaxationsmessungen (Teil V, Abschnitt 7.1.5) durchgeführt und Spektren bei variabler Temperatur (VT-NMR) im maximal nutzbaren Bereich des BBI-Kopfes von 278 K bis 338 K aufgenommen. Dafür wurden die *shims* zu Beginn bei 298 K optimiert und während der anschließenden Messungen gleich belassen. Effekte der Temperatur auf die Güte der *shims* sollten daher in beide Richtungen der Temperatur von gleicher Größe sein.

Die Spektren in Abb. 168 zeigen, dass die *shims* – vor allem  $Z^2$ , zu erkennen an den relativen Höhen des zweiten und fünften Signals – zu höherer und niedrigerer Temperatur schlechter werden und zwar in entgegengesetzter Richtung. Daher können diese mit hoher Sicherheit als Ursache der hohen Signalbreiten ausgeschlossen werden.

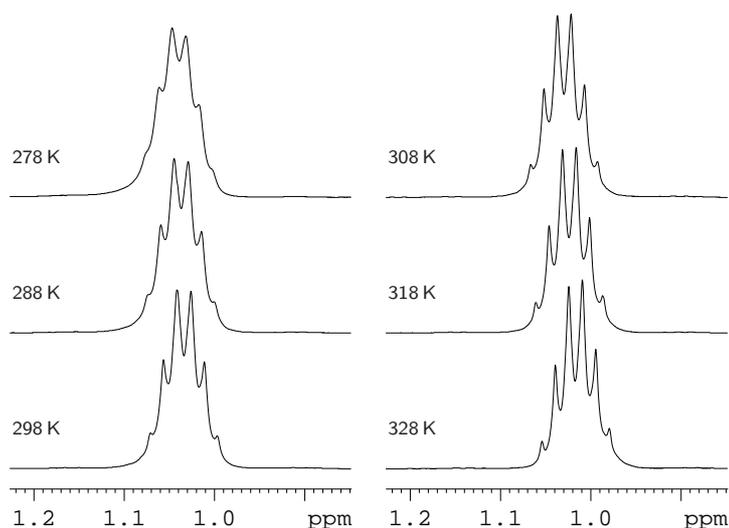


Abbildung 168:  $^1\text{H}$  VT-NMR Spektren einer Probe von reinem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (DRX500, 5 mm BBI). Gezeigt ist das für das gesamte Spektrum repräsentative C-3'-Signal.

Mit steigender Temperatur sinkt die Linienbreite monoton ab und erreicht bereits bei 318 K einen sehr guten Wert, wobei das weitere Absinken etwas verlangsamt ist. Aufgrund der monotonen Tendenz bei nicht monoton verlaufender *shim*-qualität kann angenommen werden, dass die Signalverbreiterung gegenüber klassischen Lösemitteln vornehmlich ein Resultat der höheren Viskosität ionischer Flüssigkeiten ist, welche mit steigender Temperatur deutlich abnimmt [50]. Für ILs einer mit  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** vergleichbaren Viskosität bzw. eines ähnlichen Schmelzpunktes

erstreckt sich der sinnvoll nutzbarere Temperaturbereich dennoch bis deutlich unter Raumtemperatur.

### 7.2.3. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Kohlenstoff-Spektren von unverdünnten ILs konnten mit weniger als 16 Pulsen bei gutem Signal/Rauschverhältnis gemessen werden (Abb. 169). In den Spektren sind jedoch auch Anteile nicht protonenkoppelter Kohlenstoffsignale zu erkennen. Auch bei gutem  $^1\text{H}$ -*matching* des Probenkopfes blieb in einigen Fällen durch unvollständige Entkopplung ein Fuß an den Kohlenstoffsignalen. Eine Erhöhung der Entkopplungsleistung stellt eine Möglichkeit der Unterbindung dieser Artefakte dar, sollte jedoch aufgrund der sehr hohen eingestrahlten Energie mit Vorsicht angegangen werden.

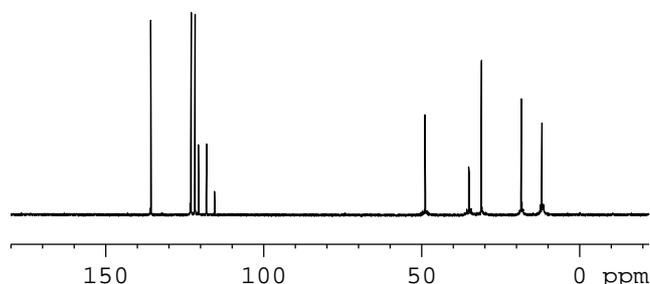


Abbildung 169:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Probe von reinem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (DRX500, 10 mm TXO)

### 7.2.4. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie

Messungen des Nuklids  $^{19}\text{F}$  konnten in gleicher Weise wie für  $^1\text{H}$  durchgeführt werden. Eindimensionale Fluor-Spektren (Abb. 170) ähnelten in allen betrachteten Fällen stark den in Lösung gemessenen Spektren. Es konnten auch Multiplexexperimente mit Fluor als detektiertem Kern durchgeführt werden (Teil V, Abschnitt 7.2.7).

### 7.2.5. $^2\text{D}$ -NMR-Spektroskopie in natürlicher Häufigkeit

Wie in Teil III, Abschnitt 3.7.1 angeführt, sind Messungen von Deuterium in natürlicher Häufigkeit möglich, jedoch vor allem für konzentrierte Proben sinnvoll. Für die Messung von reinen ILs wurde ein vertretbarer Zeitaufwand angenommen, da im Vergleich selbst zu konzentrierten Proben in Lösung eine deutlich höhere  $^2\text{D}$ -Spindichte im Messvolumen vorliegt.

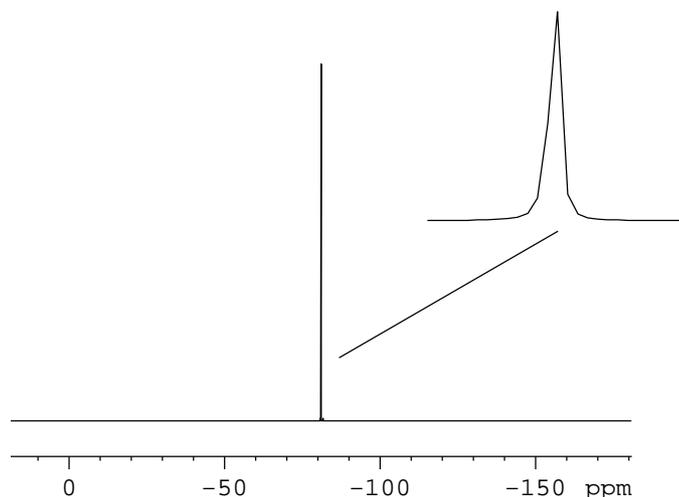


Abbildung 170:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum einer Probe von reinem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23**, (AV400, 5 mm TBI).

Bei einem Experiment mit einer Probe von reinem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (5 mm BBI) wurden erste Signale nach ca. 1000 Pulsen erkennbar; für aussagekräftige Spektren waren jedoch mehr als 4000 Pulse erforderlich. Abb. 171 zeigt das Deuteriumspektrum nach 16000 Pulsen (14 h Messzeit). Es zeigt sich ein gutes Signal-/Rauschverhältnis von 120:1 sowie akzeptable Halbwertsbreiten zwischen 8 und 15 Hz. Da die Messungen auf dem BBI-Kopf ohne *lock* durchgeführt werden mussten, wurden vier Experimente zu je 4000 Pulsen durchgeführt und die FOURIER-transformierten Daten nach Korrektur der chemischen Verschiebungen addiert, um linienverbreitende Effekte des Felddrifts zu minimieren.

Das Spektrum zeigt, dass auch ohne *lock* die Messung der Deuteriumspektren nicht angereicherter reiner IL mit vertretbarem Zeitaufwand möglich sind. Mit dem TXO-Kopf ist die Verwendung des Fluor-*locks* für Deuteriummessungen möglich, so dass der Felddrift kompensiert werden kann. Durch die Verwendung eines 10 mm-Röhrchens kann weiterhin eine hohe Substanzmenge verwendet werden.

#### 7.2.6. $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie in natürlicher Häufigkeit

Neben der Messung des seltenen Kerns  $^2\text{D}$  wurde auch  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie in natürlicher Häufigkeit etabliert. In der verwendeten Probe von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** liegt ein großer Massenanteil des Lösungsmittels in Form von Sauerstoffkernen vor, so dass vergleichsweise geringe Messzeiten ausreichend sind.

Erste Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einer ARING-Pulsfolge durchgeführt. Bei einer Messzeit von 1 h wurden Spektren erhalten, in denen die Sauer-

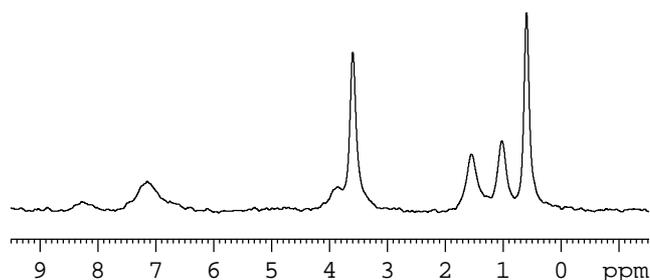


Abbildung 171:  $^2\text{D}$ -NMR-Spektrum von nicht angereichertem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (DRX500, 5 mm BBI).

stoffatome des  $\text{Tf}_2\text{N}$ -Anions als ein einziges, breites Signal bei 160 ppm zu erkennen sind (Abb. 172). Das Signal des als *lock* verwendeten Acetons- $d_6$  liegt als scharfes Singulett vor und wurde zur Referenzierung des Spektrums herangezogen. Experimente unter Verwendung einer RIDE-Pulsfolge resultierten grundsätzlich in einem geringeren Signal-Rauschverhältnis und wurden daher nicht weiter verfolgt.

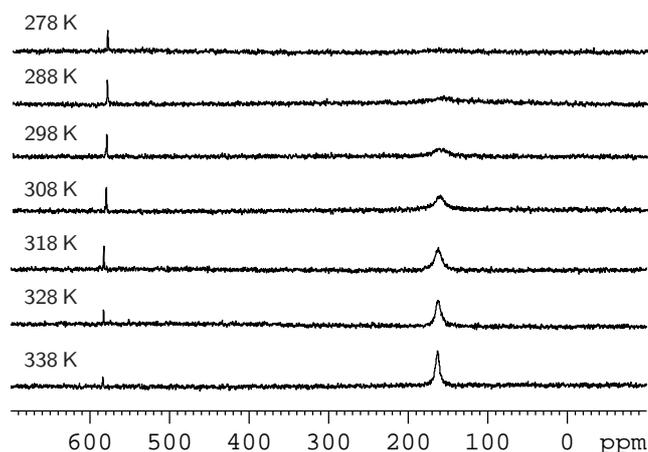


Abbildung 172:  $^{17}\text{O}$ -Spektrum von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** bei verschiedenen Proben temperaturen (DRX500, 5 mm BBI).

Die große Halbwertsbreite des  $\text{Tf}_2\text{N}$ -Signals gegenüber dem Aceton-Signal kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Zunächst kann die sehr hohe Viskosität angeführt werden, die wie oben beschrieben auch zu einer deutlichen Verbreiterung der Signale im Protonenspektrum führt. Für Sauerstoff als Quadrupolkern (in der Nachbarschaft weiterer Quadrupolkerne) kann von einem gegenüber Protonen verstärkten Einfluss der Viskosität ausgegangen werden.

Weiterhin könnte eine flexible Nahordnung der IL angenommen werden, in der die Sauerstoffatome entweder in verschiedenen Umgebungen vorliegen und damit einen gewissen Verschiebungsbereich aufweisen oder in der die Reorientierung der

Tf<sub>2</sub>N-Anionen stark behindert ist. Für die inzwischen nachgewiesene Koordinationsfähigkeit (vgl. [191] und Teil V, Abschnitt 5.5) des ursprünglich als „nichtkoordinierendes“ Anion entwickelten Bis(trifluormethansulfon)amid sind die Sauerstoffatome maßgeblich verantwortlich. Wechselwirkungen innerhalb der IL könnten sich somit im Sauerstoffspektrum zeigen.

Dagegen kann mangelnde Feldhomogenität als Ursache der hohen Linienbreiten aufgrund der Schärfe des Acetonsignals und den bei gleichen *shim*-Einstellungen aufgenommenen, gut aufgelösten Protonenspektren ausgeschlossen werden.

VT-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass mit steigender Temperatur die Breite des Tf<sub>2</sub>N-Signals stark zurückgeht und gleichzeitig die Signalintensität zunimmt (Abb. 172). Dagegen geht die Höhe des Acetonsignals kontinuierlich zurück, was auf eine geringere Dichte des Acetons bei den höheren Temperaturen zurückgeführt werden kann. Die geringere Linienbreite des Tf<sub>2</sub>N-Signals bei hoher Temperatur kann gemäß obiger Betrachtungen auf die zurückgehende Viskosität oder die Lockerung einer etwaigen Nahordnung zurückgeführt werden.

### 7.2.7. H,F-Korrelationsspektroskopie

Durch die Verfügbarkeit eines Tripelresonanzkopfes und entsprechender Hochfrequenzverstärker für das AV400-Spektrometer am Institut für Anorganische Chemie konnten H,F-korrelierte Experimente in reiner IL durchgeführt werden.

H,F-HOESY-Spektren der ionischen Flüssigkeit [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N **23** konnten aufgenommen werden, wobei die Detektion sowohl über Protonen als auch über Fluor möglich war und identische Ergebnisse lieferte (Abb. 173).

Eine spezielle Anpassung für ionische Flüssigkeiten war (außer der Probenkopfabstimmung und der Bestimmung korrekter Pulswinkel) nicht vonnöten. Die Methode ist exzellent geeignet, um Informationen über die Flüssigphasenstruktur ionischer Flüssigkeiten – im Speziellen Kationen-Anionen-Wechselwirkungen – zu erhalten [181, 182], da ILs im Allgemeinen im Kation nicht fluoriert sind, viele gängige Anionen jedoch Fluorkerne besitzen. Für TfO, Tf<sub>2</sub>N, BF<sub>4</sub> und PF<sub>6</sub>-Salze enthält das Protonenspektrum somit nur Signale des Kations, das Fluorspektrum die des Anions. Durch (Volumen-)Integration der Kreuzsignale zwischen Anion und Kation können Rückschlüsse auf die relative räumliche Anordnung der beiden gezogen werden.

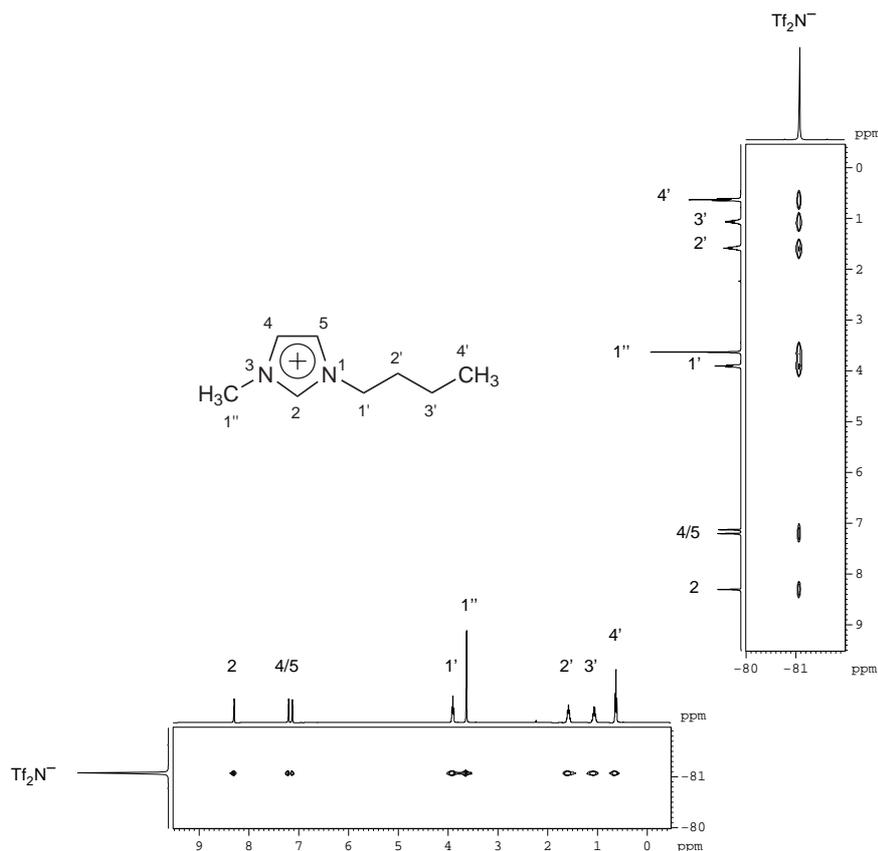


Abbildung 173:  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Spektrum (unten)  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -HOESY-Spektrum (rechts) und einer Probe der reinen IL  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (AV400, 5 mm TBI).

### 7.3. NMR-Spektroskopie von in ionischen Flüssigkeiten gelösten Substanzen

Neben der NMR-Spektroskopie von ionischen Flüssigkeiten selber wurde auch erprobt, ob und wie die Messung von gelösten Stoffen möglich ist. Durch den größeren Verschiebungsbereich von Kohlenstoff gegenüber Protonen waren für die Anwendung weniger Komplikationen durch Signalüberlappung zu erwarten.

Die Detektion geringer Mengen der Testsubstanz Ethanol in  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** war mittels  $^1\text{H}$ -Spektroskopie problemlos möglich. Mit abnehmender Konzentration wurde jedoch die Auflösung der beiden Multipletts der Alkylkette zunehmend geringer. Das in Abb. 174 gezeigte Spektrum einer Mischung von  $400\ \mu\text{L}$   $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** und ca.  $40\ \mu\text{L}$  Ethanol weist noch erkennbare Kopplungsmuster auf. Der Anwendung kommtte hier zugute, dass Reaktionen in ILs zumeist mit deutlich höheren Konzentrationen als für herkömmliche Lösemittel üblich durch-

geführt werden. Bei derartigen Messungen müsste im Falle einer Isochronie der Signale von IL und gelöstem Stoff jedoch auf deuterierte ILs (Teil V, Abschnitt 3) ausgewichen werden.

Bei dem Vergleich der Integrale der Lösemittelsignale mit denen gelöster Substanzen fiel auf, dass diese in mehreren Fällen nicht das tatsächliche Stoffmengenverhältnis wiedergaben. Für die Anwendung zur Untersuchung gelöster Stoffe stellt der Effekt einen Vorteil dar, da die Integrale des gelösten Stoffes größer waren als dem Verhältnis entspräche. Der Effekt kann nicht auf eine Phasenseparation zurückgeführt werden, da sich in den betrachteten Fällen die IL als dichtere Komponenten im empfindlichen Volumen des Probenkopfes anreichern sollte. Eine Inhomogenität der Probe könnte prinzipiell die Ursache darstellen, jedoch wurden die Effekte bei einer Reihe von Proben beobachtet, bei denen stets auf gute Durchmischung geachtet wurde. Somit könnten Unterschiede in den Längen der Pulse für IL und gelösten Stoff oder unterschiedliches Relaxationsverhalten die Ursache darstellen. Integralverhältnisse von Lösemittel und gelöstem Stoff sollten folglich mit Vorsicht betrachtet und ihre Aussagekraft nicht überbewertet werden.

Kohlenstoffspektren des oben beschriebenen Gemisches konnten ebenfalls erhalten werden, wobei auch hier eine anscheinende Überbetonung der Signale des gelösten Stoffes auffiel (Abb. 175). Da es sich um protonenentkoppelte Kohlenstoffspektren handelt, ist dies aufgrund von OVERHAUSER-Effekten jedoch im Gegensatz zu den Protonenspektren nicht als ungewöhnlich zu betrachten.

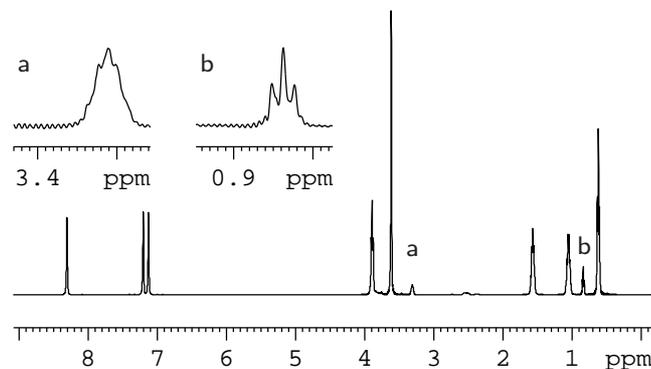


Abbildung 174:  $^1\text{H}$ -Spektrum einer Lösung von Ethanol in  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (DRX500, 5 mm BBI).

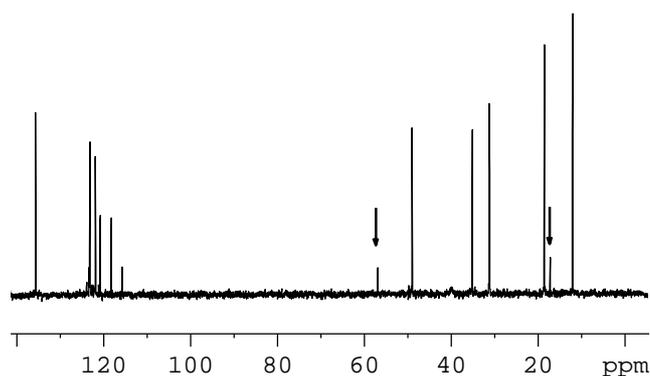


Abbildung 175:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum einer Lösung von Ethanol in  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (DRX500, 5 mm BBI).

Die Durchführung von Korrelationsexperimenten war für das Ethanol/IL-Gemisch nach Kenntnis der korrekten Pulslängen möglich. Abb. 176 zeigt die  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY und HMQC-Spektren des Gemisches. Es erscheint somit möglich, einen Großteil der in klassischen Solventien gebräuchlichen Experimente ohne Modifikation auf ionisch flüssige Phasen zu übertragen.

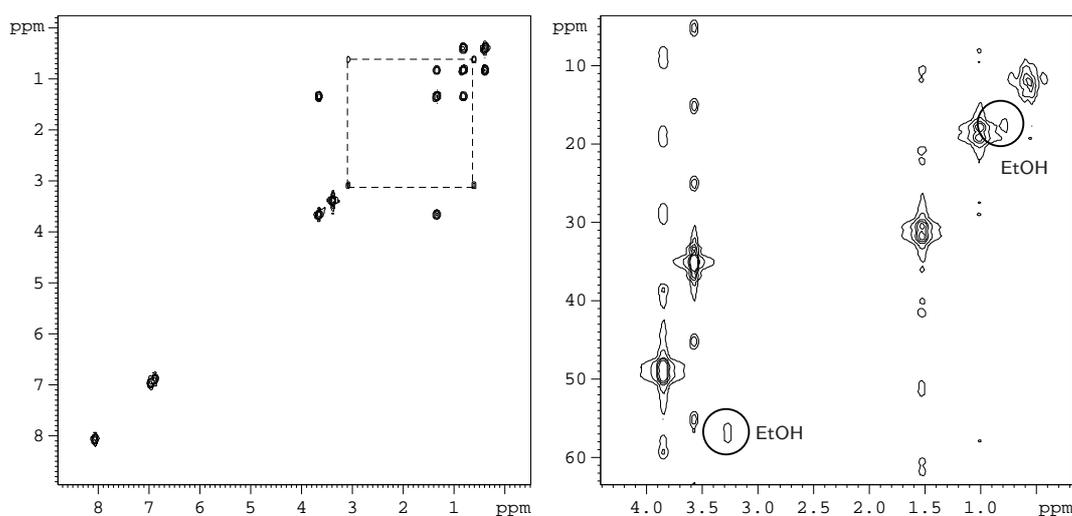


Abbildung 176:  $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY (links) und  $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$  HMQC (rechts) Spektren von Ethanol gelöst in  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (DRX500, 5 mm BBI).

## 7.4. Verfolgung von Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten mittels $^1\text{H}$ -NMR

Nach der Spektroskopie von reinen ionischen Flüssigkeiten und darin gelöster Stoffe wurde die Reaktionsverfolgung in ILs mittels  $^1\text{H}$ -NMR erprobt.

Als Reaktion wurde die Alkylierung von Dimethylsulfid **120** mit Methyljodid **15** in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **121** gewählt (Abb. 177), da diese Reaktion eine zur Beobachtung gut geeignete Reaktionsrate aufweist und bei für den Probenkopf tolerablen Temperaturen abläuft. Ferner wurde diese Reaktion bereits mittels  $^2\text{D}$ -NMR untersucht [175].

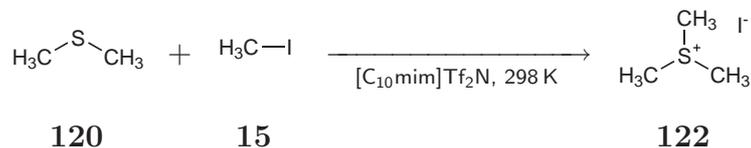


Abbildung 177: Alkylierung von Dimethylsulfid in  $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$ .

Der oben beschriebene, mit Aceton- $d_6$ /TMS gefüllte Coaxialeinsatz konnte sowohl zum Erhalt eines *lock*-Signals als auch als Verschiebungsstandard für alle Spektren der Serie erhalten werden. Wie die Spektren des Reaktionsgemisches in Abb. 178 zeigen, ist der Ablauf der Reaktion im  $^1\text{H}$ -Spektrum klar zu beobachten, da keine Überlappung zwischen den Signalen der IL und der gelösten Stoffe auftritt. Das Beispiel zeigt, dass für nicht zu verdünnte Reaktionsgemische die Beobachtung von Reaktionen über mehrere Stunden hinweg möglich ist, solange für die Beurteilung der Ergebnisse wesentliche Signale nicht durch diejenigen der IL verdeckt werden. Im Gegensatz zur in der Literatur beschriebenen Reaktion mit deuterierten Substraten ist die Detektion mittels  $^1\text{H}$ -Spektroskopie nicht nur günstiger realisierbar, sondern prinzipiell aufgrund der Beobachtbarkeit skalarer Kopplungen aussagekräftiger als die  $^2\text{D}$ -Spektroskopie.

## 7.5. Diffusionsmessungen von unverdünnten ILs

Nach der zuvor beschriebenen Ermittlung der Nutzbarkeit ionischer Flüssigkeiten als Lösemittel oder reiner Proben für die NMR-Spektroskopie wurden Versuche zur Diffusionsspektroskopie in diesen Medien durchgeführt. Dabei wurde die Möglichkeit der Diffusionseditierung zur Unterdrückung von Lösemittelsignalen erprobt.

### 7.5.1. Experimentelles

Zunächst wurde versucht zu ermitteln, welche der inzwischen zahlreichen [144] Pulsprogramme für Diffusionsmessungen mit der vorliegenden Kombination von Spektrometer und Proben am geeignetsten ist. In diesem Rahmen wurden die Parameter der  $^1\text{H}$ -Experimente (Pulslängen, Diffusionszeit, Gradientenstärke; vgl. Teil III, Abschnitt 3.3) optimiert.

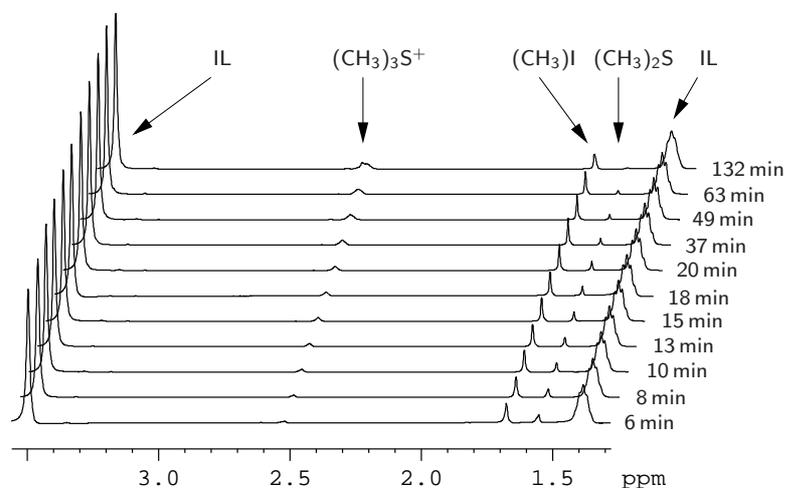


Abbildung 178: Verfolgung der Alkylierung von Dimethylsulfid **120** mit Methyljodid **15** in  $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **121** mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (DRX500, 5 mm BBI).

Ausgehend von den für verschiedene imidazoliumbasierte ILs nahezu identischen  $90^\circ$ - $^1\text{H}$ -Pulsen (vgl. Teil V, Abschnitt 7.1.3) konnte zügig eine Reihe von Diffusionsparametern getestet werden. Aufgrund der als sehr gering erwarteten Diffusionskonstanten in reinen ionischen Flüssigkeiten wurden ausschließlich Experimente mit bipolaren Gradientenpulsen betrachtet, da mit diesen die höchsten Gradientenstärken realisiert werden können. Sowohl eine einfache STE-Pulssequenz als auch eine LED-Sequenz konnten erfolgreich genutzt werden, wobei keiner der beiden ein klarer Vorzug gegeben werden konnte. Die relative Qualität der erhaltenen DOSY-Spektren variierte mit dem getesteten System, so dass keiner der Pulsfolgen der generelle Vorzug gegeben werden konnte.

Mit der hohen Viskosität einhergehend mussten die Gradientenstärke und/oder die Diffusionszeit gegenüber konventionellen NMR-Lösemitteln erhöht werden, um ausreichende Abschwächung des Spektrums zu erzielen. Dabei war die obere Grenze der Gradientenstärke durch Spektrometer und Probenkopf gegeben; auf dem überwiegend verwendeten Spektrometer DRX500 mit BBI-Probenkopf liegt diese bei einer Pulslänge von 1 ms bei  $30 \text{ G cm}^{-1}$  Gradientenstärke. Es wurde durchgängig mit diesem Wert gearbeitet, um die Diffusionszeit möglichst klein wählen zu können.

### 7.5.2. DOSY-Messungen von reinen ionischen Flüssigkeiten

Es wurden mit dem DRX500-Spektrometer Diffusionsmessungen an einigen reinen ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Wie aufgrund der hohen Viskosität erwartet, sind die Diffusionskoeffizienten der Imidazoliumkationen in ionischen Flüssigkeiten – im Bereich von  $10^{-9}$  bis  $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  – weit niedriger als die Eigendiffusionskoeffizienten von molekularen Solventien und stimmen qualitativ mit den Literaturwerten [51, 179] überein.

Auch bei maximaler Gradientenstärke mussten sehr lange Diffusionszeiten von typischerweise 400 ms verwendet werden, um signifikante Abschwächung zu erzielen. Eine vollständige Abschwächung konnte nicht erreicht werden, da wesentlich höhere Diffusionszeiten erforderlich gewesen wären bei denen die Relaxation die Messung verfälschen würde. Die erreichten Abschwächungen der Signale der IL liegen im Bereich von 60 % (Abb. 179), wodurch der Fehler der aus den Abschwächungskurven berechneten Diffusionskoeffizienten groß wird. Aufgrund dieser Einschränkung und der Verfügbarkeit von verlässlichen Diffusionskoeffizienten für etliche ILs [168] wurde auf eine quantitative Auswertung der erhaltenen Daten verzichtet. Molekulare, in ILs gelöste Stoffe werden stärker abgeschwächt, wie in derselben Abbildung am Beispiel der Signale von gelöstem Ethylbromid **110** zu erkennen ist. Dies legt bereits nahe, dass sie in der Lösung schneller diffundieren als die IL selber.

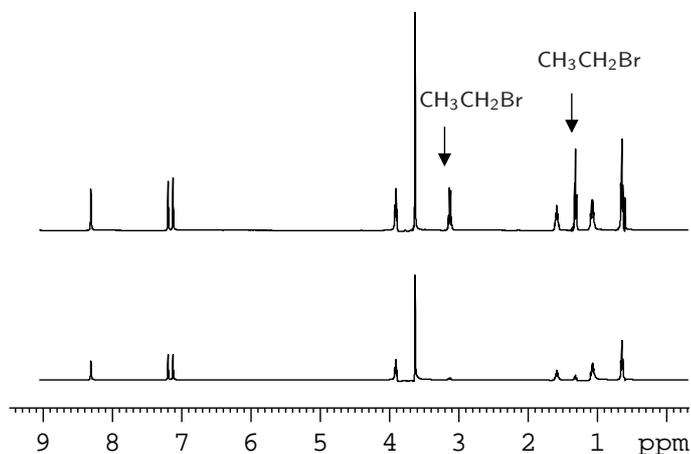


Abbildung 179:  $^1\text{H}$ -Spektren von Ethylbromid **110** in  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** bei 10 % (oben) und 95 % (unten) Gradientenstärke (DRX500, 5 mm BBI,  $\Delta=400 \text{ ms}$ ,  $\delta=1 \text{ ms}$ ).

Aufgrund der instrumentellen Limitationen der Gradientenstärke wurden einige weitere Experimente in Kooperation mit Dr. J. Klankermaier am Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der RWTH Aachen durchgeführt. Das dort instal-

lierte DPX600-Spektrometer ist ein speziell für Diffusionsmessungen ausgerüstetes Gerät mit einer wesentlich stärkeren Gradienteneinheit.

Mit diesem Spektrometer konnte bei deutlich höheren Gradientenstärken von bis zu  $250 \text{ G cm}^{-1}$  bei  $\Delta$ -Werten von 70-80 ms bereits vollständige Abschwächung des Protonenspektrums von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (Abb. 180),  $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **123** und  $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **121** erhalten werden. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind daher als wesentlich verlässlicher anzusehen.

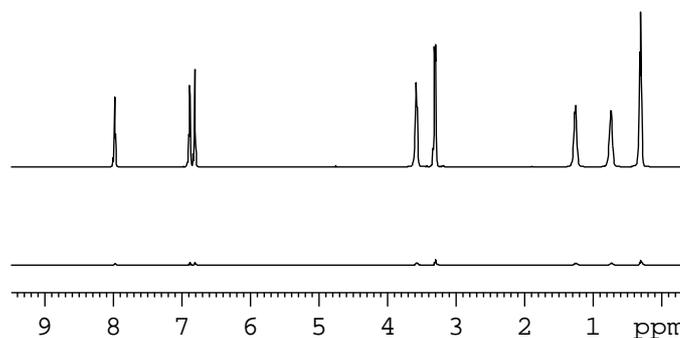


Abbildung 180:  $^1\text{H}$ -Spektren von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** bei 10 % (oben) und 95 % (unten) Gradientenstärke (DPX600, 5 mm QNP,  $\Delta=73 \text{ ms}$ ,  $\delta=2.5 \text{ ms}$ ).

Der Vergleich der Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektroskopie von mit *N*-Methylimidazol **6** gesättigtem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** zwischen den Spektrometern (Abb. 181) zeigt eine grobe Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten. Die Abweichungen sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die oben diskutierten Fehlerquellen zurückzuführen. Auch eine leicht unterschiedliche Zusammensetzung der Proben könnte eine Ursache darstellen. Die 2D-DOSY Spektren (Abb. 181) weisen eine Verschiebung entlang der Achse des Diffusionskoeffizienten auf, die Differenz der Diffusionskonstanten der beiden erkennbaren Spezies ist dagegen von sehr ähnlicher Größe. Neben der Unsicherheit in den Absolutwerten der Diffusionskoeffizienten weisen die Spektren nur geringe Unterschiede auf, obwohl auf dem DRX500 notwendigerweise eine fünffach höhere Diffusionszeit verwendet wurde.

In vergleichbaren Messungen von reinem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** auf dem DRX500, dem DPX600 und dem AV400-Spektrometer wurde zwischen den beiden letzteren Geräten eine sehr gute Übereinstimmung der Diffusionswerte gefunden. Zwischen diesen und dem DRX500 wurden dagegen ähnliche Differenzen der Diffusionskoeffizienten gefunden wie im obigen Beispiel. Damit erscheint die hohe Diffusionszeit als plausibelste Ursache der Differenzen.

Wie Abb. 182 zeigt, konnten durch die DOSY-Technik – ausreichend starke Gradientenpulse vorausgesetzt – auch die  $[\text{C}_2\text{mim}]^-$ ,  $[\text{C}_4\text{mim}]^-$ ,  $[\text{C}_8\text{mim}]^-$  und  $[\text{C}_{10}\text{mim}]^-$

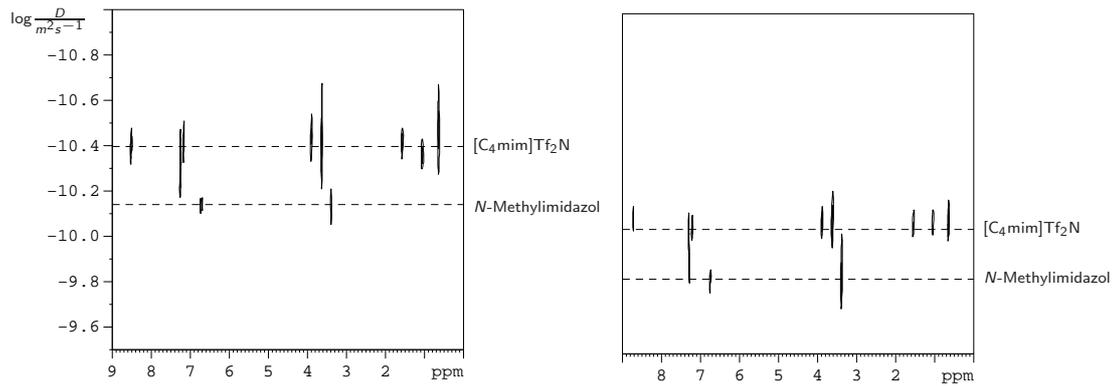


Abbildung 181: DOSY-Spektren von 1-Methylimidazol in [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N **23**. Links: DRX500 (5 mm BBI,  $\Delta=400$  ms,  $\delta=1$  ms, max. Gradient:  $30 \text{ G cm}^{-1}$ ), rechts: DPX600 (5 mm QNP,  $\Delta=200$  ms,  $\delta=0.6$  ms, max. Gradient:  $250 \text{ G cm}^{-1}$ ).

Kationen in binären Mischungen von ionischen Flüssigkeiten voneinander getrennt werden, solange keine Überlappung in der direkten Dimension auftrat. So zeigt Abb. 182 jeweils sauber getrennte Signale der terminalen Methylgruppen der längeren Seitenketten, da bei diesen keine Überlappung in der Frequenzdimension eintrat. Durch eine geeignete Prozessierung unter Anpassung zweier Funktionen konnte eine Dekonvolution der Signale erreicht werden, solange die Komponenten der Mischung in vergleichbarer Menge vorlagen.

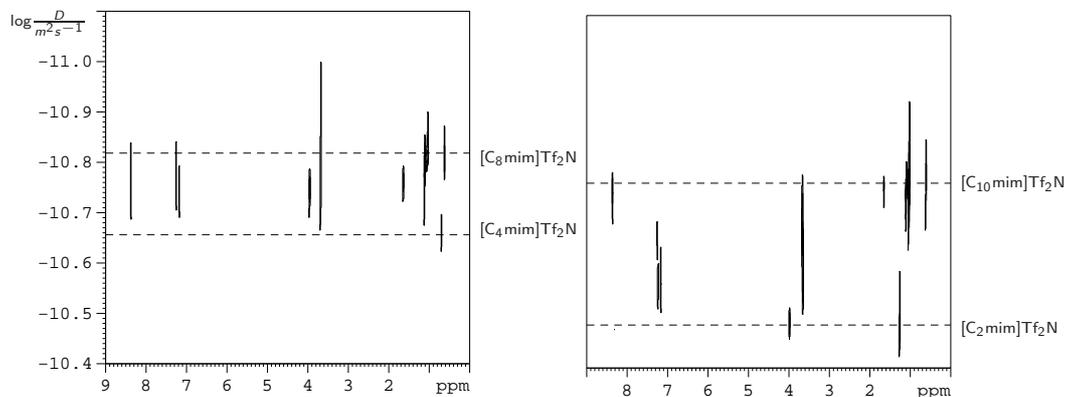


Abbildung 182: Vergleich der Separation der Kationen in einem binären IL-Gemisch mit einer Anionensorte (DPX600, 5 mm, QNP,  $\Delta=200$  ms,  $\delta=0.6$  ms, max. Gradient:  $250 \text{ G cm}^{-1}$ ).

Zusammenfassend sind <sup>1</sup>H-Diffusionsmessungen in unverdünnten ionischen Flüssigkeiten mit Routinespektrometern möglich und liefern auswertbare Informationen. Eine präzise Bestimmung der absoluten Diffusionskoeffizienten ist aufgrund

der hohen Viskosität ionischer Flüssigkeiten problematisch. Hierfür muss auf für Diffusionsmessungen ausgelegte Geräte ausgewichen werden.

### 7.5.3. Heterokern-Diffusionsspektroskopie

Diffusionsspektroskopie ist nicht auf die Detektion von Protonen beschränkt;  $^{19}\text{F}$  bietet sich als häufiger Spin-1/2-Kern ebenfalls an. Somit kann – wie bereits für die H,F-Korrelationsspektroskopie beschrieben – in vielen ionischen Flüssigkeiten auch das Anion mithilfe von DOSY-Techniken untersucht werden. Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten von Kation und Anion erlaubt sodann, Informationen über die Aggregation bzw. Ionenpaarbildung zu erhalten (vgl. [143]).

Die in Abb. 183 und Abb. 184 gezeigten  $^{19}\text{F}$ -DOSY-Spektren vom  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** und  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** legen nahe, dass in beiden ILs die Diffusion von Kationen und Anionen nicht in 1:1-Aggregaten erfolgt, da sie signifikant verschiedene Diffusionskoeffizienten aufweisen. Diese Eigenschaft wurde für einige ILs bereits beobachtet [51, 179]. Aufgrund der für ausreichende Abschwächung hoch zu wählenden Diffusionszeit sind die erhaltenen Daten jedoch in ihrer Verlässlichkeit nicht überzubewerten, allerdings wurden für eine fluoridierte molekulare Verbindung in Lösemitteln gut übereinstimmende Diffusionskoeffizienten mittels Fluor und Protonen gefunden. Ferner stimmen wie oben beschrieben die  $^1\text{H}$ -Diffusionskoeffizienten sehr gut mit den Messungen auf dem DPX600-Spektrometer überein. Eine Wiederholung der  $^{19}\text{F}$ -Messungen an einem Spektrometer mit stärkeren Gradienten und Verifikation der Kalibration für beide Kerne würde Aussagen mit höherer Zuverlässigkeit erlauben.

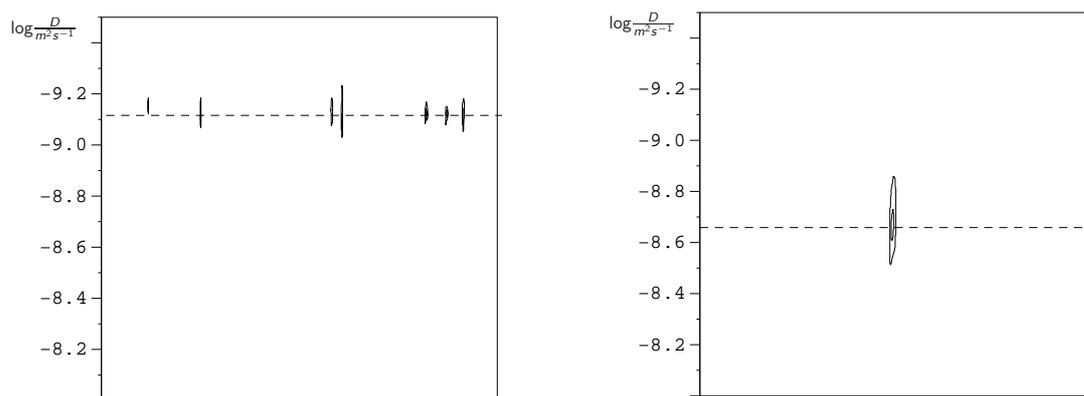


Abbildung 183: DOSY-Spektren von reinem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29**. links:  $^1\text{H}$ ; rechts:  $^{19}\text{F}$ -DOSY-Spektrum (AV400, 5 mm TBI).

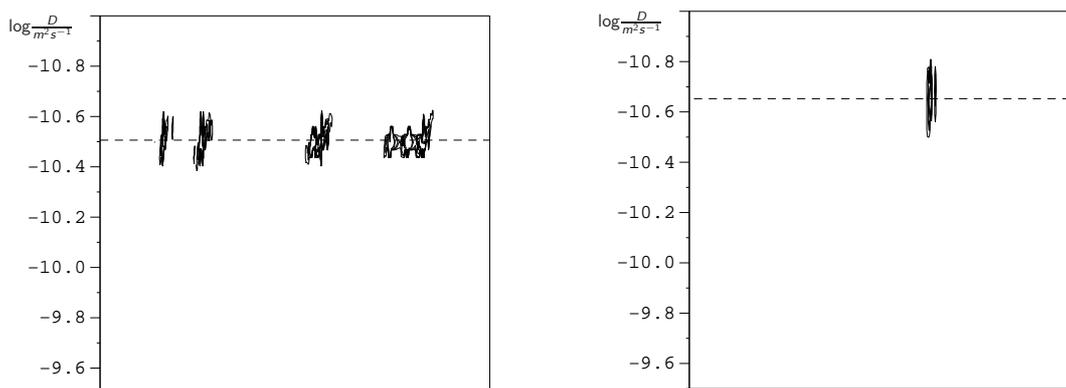


Abbildung 184: DOSY-Spektren von reinem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23**. links:  $^1\text{H}$ ; rechts:  $^{19}\text{F}$ -DOSY-Spektrum (AV400, 5 mm TBI).

## 7.6. Diffusionsbasierte Lösemittelsignalunterdrückung

Die gebräuchlichen Verfahren zur Lösemittelunterdrückung durch Diffusionsedierung [154, 155] setzen voraus, dass das Lösemittel die am schnellsten diffundierende Spezies darstellt. Dagegen war in allen untersuchten Proben die ionische Flüssigkeit selber die am langsamsten diffundierende Spezies.

Eine Extraktion des Spektrums in IL gelöster Verbindungen aus den DOSY-Spektren der Mischung erschien dennoch möglich. Diese Methodik ist einem Verfahren, welches durch einen Gradientenpuls die am schnellsten diffundieren Spezies vor der Detektion unterdrücken jedoch insofern unterlegen, als dass keine Reduktion des Dynamikumfangs auftritt.

Durch Aufnahme von in der direkten Dimension hoch aufgelösten  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektren einer als Beispiel gewählten, verdünnten Lösung von Ethylbromid **110** in  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** konnte jedoch die Möglichkeit der rechnerischen Lösemittelunterdrückung demonstriert werden. Die Multipletstruktur der zu Ethylbromid **110** gehörigen Signale konnte nach Optimierung weitgehend verzerrungsfrei erhalten werden, wobei jedoch die Auflösung gegenüber direkt aufgenommenen Spektren etwas herabgesetzt war. Die Spektren der gelösten Substanz konnten frei von Lösemittelsignalen erhalten werden (Abb. 185), da keine Überlappung der Signale von Lösemittel und gelöstem Stoff vorlag. Wie zuvor beschrieben, könnte im Fall überlappender Signale eine Dekonvolution versucht werden, was vor allem dann erfolgversprechend ist, wenn durch ein überlappungsfreies Signal der Diffusionskoeffizient bereits bekannt ist. Eine aufgelöste Multipletstruktur in den verdeckten Signalen ist dabei jedoch nicht zu erwarten.

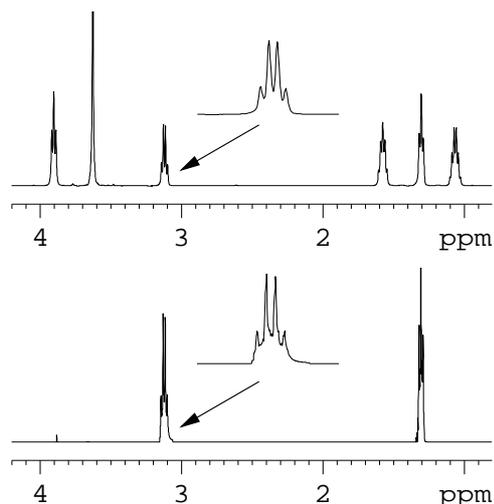


Abbildung 185:  $^1\text{H}$ -Spektrum einer Lösung von Ethylbromid **110** in  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** (oben) und diffusionseditiertes Spektrum (unten) (DRX500, 5 mm BBI).

### 7.6.1. Kombinierte $^1\text{H}/^1\text{H}$ -DOSY-Messungen zur Reaktionsverfolgung

Die zuvor bereits beschriebene Alkylierungsreaktion von Dimethylsulfid **120** zu Trimethylsulfoniumiodid **122** in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **121** (Teil V, Abschnitt 7.4) wurde auch mittels  $^1\text{H}$ -DOSY-Spektroskopie verfolgt. Während der Reaktion wurden DOSY-Spektren aufgenommen, welche geeignet waren, um wie oben beschrieben, die Signale des Lösemittels rechnerisch zu entfernen. So konnten die beiden Singulett-Signale der Edukte frei von Lösemittelsignalen erhalten werden (Abb. 186).

Anhand der DOSY-Spektren (Abb. 187) wurde festgestellt, dass die Diffusionskonstante des entstehenden Trialkylsulfoniumkations trotz der geringen molekularen Größe der des Lösemittels stark ähnelt. Dieser Sachverhalt könnte plausibel durch die für geladene Spezies deutliche stärkere Solvatation in der ionischen Flüssigkeit erklärt werden, so dass die effektiv diffundierende Spezies wesentlich größer als die molekulare Größe des  $\text{Me}_3\text{S}^+$ -Kations selber ist. Weiterhin könnten die starken COULOMB-Wechselwirkungen zwischen  $\text{Me}_3\text{S}^+$  und den Anionen der IL, welche für die ungeladenen Edukte nicht vorhanden sind, eine Verlangsamung der Diffusion bewirken. Dies verdeutlicht die Möglichkeiten der Untersuchung von Solvatation in ionischen Flüssigkeiten mittels Diffusionsspektroskopie. Durch Kombination mit den zuvor beschriebenen eindimensionalen Experimenten können Modelle der Solvatation so anhand mehrerer unabhängiger Techniken getestet werden.

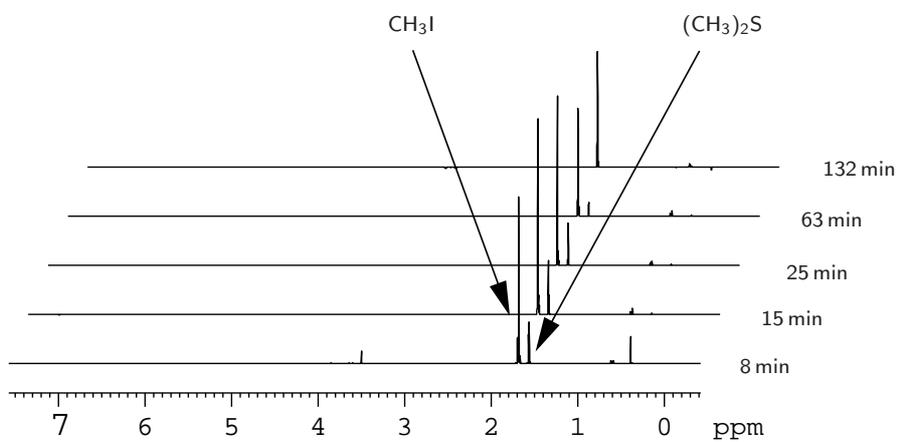


Abbildung 186: Verfolgung der Alkylierung von Dimethylsulfid **120** mit Methyljodid **15** in [C<sub>10</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N **121** mittels <sup>1</sup>H-DOSY-NMR-Spektroskopie (DRX500, 5 mm BBI).

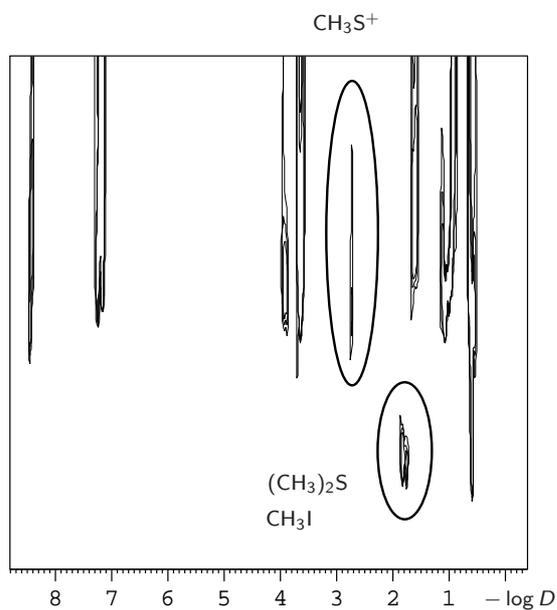


Abbildung 187: DOSY-Spektrum des Reaktionsgemisches nach abgeschlossener Reaktion (DRX500, 5 mm BBI).

## 8. NMR-Untersuchungen zur Reaktivität ionischer Flüssigkeiten

Die zuvor beschriebenen NMR-spektroskopischen Methoden konnten im Rahmen der Untersuchung der Reaktivität imidazoliumbasierter ILs zu einer ersten Anwendung gebracht werden. Die gewonnenen Informationen können komplementär zu den in Teil V, Abschnitt 3 und Teil V, Abschnitt 6 beschriebenen Ergebnissen der Reaktivität dieser Verbindungen betrachtet werden.

### 8.1. H/D-Austausch am Imidazoliumring

Ausgehend von den in Teil V, Abschnitt 3 beschriebenen Ergebnissen wurde erwartet, dass der H/D-Austausch am Imidazoliumring eine für zeitabhängige NMR-Spektroskopie geeignete Geschwindigkeit aufweist. Daher wurden sowohl qualitative Untersuchungen als auch zeitabhängige Messungen durchgeführt. Die verwendete Nummerierung ist in Abb. 188 gezeigt.

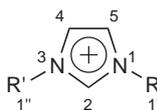


Abbildung 188: Nummerierungsschema für Dialkylimidazoliumkationen.

#### 8.1.1. Vorversuche und qualitative Untersuchungen

Eine Probe getrocknetes  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** wurde schrittweise mit  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  versetzt und das Gemisch im Ultraschallbad behandelt, wobei eine milchige Suspension entstand und die IL eine gelbe Verfärbung zeigte. Nach jeder Zugabe wurden Protonenspektren aufgenommen. Wie Abb. 189 zeigt, führte die Zugabe zunehmender Mengen an Base zur Verbreiterung des H-2 Signals und damit einhergehender Verschiebung zu hohem Feld, was mit der Annahme eines (auf der NMR-Zeitskala) langsamen chemischen Austausches in Einklang steht. Die Abnahme der Signalintensitäten im Spektrum kann auf eine Verschlechterung der *shims* aufgrund der Inhomogenität der Probe zurückgeführt werden.

Eine temperaturabhängige Messung der Probe mit höchstem Basengehalt zeigte mit steigender Temperatur einen Shift des Signals des 2-Protons zu noch höherem Feld und abnehmende Linienbreite. Die Verschiebung deutet auf eine Beschleunigung des Austausches mit zunehmender Temperatur hin, die abnehmenden Li-

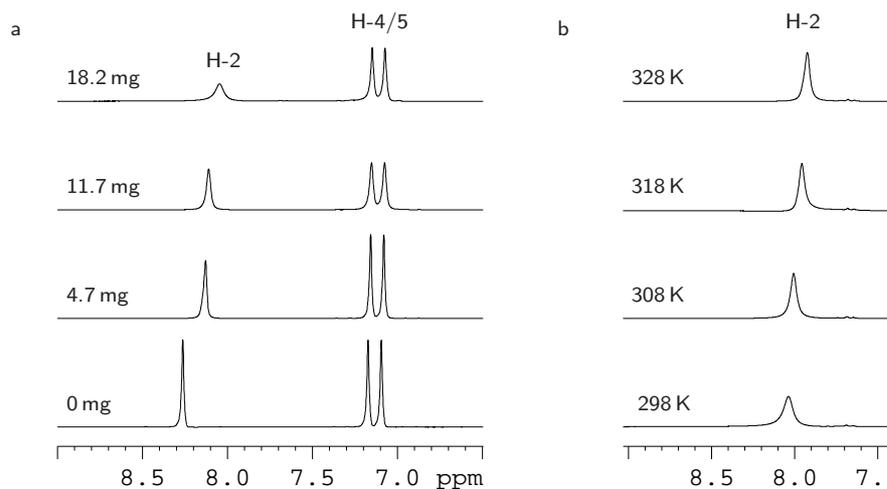


Abbildung 189: a)  $^1\text{H}$ -Spektren von trockenem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** nach Zugabe zunehmender Mengen an  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  bei 298 K. b)  $^1\text{H}$ -Spektren einer Mischung von 18.2 mg  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  in 0.4 mL  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** als Funktion der Temperatur (DRX500, 5 mm BBI).

nienbreiten können als Resultat der abnehmenden Viskosität (vgl. Teil V, Abschnitt 7.2.2) betrachtet werden. Der Austauschpartner des 2-Protons liegt in der Mischung nur in geringer Menge vor, da das Signal auch bei der höchsten Temperatur nur ca. 0.5 ppm von der Position in der reinen IL verschoben und ein Signal des Austauschpartners nicht erkennbar ist.

Es konnte keine signifikante Reduktion des Integrals der 2-Position gefunden werden, wie dies im Falle der Bildung von Carbenspezies erwartet wurde. In Kohlenstoffspektren der Verbindung wurden dementsprechend keine Signale eines Carbenkohlenstoffs gefunden.

Um sicherzustellen, dass die beobachteten Veränderungen im Spektrum tatsächlich von einem chemischen Austausch herrühren, wurde ein  $^1\text{H}$ -NOE-Experiment durchgeführt, bei dem nach Zugabe einer geringen Menge Wasser zu der Probe auf das H-2-Proton eingestrahlt wurde. Dabei konnte ein deutlich erkennbares Austauschsignal um 2.4 ppm gefunden werden (Abb. 190). Dadurch kann nicht nur der chemische Austausch, welcher die durch die Einstrahlung erzeugte Polarisierung im 2-Proton des Ringes überträgt nachgewiesen werden, sondern auch gezeigt werden, dass Wasser einen Austauschpartner darstellt.

Die im Rahmen der Versuche auftretenden Änderungen an der Färbung der ILs legen eine beginnende Zersetzung der IL nahe. Im  $^1\text{H}$ -Spektrum äußerte sich dies in neuen Signalen im Bereich von 2 bis 3 ppm sowie um 7.5 ppm (Abb. 191).

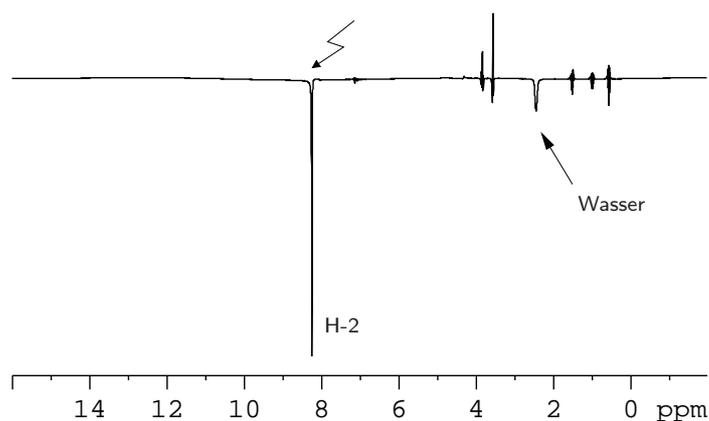


Abbildung 190:  $^1\text{H}$ -NOE-Experiment mit einer Mischung aus  $400\ \mu\text{L}$   $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23**,  $20\ \text{mg}$   $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $20\ \mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  (DRX500, 5 mm BBI).

In weiteren Versuchen wurden  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** sowie  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** mit der Base  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  versetzt. Dabei konnte für beide ILs nach wenigen Minuten das nahezu vollständige Verschwinden des H-2-Signals beobachtet werden (Abb. 192, a und c). In den Deuteriumspektren der Lösungen (Abb. 192, b und d) trat ein starkes Signal bei der Verschiebung der 2-Position auf. Im Falle des  $\text{BF}_4$ -Salzes wurden auch die 4- und 5-Positionen in geringem Maße deuteriert.

Die zusätzlichen Signale zwischen 3 ppm und 5 ppm im  $^2\text{D}$ -Spektrum, welche auch im Protonenspektrum auftreten, wurden den Spezies  $\text{OH}^-$  bzw.  $\text{OD}^-$  zugeordnet. Im  $\text{BF}_4$ -Salz liegt der Mischbarkeit mit Wasser entsprechend nur ein Signal vor. Die Tatsache, dass im  $\text{Tf}_2\text{N}$ -Salz zwei Signale auftraten kann der geringen Mischbarkeit mit Wasser zugeschrieben werden, so dass zwei getrennte Signale in der wässrigen und in der ionischen Phase vorliegen. Die Inhomogenität der  $\text{Tf}_2\text{N}$ -Probe kann auch als Ursache für den langsameren Austausch und somit als Erklärung für den Unterschied der Deuterierung der 4- und 5-Position im Vergleich zu  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** herangezogen werden.

Es kann zusammengefasst werden, dass in den beiden getesteten ILs in Anwesenheit von Base und Spuren oder geringen Mengen Wassers ein auf der NMR-Zeitskala erkennbarer, d.h. langsamer Austausch zwischen der 2-Position der ILs und Wasser einsetzt. Für die 4- und 5-Position ist keine signifikante Veränderung der Signalformen erkennbar.

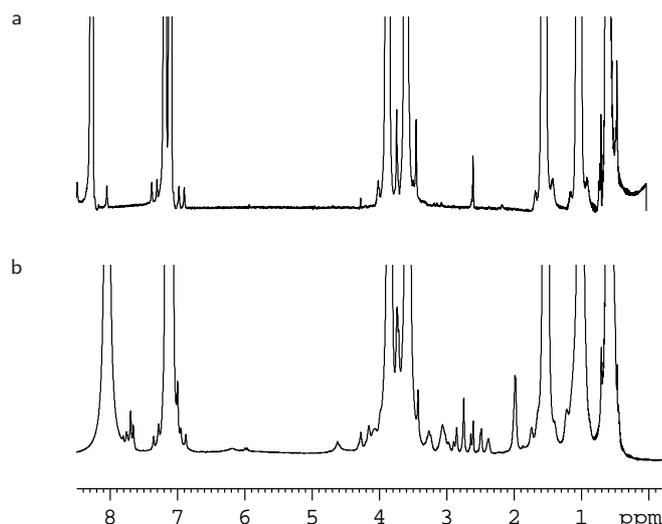


Abbildung 191:  $^1\text{H}$ -Spektrum von unverdünntem  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23**. a) getrocknete IL; b) nach Zugabe von  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  und ca. 24 h Standzeit (DRX500, 5 mm BBI).

### 8.1.2. H/D-Austauschraten von $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$ und $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$

Nach den zuvor beschriebenen Untersuchungen wurden zeitabhängige Messungen des H/D-Austausches am Imidazoliumring durchgeführt, um den Einfluss von Base und Struktur der IL auf die Austauschraten zu ermitteln. Qualitative Informationen, welche Positionen unter gegebenen Bedingungen austauschen konnten dabei Teil V, Abschnitt 3.1.1 entnommen werden. Dementsprechend wurden  $\text{BF}_4$ -ILs in  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{Tf}_2\text{N}$ -ILs in  $\text{CD}_3\text{OD}$  gelöst. Die Lösungen wurden ggf. mit Base versetzt und der Gehalt an Protonen mittels  $^1\text{H}$ -NMR verfolgt.

Für Proben von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** und  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** ohne Zusatz von Base konnten den Ergebnissen der Versuchsreihen (Teil V, Abschnitt 3.1.1) entsprechend, ein langsamer Austausch in der 2-Position der beiden ILs gefunden werden (Abb. 193 und Abb. 194). Ein signifikanter Austausch in den beiden anderen Positionen wurde nicht gefunden. Für den Verlauf des Deuteriumgehaltes der 2-Position als Funktion der Zeit (vgl. Teil III, Abschnitt 2.2) wurde kein rein exponentielle Abnahme des Protonensignals gefunden wie für eine Kinetik erster Ordnung [123, 126] erwartet wurde. In logarithmischer Auftragung kann jedoch erkannt werden, dass über einen weiten Bereich vom Reaktionsbeginn an tatsächlich ein exponentieller Verlauf vorliegt. Dies kann derart gedeutet werden, dass die Reaktion zunächst nach erster Ordnung abläuft. Mit zunehmender Deuterierung beider Positionen der IL wird jedoch auch die Rückreaktion bedeutsamer, so dass eine komplexere Kinetik resultiert.

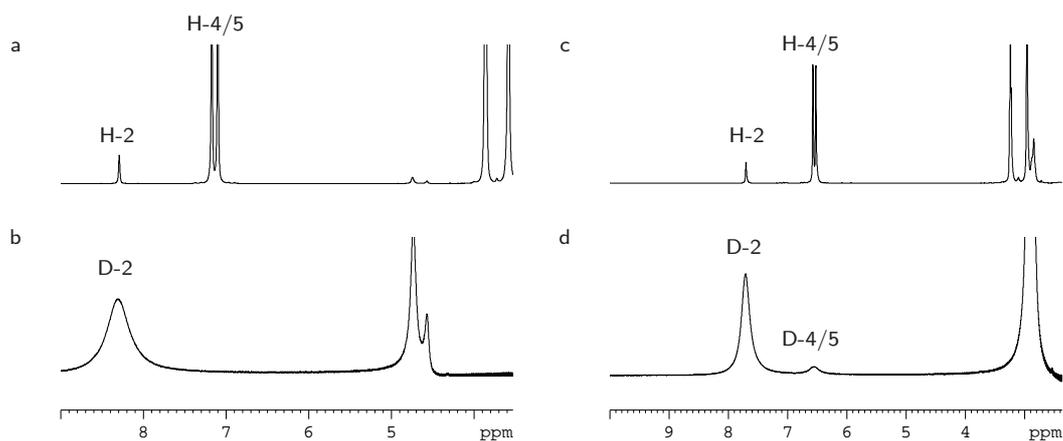


Abbildung 192: Spektren nach Zugabe von  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  und 15 min Behandlung im Ultraschallbad; a)  $^1\text{H}$ -Spektrum von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23**; b)  $^2\text{D}$ -Spektrum von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23**; c)  $^1\text{H}$ -Spektrum von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29**; d)  $^2\text{D}$ -Spektrum von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** (DRX500, 5 mm BBI).

Bei Zusatz von  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  zu Lösungen von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** und  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** konnte der Austausch in der 2-Position der IL nicht mehr beobachtet werden, da das entsprechende Signal bereits nach Vermischen der Komponenten nicht mehr zu detektieren war. Dies bedeutet, dass entweder der Austausch bereits vollständig war oder die Austauschgeschwindigkeit ausreichte, um Koaleszenz des H-2-Signals mit dem intensiven Signal des Lösemittels zu bewirken.

Für H-4 und H-5 konnte dagegen ein zeitabhängiger Deuterierungsgrad bestimmt werden (Abb. 195 und Abb. 196). Auch hier wurde ein zunächst exponentiell verlaufender Protonengehalt der IL gefunden. Der exponentielle Verlauf wird jedoch bei einem Deuterierungsgrad von ca. 70% verlassen. Zum Ende der Messungen wurde in allen Fällen wie für die Reihenexperimente eine Gleichverteilung von Deuterium auf beide Positionen gefunden, was auf die dort erläuterte Einstellung eines statistischen Gleichgewichts hindeutet.

Über die Ergebnisse der Versuchsreihen hinaus konnte beobachtet werden, dass im exponentiellen Bereich der Reaktion die 4- und 5-Positionen des Imidazoliumringes unterschiedliche Austauschraten zeigen, was mit hoher Wahrscheinlichkeit einen sterischen Effekt der verschieden großen Substituenten der Stickstoffatome darstellt, da in anderen NMR-spektroskopischen Arbeiten [177, 178] und quantenchemischen Rechnungen [194] bereits belegt wurde, dass die Elektronen- bzw. Ladungsverteilung im aromatischen Ring imidazoliumbasierter ILs bzw. in Imidazoliumkationen recht gleichmäßig ist.

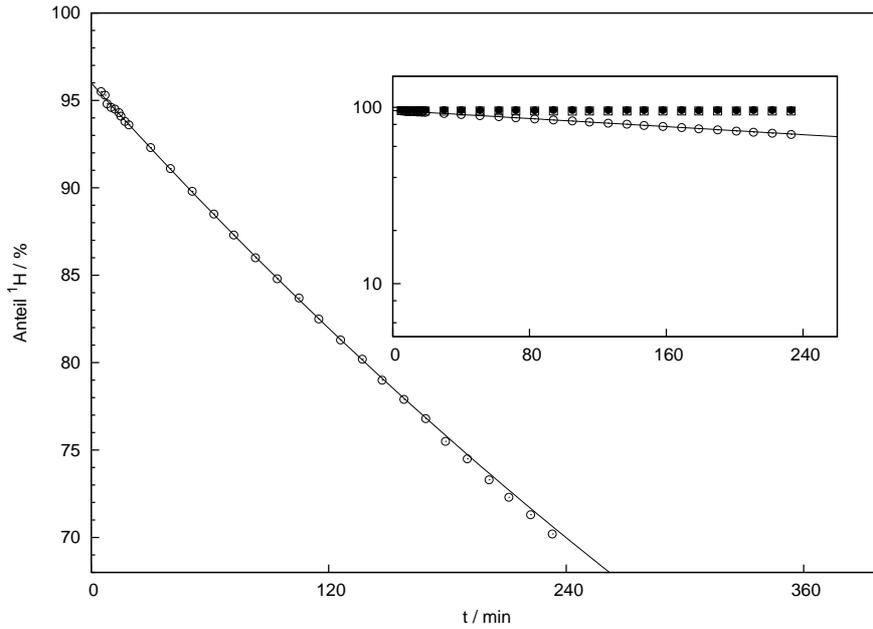


Abbildung 193: Zeitabhängigkeit des Protonengehalts der Positionen 2 (○), 4 (●) und 5 (□) in einer Probe von 0.2 g  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** in 0.6 mL  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Rechts oben: logarithmische Auftragung. Die eingezeichnete Linie stellt die Anpassung einer Exponentialfunktion im Zeitintervall 0 bis 40 min dar.

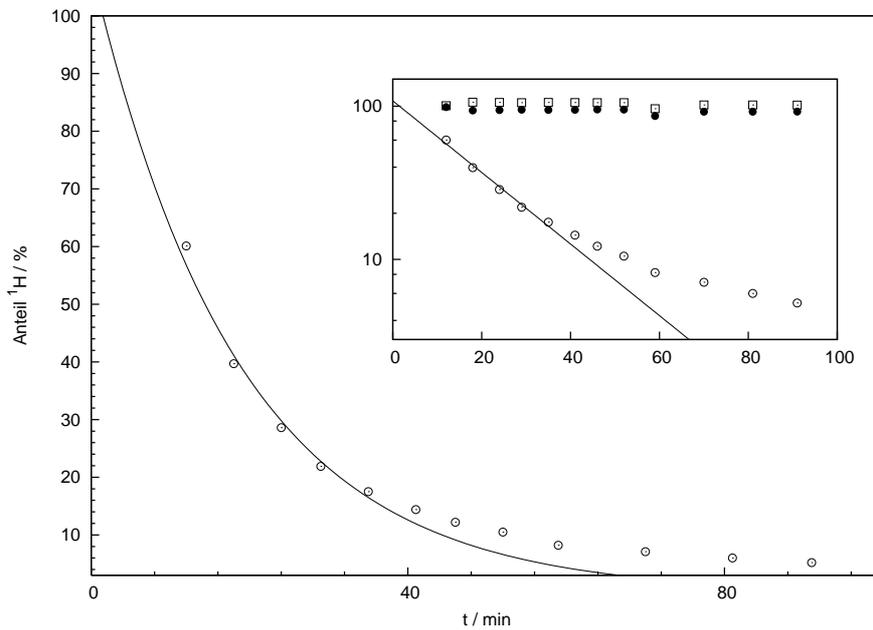


Abbildung 194: Zeitabhängigkeit des Protonengehalts der Positionen 2 (○), 4 (●) und 5 (□) in einer Probe von 0.2 g  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** in 0.6 mL  $\text{D}_2\text{O}$ . Rechts oben: logarithmische Auftragung. Die eingezeichnete Linie stellt die Anpassung einer Exponentialfunktion im Zeitintervall 0 bis 40 min dar.

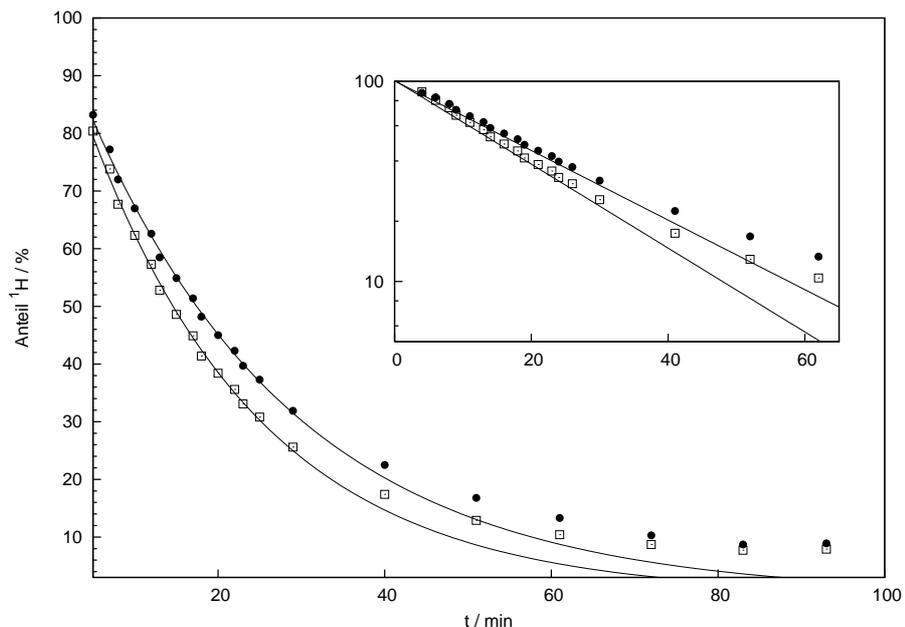


Abbildung 195: Zeitabhängigkeit des Protonengehalts der Positionen 4 (●) und 5 (□) in einer Probe von 0.2 g  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** unter Zusatz von 24 mg  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  in 0.6 mL  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Rechts oben: logarithmische Auftragung. Die eingezeichnete Linie stellt die Anpassung einer Exponentialfunktion im Zeitintervall 5-25 min dar.

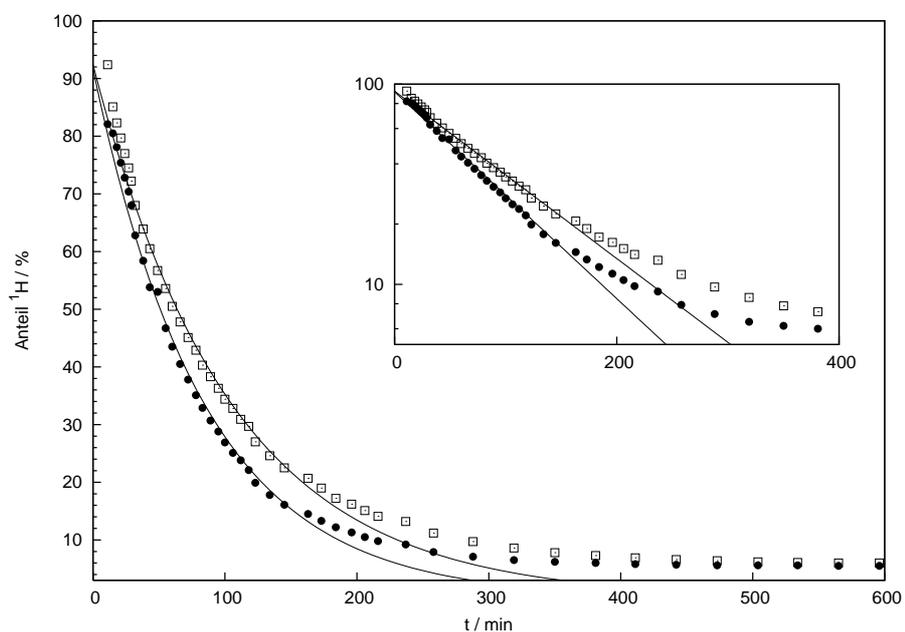


Abbildung 196: Zeitabhängigkeit des Protonengehalts der Positionen 4 (●) und 5 (□) in einer Probe von 0.2 g  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** unter Zusatz von 12 mg  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  in 0.6 mL  $\text{D}_2\text{O}$ . Rechts oben: logarithmische Auftragung. Die eingezeichnete Linie stellt die Anpassung einer Exponentialfunktion im Zeitintervall 0-200 min dar.

### 8.1.3. Abhängigkeit der Austauschraten von der Struktur der IL

Um die Annahme einer sterischen Beeinflussung der relativen Austauschraten in der 4- und 5-Position zu überprüfen, wurden Messungen an  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** sowie  $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$  **124** durchgeführt. Die Daten in Abb. 197 zeigen, dass im Falle der längeren Seitenkette geringere Austauschraten auf dieser Seite resultieren. Die Seite der Methylseitenkette zeigt dagegen eine mit den für  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** gewonnenen Daten vergleichbare Austauschgeschwindigkeit. Dadurch vergrößert sich die Differenz der Raten der 4- und 5-Position. Nach Erreichen des Gleichgewichts liegen dennoch in beiden ILs gleiche Deuterierungsgrade für die 4- und 5-Position vor, was wiederum die statistische Natur der H/D-Verteilung im Gleichgewicht belegt.

Im Falle ausreichend unterschiedlichen Seitenkettenlängen wie in  $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$  **124** ist zwar ein deutlicher Unterschied der Austauschraten der 4- und 5-Positionen erkennbar, eine 4- oder 5-selektive Deuterierung für unsymmetrisch substituierte Imidazoliumkationen ist auf diesem Wege dennoch nur mit stark begrenzter Anreicherung möglich. Hier erscheint eine Synthese ausgehend von selektiv deuterierten Ausgangsmaterialien unter Ausbildung des Imidazoliumringes effizienter.

### 8.1.4. Abhängigkeit der Austauschraten von der Basenkonzentration

Um den Einfluss der Basenkonzentration auf die Raten der Austauschreaktion am Imidazoliumring zu bestimmen, wurde für  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** eine Reihe zeitabhängiger Messungen mit variablem Basengehalt durchgeführt.

Wie in Abb. 198 zu erkennen, wurde ein merklicher Anstieg der Reaktionsraten bei höherer Menge zugesetzter Base gefunden und ebenfalls eine Angleichung der Austauschraten der beiden Seitenketten beobachtet. Auch mit der geringsten zugesetzten Menge an Base konnte vollständiger Austausch innerhalb von ca. 7 h gefunden werden, so dass gefolgert werden kann, dass deutlich geringere Konzentrationen als die für die Versuchsreihen verwendeten 20% starker Base zur Durchführung der Austauschreaktion genügen. Ferner lässt sich erkennen, dass eine selektive Deuterierung der 4- oder 5-Position wenn überhaupt möglich, dann bei sehr geringer Basenkonzentration erfolgen kann.

## 8.2. Reaktivität hydroxyfunktionalisierter ILs

Nach der Untersuchung unfunktionalisierter Dialkylimidazoliumsalze wurden ausgewählte hydroxyfunktionalisierte Salze in ähnlicher Weise untersucht. Hierbei

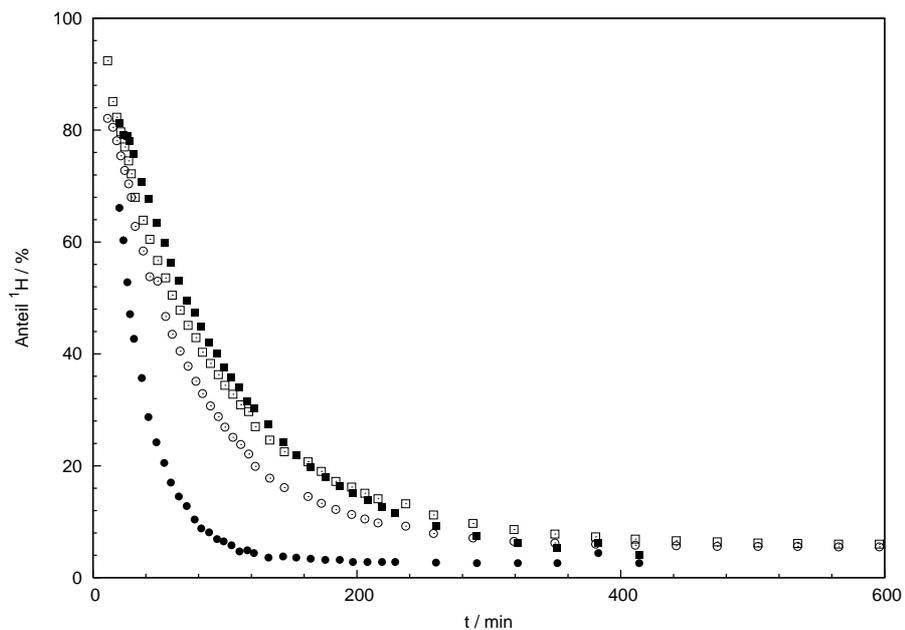


Abbildung 197: Zeitabhängigkeit des Protonengehalts für  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** (4-Pos.:  $\circ$ , 5-Pos.:  $\square$ ) und  $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$  **124** (4-Pos.:  $\bullet$ , 5-Pos.:  $\blacksquare$ ). Die Reaktionsmischungen wurden aus 0.2 g IL, 0.6 g  $\text{D}_2\text{O}$  und 12 mg  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  hergestellt.

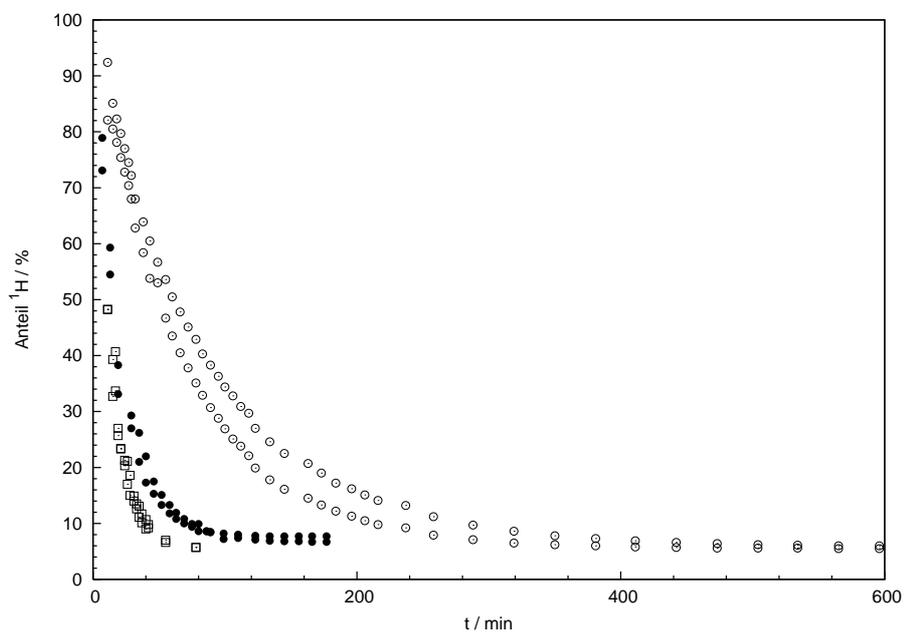


Abbildung 198: Zeitabhängigkeit des Protonengehalts von  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$  **29** bei Zusatz von 0.36 mmol ( $\circ$ ), 1.42 mmol ( $\bullet$ ) und 2.84 mmol ( $\square$ )  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (0.2 g IL, 0.6 mL  $\text{D}_2\text{O}$ ). Die beiden Positionen 4 und 5 sind zur besseren Übersichtlichkeit mit gleichen Symbolen dargestellt.

wurde sowohl der Einfluss zugesetzter Base betrachtet, als auch die in Teil V, Abschnitt 6 beschriebenen, fehlgeschlagenen Zyklisierungsversuche im NMR-Maßstab wiederholt.

### 8.2.1. Auswirkungen von Basenzusatz auf 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid

Um die relative Acidität der 2-Position und des Hydroxyprotons hydroxyfunktionalisierter ILs zu beurteilen, wurden die im Spektrum auftretenden Veränderungen bei Zusatz von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  zu 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid beobachtet (Abb. 199). Nach Behandlung des Gemisches mit Ultraschall konnte im  $^1\text{H}$ -Spektrum eine Verschiebung des OH-Signals beobachtet werden. Dieses wurde durch das benachbarte  $\text{CH}_2$ -Signal verdeckt. Nach Aufheizen der Probe auf  $50^\circ\text{C}$  wurde das Signal jedoch weiter zu höherem Feld verschoben und wieder erkennbar. Untersuchungen an derselben IL unter Zusatz der starken Base Cäsiumhydroxidmonohydrat zeigen gleiche Effekte, jedoch ausgeprägter. Die erst beim Erhitzen eintretende Verbreiterung des H-2-Signals belegt, dass das Hydroxyproton schneller austauscht. Da mit Erhöhung der Basenmenge eine Verschiebung des OH-Signals zu tiefem Feld (im Gegensatz zur Verschiebung von H-2 zu hohem Feld bei unfunktionalisierten ILs) auftrat, kann vermutet werden, dass vornehmlich Austausch zwischen der 2-Position und der Hydroxyfunktionalität, und nicht ein Austausch der beiden Positionen mit Wasser auftritt. NOE-Spektren des Gemisches erlaubten hier jedoch noch keine eindeutige Aussage.

### 8.2.2. Zyklisierungsversuche mit hydroxyethylfunktionalisierten Imidazoliumsalzen

Wie in Teil V, Abschnitt 6 beschrieben, konnten entgegen den Voraussagen der quantenmechanischen Rechnungen keine Zyklisierungsprodukte hydroxyfunktionalisierter Imidazoliumsalze isoliert werden. Mittels NMR-Spektroskopie wurde überprüft, ob durch Zusatz von Base zu Lösungen dieser Verbindungen dennoch strukturelle Änderungen erkennbar werden.

Eine Probe 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid wurde in zwei Versuchsreihen in Methanol gelöst und schrittweise mit einer Lösung von Kalium-*tert.*-Butylat in demselben Lösemittel versetzt. In den zugehörigen Spektren (Abb. 200) konnten keine Anzeichen struktureller Änderung der Imidazoliumsalze in Form geänderter Verschiebungswerte oder Kopplungsmuster gefunden werden. Lediglich eine Verringerung bzw. Verbreiterung des H-2-Signals durch zunehmenden Aus-

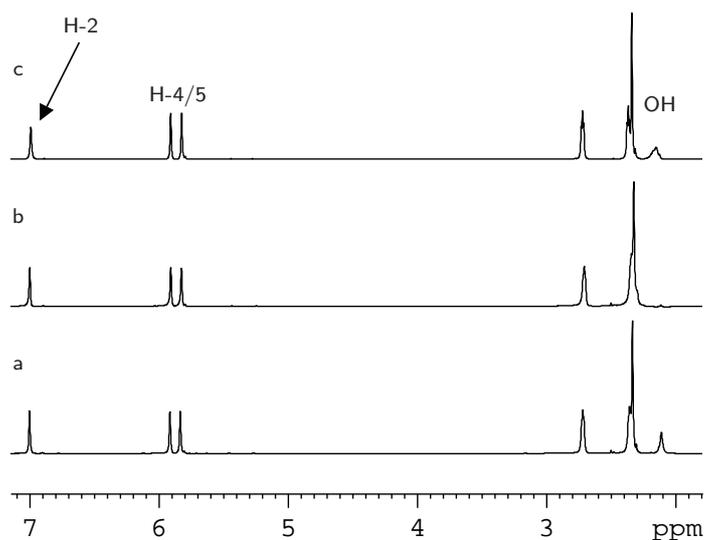


Abbildung 199:  $^1\text{H}$ -Spektren der ionischen Flüssigkeit 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **112**: a) reine Verbindung b) nach Zusatz von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  und Ultraschallbehandlung c) mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , gemessen bei  $50^\circ\text{C}$  (DRX500, 5 mm BBI).

tausch mit dem protischen Lösemittel wurde beobachtet. Bei der Wiederholung der Titration mit  $\text{CD}_3\text{OD}$  als Lösemittel wurde ferner H/D-Austausch in allen Positionen des Imidazoliumringes beobachtet. Die OH-Gruppe konnte aufgrund schnellen Austausches mit dem Lösemittel in keinem der Experimente beobachtet werden. Die hier gezeigten Ergebnisse bestätigen somit die Ergebnisse der präparativen Arbeiten und der Messungen in Pyridin (Teil V, Abschnitt 6.2).

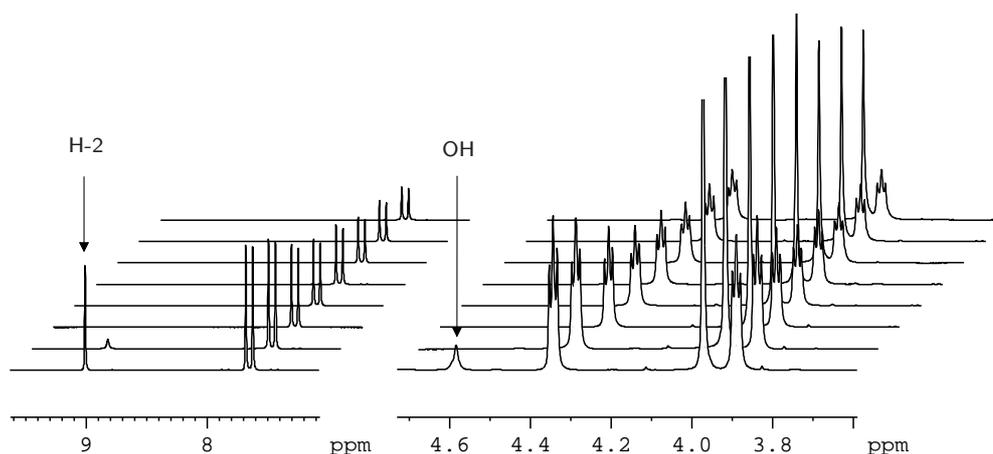


Abbildung 200: Spektren bei portionsweiser Zugabe von 0.5 mmol Kalium-*tert.*-Butylat zu einer Lösung von 1-Hydroxyethyl-3-methylimidazoliumbromid **97** in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Für die höher substituierten hydroxyfunktionalisierten Imidazolium- und Benzimidazoliumsalze wurden NMR-Spektren in  $D_2O$  bzw.  $H_2O$  vor und nach Zugabe eines Äquivalents an Natriumcarbonat aufgenommen, wobei keine Anzeichen auf strukturelle Änderungen der Verbindungen beobachtet wurden. Lösungen in  $D_2O$  wiesen H/D-Austausch am Imidazoliumring und am OH-Proton auf (Abb. 201). Im Falle von 1-Hydroxyethyl-2,3-dimethylbenzimidazoliumbromid **103** konnte ferner Austausch an der Methylgruppe der 2-Position beobachtet werden (Abb. 202), wie dies für andere Imidazoliumsalze bereits berichtet wurde [5].

Der Zusatz eines Äquivalents an Natriumhydroxid als starke Base zu einer Probe von **103** in  $D_2O$  bewirkte keine strukturellen Änderungen.

Die Untersuchung einer Probe von 1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid *rac*-**109** in  $CH_3OH$  und  $CD_3OD$  unter Zusatz von Natriummethoxid in demselben Lösemittel führte ebenfalls zu keiner signifikanten Änderung im Spektrum. Neben Austausch in der 2-Position und des OH-Protons konnte nur das Auftreten eines neuen Signals bei ca. 8.5 ppm beobachtet werden, welches jedoch nicht zugeordnet werden konnte.

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, dass die dargestellten funktionalisierten Imidazoliumsalze in wässriger und methanolischer Lösung keine über die von unfunktionalisierten Analoga bzw. Alkoholen hinausgehende Reaktivität gegenüber Basen zeigen. Die Ergebnisse stehen damit in völligem Einklang mit den Beobachtungen bei den entsprechenden präparativen Versuchen.

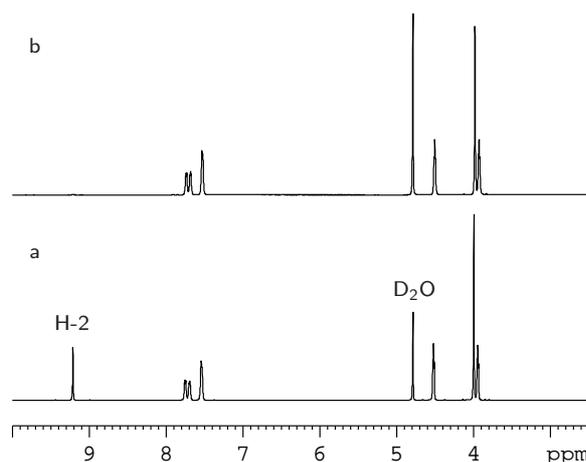


Abbildung 201:  $^1H$ -Spektren von 1-Hydroxyethyl-2-methylbenzimidazoliumbromid **104** in  $D_2O$ : a) reine Verbindung b) nach Zusatz eines Äquivalents  $Na_2CO_3$  (DRX500, 5 mm BBI).

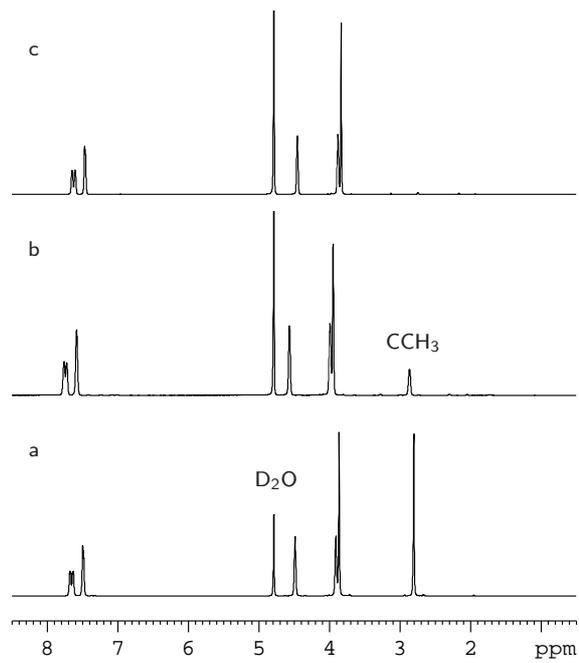


Abbildung 202:  $^1\text{H}$ -Spektren von 1-Hydroxyethyl-2,3-dimethylbenzimidazoliumbromid **103** in  $\text{D}_2\text{O}$ : a) reine Verbindung b) nach Zusatz eines Äquivalents  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  c) 30 min nach Zugabe der Base (DRX500, 5 mm BBI).

# Teil VI.

## Ausblick

Die hier beschriebenen Arbeiten stellen in vielerlei Hinsicht lediglich Ausgangspunkte dar, da sie in weiten Teilen methodischer Natur sind. Erweiterung, Verfeinerung und Anwendung der Ergebnisse stellen interessante Forschungsmöglichkeiten dar.

Das vorgestellte Alkylierungsverfahren für Imidazole wies für die getesteten Substrate gute Umsätze auf. Es sollte daher weiterentwickelt und auf das nutzbare Spektrum an Substraten und Alkylierungsmitteln hin untersucht werden. Speziell eine effiziente Vorschrift zur Isolierung der Produkte existiert noch nicht.

Wie ein erster Versuch zeigte, ist es möglich, auch den Quaternisierungsschritt zu einem Dialkylimidazoliumsalz im Reaktionsgemisch der Alkylierung durchzuführen, wodurch die Isolierung der Alkylimidazole entfallen könnte (Abb. 203). Eine Optimierung dieses Verfahrens würde die Erzeugung einer Reihe von neuen Dialkylimidazoliumsalzen bei freier Wahl beider Seitenkettenlängen erlauben.

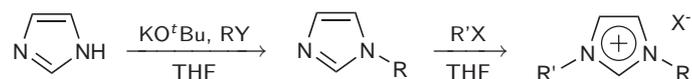


Abbildung 203: Allgemeines Schema einer zweistufigen Darstellung von Dialkylimidazoliumsalzen in einem Eintopfverfahren.

Die vorgestellten funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten stellen nur eine kleine Auswahl aus dem Spektrum der möglichen Hydroxy-ILs dar. Da für alle Schritte – Aufbau des Imidazoliumringes, erste und zweite Alkylierung an den Stickstoffatomen und Anionenaustausch – allgemeine Verfahren entwickelt werden konnten, erscheint es möglich, durch Parallelsynthese eine Substanzbibliothek mit der in Abb. 204 gezeigten Leitstruktur darzustellen. Aus dieser Bibliothek könnten interessante Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet werden.

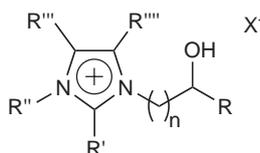


Abbildung 204: Leitstruktur hydroxyfunktionalisierter ILs.

Die Öffnung von Styroloxid mit Imidazol könnte potentiell durch geeignete LEWIS-Säure-Katalysatoren mit invertierter Regioselektivität durchgeführt werden [195]. Die resultierende, ebenfalls chirale Verbindung **125** (Abb. 205) und ihre Salze würden eine Erweiterung des Spektrums an Hydroxy-ILs darstellen.

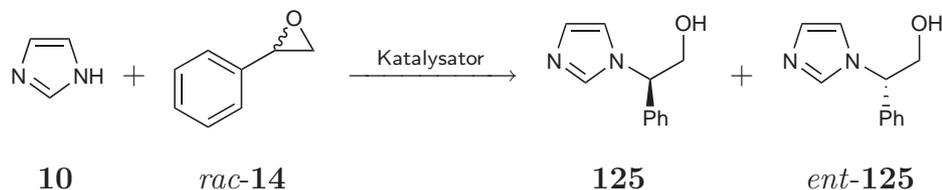


Abbildung 205: Umkehrung der Regioselektivität der Öffnung von Styroloxid mit Imidazol durch Einsatz eines Katalysators.

Weiterhin bietet sich die gezielte Weiterentwicklung hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten zu chelatisierenden Carben-Oxo-Liganden für Übergangsmetalle an. Die chiralen Mitglieder der Substanzklasse erscheinen auch für eine Nutzung in der asymmetrischen Katalyse, wie beispielsweise für Hydrierungen oder Olefinmetathese [196] geeignet. Die ionische Flüssigkeit könnte hier zugleich Ligand und Lösemittel bilden, wenn es gelingt, den gewünschten Katalysatorkomplex in der ionischen Flüssigkeit *in situ* zu bilden. Es würde sich beispielsweise im Kontext der Olefinmetathese eine direkte Metallierung einer Katalysatorvorstufe wie Di- $\mu$ -chlorobis[*p*-cumol]ruthenium(II) **126** (Abb. 206) anbieten [197].

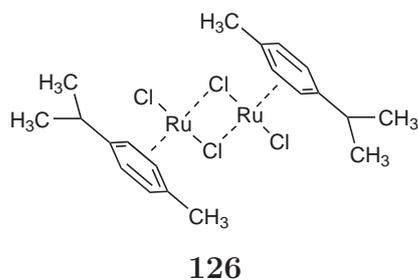


Abbildung 206: Di- $\mu$ -chlorobis[*p*-cumol]ruthenium(II) **126**.

Eine weitere Möglichkeit ist die Transmetallierung von Silbercarbenkomplexen, welche wiederum aus Imidazoliumsalzen zugänglich sind [198] (Abb. 207).

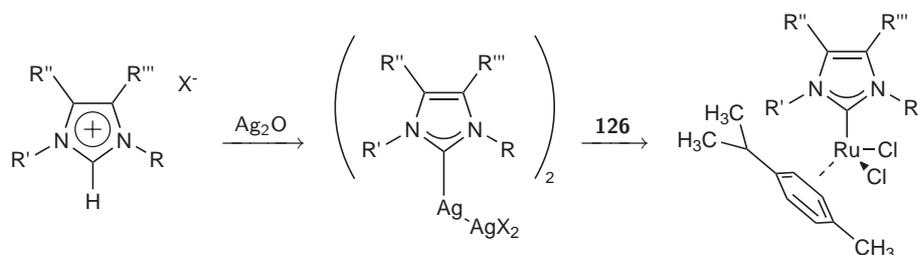


Abbildung 207: Metallierung von Imidazoliumsalzen mit Silber(I)oxid und anschließende Transmetallierung.

Wie die Kristallstruktur der Verbindung 1-(2-Hydroxyethyl)-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid **111** (Teil V, Abschnitt 5.3) vermuten lässt, könnten dihydroxylierte Salze bzw. ionische Flüssigkeiten darüber hinaus aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen gute Phasentransfereigenschaften für Anionen aufweisen (Abb. 208).

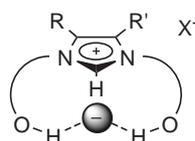


Abbildung 208: Konzeptionelle Darstellung der Koordination von Anionen durch dihydroxylierte Imidazolium-ILs.

Schließlich bietet sich die Hydroxyfunktionalität der dargestellten Salze für weitere Derivatisierungen an, wobei sowohl eine Verknüpfung als auch der Austausch der Funktionalität möglich ist (Abb. 209). Für einige hydroxyfunktionalisierte Salze wurde dieser Weg bereits demonstriert [84, 100, 199].

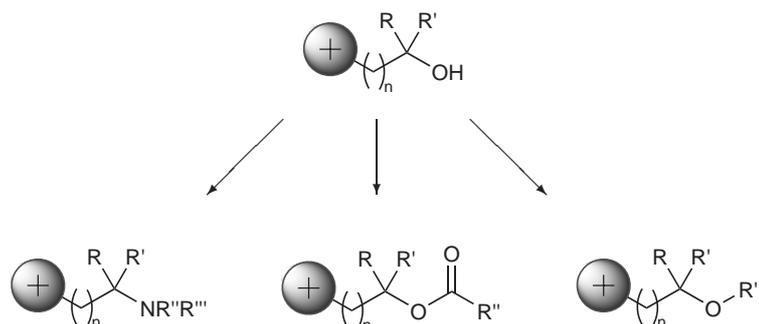


Abbildung 209: Beispiele der Derivatisierungsmöglichkeiten von Hydroxy-ILs.

Die an einzelnen Beispielen gezeigte Möglichkeit der Schaltbarkeit der Struktur und Ladung hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten steht noch am An-

fang. Die Nutzung der Schalteigenschaft sollte die – mit unfunktionalisierten ILs vielfach nicht erreichbare – Abtrennung von sehr polaren, nicht destillierbaren Substanzen aus ionischen Flüssigkeiten ermöglichen (Abb. 210). Da ILs intensiv zur Extraktion von Schwermetallsalzen in der Abwasseraufbereitung untersucht werden [200–202], könnte die Schaltbarkeit eine Möglichkeit zur Wiedergewinnung der IL für weitere Extraktionsvorgänge bieten. Speziell für ILs mit Anionen, deren korrespondierende Säure gut verfügbar ist, könnte dieser Weg interessant sein, wenn kein geeignetes Alkylierungsmittel existiert.

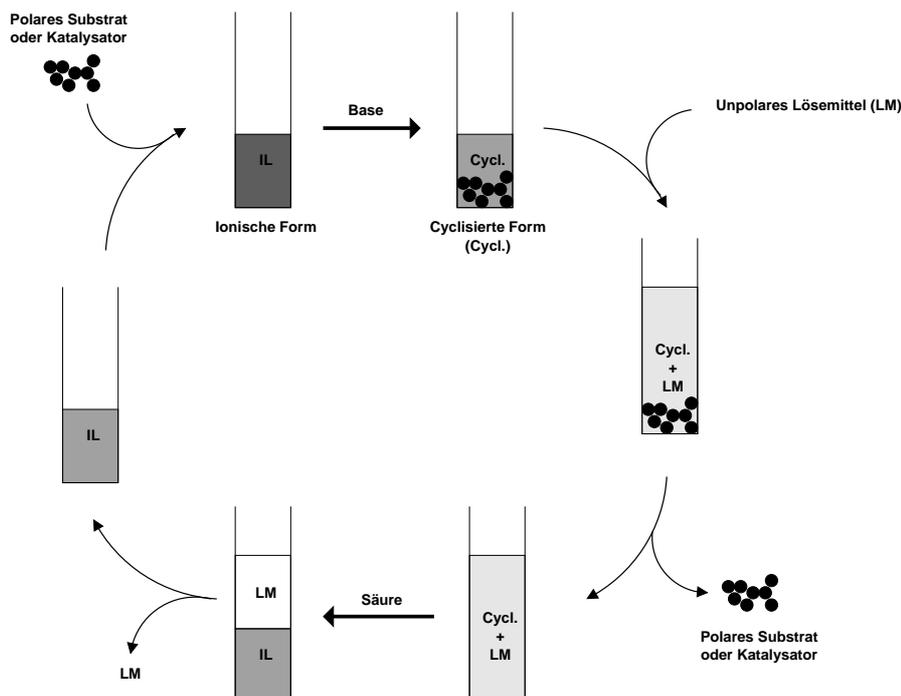


Abbildung 210: Prinzip der Abtrennung einer schaltbaren IL von polaren Stoffen.

Ferner ermöglicht die Schaltbarkeit der IL einen einfachen und effizienten Anionenaustausch und die Einführung aller Anionen, für die eine korrespondierende Säure verfügbar ist (Abb. 211). Somit könnte ein und dasselbe Kation je nach gestelltem Anforderungsprofil in viele – durch ihre Anionen unterschiedene – ILs umgewandelt werden. Eine begrenzte Anzahl an Kationen könnte in großer Menge hergestellt und so vor der Anwendung auf die vorliegende Problemstellung optimiert werden.

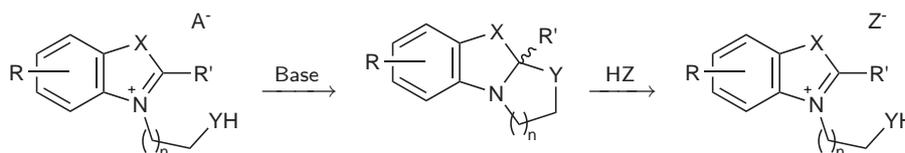


Abbildung 211: Prinzip des Anionenaustausches in schaltbaren ILs.

Um in der Zukunft eine Nutzung in größerem Maßstab zu erlauben, sollte die Struktur schaltbarer ILs zu der am ökonomisch zugänglichsten optimiert werden. Aufgrund der Überlegungen in Teil V, Abschnitt 6 erscheint die Synthese nichtaromatischer Stickstoffheterozyklen ein erfolgversprechender Ansatz. Imidazoliumsalze und andere aromatische Kationen, die im Laufe des Umschaltvorgangs ihre Aromatizität einbüßen, erscheinen weniger geeignet. Somit könnten 1-Alkyl-4,5-dihydroimidazoliumsalze (Abb. 212) geeignete Grundstrukturen darstellen.

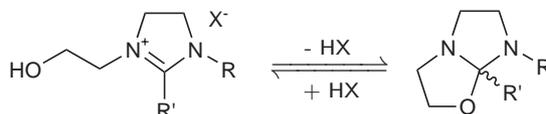


Abbildung 212: Dihydroimidazoliumsalze als Kandidaten für einfach aufgebaute schaltbare ILs.

Weiterhin könnte versucht werden, die Säure-Base-Reaktion als den Auslöser des Schaltvorganges durch eine photonische Schaltbarkeit zu ersetzen. Dies würde in Gegenwart empfindlicher gelöster Stoffe Vorteile bieten und das Entstehen von Nebenprodukten bei den Schaltvorgängen vermeiden. Hierfür sind abgewandelte Strukturen unter Einbeziehung eines Chromophors nötig.

Mit den vorgestellten Methoden zur selektiven und vollständigen Deuterierung können markierte ionische Flüssigkeiten dargestellt und genutzt werden, um etwaige Beteiligung an den in ihnen durchgeführten Reaktionen zu untersuchen. Eine Protonen- bzw. Deuteronenübertragung auf oder von gelösten Stoffen kann dabei *in situ* oder nach Aufarbeitung mittels NMR-Spektroskopie detektiert werden. Derartige Kenntnisse über die Reaktivität einer IL ermöglichen eine Strukturvariation zur Verstärkung oder Eliminierung dieser Eigenschaften, wodurch die gezielte Anpassung des Lösemittels auf ein Reaktionssystem unterstützt wird. Speziell für Reaktionen, in denen eine Beteiligung der IL in Form des korrespondierenden Carbens postuliert wird [20, 21], ließe sich der Mechanismus mit dieser Methode untersuchen.

Die für den Einsatz in ionischen Flüssigkeiten evaluierten und optimierten NMR-Experimente stellen vielfältige analytische Möglichkeiten zur Untersuchung von Solvatation, Stabilität und Reaktionen in und von ionischen Flüssigkeiten bereit. Die dargestellten perdeuterierten ionischen Flüssigkeiten können dabei als Lösemittel dienen und durch ihre schwachen Lösemittelsignale im Protonenspektrum die Detektion gelöster Substanzen in kleiner Konzentration und etwaiger Reaktionsintermediate vereinfachen oder überhaupt ermöglichen.

Im Rahmen der Weiterentwicklung der NMR-Spektroskopie in ionischen Flüssigkeiten bietet sich als nächster Schritt die Evaluierung und Festlegung geeigneter interner Verschiebungsstandards für den Routineeinsatz dar. In ähnlicher Weise, wie dies für konventionelle NMR-Lösemittel geschehen ist, könnte weiterhin eine Referenzierung auf ein Signal des Lösemittels erfolgen, sofern die betreffende IL Signale aufweist, deren Verschiebung unempfindlich gegen gelöste Stoffe ist. Die chemischen Verschiebungen der gebräuchlichsten Lösemittel und häufigsten Kontaminationen ionischer Flüssigkeiten könnten tabelliert werden, um unerwartete Signale schnell zuordnen zu können.

Die beschriebenen chiralen funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten stellen ein weiteres interessantes Anwendungsfeld für die NMR-Spektroskopie dar, da sie potentiell als chirale, koordinierende Lösemittel mit den Eigenschaften chiraler Verschiebungsreagenzien [203] eingesetzt werden können (Abb. 213).

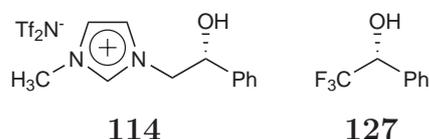


Abbildung 213: Vergleich der Struktur einer *N*-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-substituierten ionischen Flüssigkeit mit einem gebräuchlichen chiralen Lösemittel für die NMR-Spektroskopie.

Auch flüssigkristalline Phasen, wie sie von vielen ionischen Flüssigkeiten gebildet werden, bieten aufgrund des Vorhandenseins von dipolaren Restkopplungen [204, 205] interessante Anwendungen für die NMR-Spektroskopie [206].

# Teil VII.

## Experimenteller Teil

### Chemikalien und Lösemittel

Die verwendeten Chemikalien wurden bei Thermo-Fisher Scientific, Inc. (Acros) oder Sigma-Aldrich Co. erworben und, soweit nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Großtechnisch erzeugte Laugen und Säuren wurden von der Säureausgabe der chemischen Institute bezogen und ohne Reinigung verwendet.

Dimethylsulfoxid wurde vor Gebrauch einer Vakuumdestillation unterzogen. Alle anderen Lösemittel wurden vor Gebrauch über eine 1 m Vigreux-Kolonne destilliert. Trockene Lösemittel wurden durch Destillation unter Argon-Schutzgas über geeignetem Trockenmittel erhalten. Die verwendeten Trockenmittel sind Tab. 16 zu entnehmen.

Tabelle 16: Verwendete Lösemittel und zugehörige Trocknungsmittel.

Lösemittel	Trocknungsmittel
Tetrahydrofuran	Natrium
Dichlormethan	CaH <sub>2</sub>
Methanol	Magnesium

### Schutzgastechnik

Für Arbeiten unter Schutzgas wurde Argon (Linde AG) der Reinheit 4.6 bzw. 4.8 (99.996 bzw. 99.998 %) verwendet und über Calciumhydrid und Blaugel zur Trocknung sowie BTS-Katalysator der BASF AG zur Desoxygenierung geleitet. Einige Arbeiten wurden in einem Handschuhkasten des Typs Unilab Glovebox (1200/780)W (M.Braun Inertgas-Systeme GmbH) durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon mit überwachten Sauerstoff- und Wasseranteilen von weniger als 1 ppm.

### Mikrowellenofen

Versuche mit Mikrowellenbestrahlung wurden in einem Mikrowellenofen des Typs Discover LabMate der CEM GmbH durchgeführt. Die Reaktionen wurden in ver-

schlossenen Glasampullen mit Teflonseptum unter Druckkontrolle durch das Mikrowellengerät oder in offenen, gewöhnlichen Laborglasapparaturen durchgeführt.

## Rotationsverdampfer

Sofern nicht anders vermerkt, wurden Lösemittel am Rotationsverdampfer bei 40 °C Badtemperatur und einer Kühlmitteltemperatur von -2 °C abdestilliert.

## Kugelrohrapparat

Es wurde ein Gerät des Typs Büchi GKR-51 eingesetzt. Die angegebenen Temperaturen sind die über den internen Thermofühler bestimmten Ofentemperaturen.

## Röntgenkristallstrukturanalyse

Geeignete Kristalle wurden mit einem Nonius Kappa CCD Vierkreis-Einkristalldiffraktometer untersucht. Aus den Beugungsdaten wurden mit dem Programmpaket SHELX-97 Strukturlösungen erarbeitet. Auswertung und Erstellung der Abbildungen wurden mit dem Programmpaket Platon durchgeführt. Die vollständigen Datensätze sind bei Dr. Johann Lex und Dr. Jörg Neudörfl hinterlegt.

## Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Perkin Elmer 1600 Series FTIR-Gerät aufgenommen. Feststoffproben wurden in Cäsiumiodidtabletten gepresst, flüssige Proben als Film zwischen Natriumchloridscheiben gemessen.

Es wurden charakteristische Banden des Spektrums aufgelistet. Die Bezeichnung der Banden erfolgte dabei der gängigen Nomenklatur folgend nach ihrer Intensität: w (*weak*), m (*medium*), s (*strong*) mit der Qualifizierung v (*very*) sowie br (*broad*).

## Massenspektrometrie

Niedrig aufgelöste *atmospheric pressure ionisation electrospray* (API-ES) Massenspektren wurden an einer LC-MS-Anlage des Typs Agilent 1100 Series mit einem 1100 Series massenselektivem Detektor unter Umgehung der Säule gemessen. Es wurde der  $m/z$ -Bereich von 50-800 amu bei einer *fragmentor*-Einstellung von 50 (*gain* 1, *threshold* 150) und einer *stepsize* von 0.1 detektiert. Als Lösemittel wurde reines Methanol (HPLC-grade) verwendet. Es wurden für charakteristische Fragmente das Signal höchster Intensität angegeben.

## Hochaufgelöste Massenspektrometrie

Messungen mit Elektronenstoßionisation (EI) wurden an einem Gerät des Typs Finnigan MAT Incos 500 und Messungen mit *electospray*-Ionisierung (ESI) an einem Gerät des Typs Finnigan MAT 900S durchgeführt.

## NMR-Spektroskopie

Alle Routine-NMR-Spektren wurden auf Spektrometern der Firma Bruker Biospin GmbH bei 298 K aufgenommen. Dabei wurden Spektrometer des Typs AC-300 (300.13 MHz Basisfrequenz, Bruker BBI Probenkopf) und DPX-300 (300.13 MHz Basisfrequenz, Bruker BBI Probenkopf) verwendet. Es wurden überwiegend NMR-Röhrchen der Spezifikation 300 MHz (Norell 506-P) verwendet.

Protonenspektren wurden mit einem 30°-Anregungspuls (Pulsprogramm zg30) gemessen, für protonenentkoppelte Kohlenstoffspektren wurde ein 30°-Puls und Breitbandentkopplung (Pulsprogramm zgdc30) verwendet.

Alle NMR-Lösemittel wurden von der Deutero GmbH oder der Euriso-Top GmbH bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Den Lösemitteln DMSO- $d_6$  und Dichlormethan- $d_2$  wurde frisch aktiviertes Molsieb 3 Å zugesetzt. Die chemischen Verschiebungen für  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$  und  $^{13}\text{C}$  sind relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Die Referenzierung der Spektren erfolgte dabei durchweg anhand des Lösemittelsignals. Die verwendeten Werte sind Tab. 17 zu entnehmen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Xwin-NMR 3.5p6 auf Silicon Graphics Workstations.

Die Zuordnung der Resonanzen zu den einzelnen Positionen der Probenmoleküle wurde anhand von  $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -HMQC und  $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -HMBC-Spektren durchgeführt. Für nicht eindeutig zuzuordnende Signale sind Alternativen angegeben. Die Bezeichnung der Signale folgt durchweg der sichtbaren Multiplizität im Spektrum. Dabei wurden die Abkürzungen: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), m (Multiplett) verwendet.

Tabelle 17: Verwendete NMR-Lösemittel und korrespondierende chemische Verschiebungen.

Lösemittel	$\delta_{1\text{H}}$ / ppm	$\delta_{13\text{C}}$ / ppm
Aceton- $d_6$	2.05	206.68, 29.92
DMSO- $d_6$	2.49	39.52
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5.32	54.00
CD <sub>3</sub> OD	4.78, 3.31	49.15
D <sub>2</sub> O	4.80	–
Pyridin- $d_5$	8.74, 7.58, 7.22	–

## Schmelzpunktsbestimmungen

Schmelzpunkte wurden an einem Büchi Schmelzpunktbestimmungsapparat nach TOTTOLI in offenen Glaskapillaren bestimmt. Es wurde ungeeichte Thermometer verwendet und keine Korrektur des Schmelzpunkts durchgeführt.

## Elementaranalysen

Analysen der elementaren Zusammensetzung (CHN-Analyse) wurden an einem Gerät des Typs Vario EL der Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Alle Proben wurden zuvor einfach umkristallisiert und für 5 d in einem Vakuum von ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar getrocknet.

## Bestimmung der optischen Rotation

Bestimmung des Drehwertes wurden an einem Polarimeter des Typs Perkin Elmer 343plus durchgeführt. Dazu wurden Maßlösungen der elementaranalysenreinen Proben in je 2 mL trockenem Methanol hergestellt. Die Messungen erfolgten thermostatisiert auf 20 °C in einer Küvette mit 100 mm optischer Weglänge nach Korrektur für den Blindwert des Lösemittels. Der Fehler des spezifischen Drehwerts nach

$$[\alpha]_{\lambda}^T = 100 \cdot \frac{\alpha}{cl} \quad (10)$$

mit der Temperatur  $T$  in °C, dem experimentellen Drehwinkel  $\alpha$ , der Schichtdicke  $l$  in dm und der Konzentration der Probe  $c$  in g 100 ml<sup>-1</sup> kann als 0.5° angenommen werden. Die verwendete Wellenlänge  $\lambda$  von 589 nm entspricht der Na-D-Linie.

## Wassergehaltsbestimmung

Die Bestimmung des Wassergehalts verwendeter Lösemittel erfolgte durch automatisierte KARL-FISCHER-Titration an einem Metrohm 756 KF Coulometer, befüllt mit Hydranal AG (Riedel-de Haën). Es wurden 0.2-0.5 g Probensubstanz verwendet, um präzise Ergebnisse zu erhalten.

## Dünnschichtchromatographie von Imidazolen

Für die Beobachtung und Beurteilung von *N*-Alkylierungsreaktionen an Imidazolderivaten wurde überwiegend Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel/Aluminiumplatten des Typs Macherey-Nagel POLYGRAM SIL G/UV<sub>254</sub> (40x80 mm Folien, 0.25 mm Schichtdicke) verwendet. Zum Anfärben von Alkylimidazolen sowie Imidazolen wurde verdünnte wässrige Kupfer(II)chloridlösung verwendet, welche eine deutliche Blau- oder Grünfärbung in Anwesenheit von Iminen bewirkt. Als Laufmittel wurden typischerweise recht polare Gemische verwendet oder Triethylamin zugesetzt, um scharfe Flecken zu erhalten. Die  $R_f$ -Werte einiger Alkylimidazole sind in Tab. 18 gezeigt.

Tabelle 18:  $R_f$ -Werte einiger Imidazole in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  20:1.

Substanz	$R_f$
Imidazol <b>10</b>	0.24
Benzimidazol <b>49</b>	0.18
2-Methylbenzimidazol <b>50</b>	0.15
<i>N</i> -Methylimidazol <b>6</b>	0.65
<i>N</i> -Ethylimidazol <b>128</b>	0.50
<i>N</i> -Octylimidazol <b>63</b>	0.47
<i>N</i> -Methylbenzimidazol <b>67</b>	0.50
2,3,3-Trimethylimidazol <b>57</b>	0.53
1-Methyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol <b>59</b>	0.45
1,2-Dimethylbenzimidazol <b>68</b>	0.33

## 1. NMR-Experimente

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle NMR-spektroskopischen Untersuchungen an unverdünnten ILs an einem Spektrometer des Typs Bruker Avance DRX500 (500.13 MHz Basisfrequenz) mit einem Bruker 5 mm BBI  $^1\text{H}$ -BB-D Z-GRD Probenkopf bei 298 K Probenraumtemperatur durchgeführt. Weitere Messungen wurden auf Spektrometern des Typs Bruker AV400 (400.12 MHz Basisfrequenz) mit einem Bruker 5 mm TBI Probenkopf und Bruker DPX600 (600.07 MHz Basisfrequenz) mit 5 mm QNP Probenkopf durchgeführt.

### 1.1. Gradient shim-Experimente für Proben von $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$ und $[\text{C}_2\text{mim}]\text{EtSO}_4$

Ein 5 mm-Probenröhrchen wurde mit ca. 0.5 mL IL (nicht getrocknet) befüllt. Der *gradienten shim*-Vorgang wurde mit dem *gradshim*-Modul von Xwin-NMR 3.5p6 (Irix) durchgeführt. Es wurden in 4 Iterationen Korrekturen an den *lowz* und *highz-shims* durchgeführt. Vor und nach dem *shim*-Vorgang wurden Protonenspektren aufgenommen

#### $^1\text{H}$ Spektren (DRX500, BBI)

Lock .....	–		
Shiftstandard .....	–		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	zg	p1 .....	19 $\mu\text{s}$
ns .....	1	p11 .....	5 dB
td .....	16 k	d1 .....	1.2 s

### 1.2. Spektren von reinem $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$

Ein 5 mm-Probenröhrchen wurde mit ca. 0.5 mL IL (nicht getrocknet) befüllt und die dargestellten Experiment durchgeführt. Messungen mit dem TXO-Probenkopf wurden mit Fluor-*lock* auf die Anionenresonanz der ionischen Flüssigkeit durchgeführt.

**<sup>1</sup>H Spektrum (DRX500, BBI)**

Lock ..... –  
 Shiftstandard ..... –  
 T ..... 298 K

Pulsprogramm .....	zg	p1 .....	19 $\mu$ s
ns .....	1	p11 .....	5 dB
td .....	16 k	d1 .....	1.2 s

**<sup>1</sup>H Spektrum (DRX500, TXO)**

Lock ..... Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>  
 Shiftstandard ..... –  
 T ..... 298 K

Pulsprogramm .....	zg	p1 .....	28.5 $\mu$ s
ns .....	1	p11 .....	0 dB
td .....	32 k	d1 .....	2 s

**<sup>2</sup>D Spektrum (DRX500, BBI)**

Lock ..... –  
 Shiftstandard ..... –  
 T ..... 298 K

Pulsprogramm .....	zg	p1 .....	37.5 $\mu$ s
ns .....	1 k	p11 .....	0 dB
td .....	4 k	d1 .....	2 s

**<sup>13</sup>C Spektrum (DRX500, TXO)**

Lock ..... Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>  
 Shiftstandard ..... –  
 T ..... 298 K

Pulsprogramm .....	zgdc	p1 .....	25 $\mu$ s
ns .....	128	p11 .....	5 dB
td .....	32 k	d1 .....	5 s

**<sup>19</sup>F Spektrum (AV400, TBI)**

Lock .....	-		
Shiftstandard .....	-		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	zg	p1 .....	21.25 $\mu$ s
ns .....	8	p11 .....	1 dB
td .....	32 k	d1 .....	2 s

**1.3. H,F-Korrelationspektroskopie von reinem [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N**

Ein 5 mm-Probenröhrchen wurde mit ca. 0.5 mL IL (nicht getrocknet) befüllt und die Messungen durchgeführt.

**<sup>1</sup>H{<sup>19</sup>F}-HOESY Spektrum (AV400, TBI)**

Lock .....	-		
Shiftstandard .....	-		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	hoesygp2h	p1 .....	15 $\mu$ s
ns .....	4	p3 .....	21.25 $\mu$ s
td{f2} .....	1 k	p11 .....	1 dB
td{f1} .....	64	p12 .....	1 dB
		d1 .....	2 s
		d8 .....	700 ms

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-HOESY Spektrum (AV400, TBI)**

Lock .....	-		
Shiftstandard .....	-		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	hoesygp2h	p1 .....	21.25 $\mu$ s
ns .....	4	p3 .....	15 $\mu$ s
td{f2} .....	512	p11 .....	1 dB
td{f1} .....	64	p12 .....	1 dB
		d1 .....	2 s
		d8 .....	700 ms

## 1.4. DOSY-Spektren von reinem [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N und [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub>

Ein 5 mm-Probenröhrchen wurde mit ca. 0.5 mL IL (nicht getrocknet) befüllt und die Messungen durchgeführt.

### <sup>1</sup>H-DOSY Spektrum von [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N (AV400, TBI)

Lock .....	–		
Shiftstandard .....	–		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	stebpgp1s2h	p1 .....	15 μs
ns .....	16	pl1 .....	-1 dB
td{f2} .....	8 k	d1 .....	3.5 s
td{f1} .....	64	d20 (Δ) .....	400 ms
		p30 (0.5*δ) ..	3 ms

### <sup>19</sup>F-DOSY Spektrum von [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N (AV400, TBI)

Lock .....	–		
Shiftstandard .....	–		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	stebpgp1s2h	p1 .....	21.25 μs
ns .....	16	pl1 .....	1 dB
td{f2} .....	2 k	d1 .....	3.5 s
td{f1} .....	64	d20 (Δ) .....	500 ms
		p30 (0.5*δ) ..	3 ms

**<sup>1</sup>H-DOSY Spektrum von [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> (AV400, TBI)**

Lock .....	-		
Shiftstandard .....	-		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	dstegp3s.nes	p1 .....	10.5 $\mu$ s
ns .....	16	p11 .....	-1 dB
td{f2} .....	8k	d1 .....	3s
td{f1} .....	128	d20 (0.5* $\Delta$ ) ..	100 ms
		p30 ( $\delta$ ) .....	2 ms

**<sup>19</sup>F-DOSY Spektrum von [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> (AV400, TBI)**

Lock .....	-		
Shiftstandard .....	-		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	dstegp3s.nes	p1 .....	20 $\mu$ s
ns .....	16	p11 .....	1 dB
td{f2} .....	1 k	d1 .....	3s
td{f1} .....	64	d20 (0.5* $\Delta$ ) ..	100 ms
		p30 ( $\delta$ ) .....	1.7 ms

## 1.5. DOSY-Spektren von Ethylbromid in [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N

500  $\mu$ L getrocknetes [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N **23** wurden in ein 5 mm NMR-Röhrchen gefüllt, mit 30  $\mu$ L Ethylbromid **110** versetzt und das Gemisch auf einem *vortexer* homogenisiert. Es wurde eine Coaxialkapillare befüllt mit Aceton-*d*<sub>6</sub>/Tetramethylsilan in das Röhrchen eingeführt und die Messungen durchgeführt.

### <sup>1</sup>H-DOSY Spektrum (DRX500, BBI)

Lock .....	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
Shiftstandard .....	TMS/Aceton, extern		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	ledbpgp2s	p1 .....	16 $\mu$ s
ns .....	1	p11 .....	5 dB
td{f2} .....	16 k	d1 .....	1 s
td{f1} .....	32	d20 ( $\Delta$ ) .....	400 ms
		p30 (0.5* $\delta$ ) ..	1 ms

### <sup>1</sup>H-DOSY Spektrum (DRX500, BBI)

Lock .....	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub> ,extern		
Shiftstandard .....	TMS/Aceton, extern		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	stebpgp1s	p1 .....	16 $\mu$ s
ns .....	1	p11 .....	5 dB
td{f2} .....	16 k	d1 .....	1 s
td{f1} .....	32	d20 ( $\Delta$ ) .....	400 ms
		p30 (0.5* $\delta$ ) ..	1 ms

## 1.6. DOSY-Spektren von Methylimidazol in [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N

### <sup>1</sup>H-DOSY Spektrum (DRX500, BBI)

Ein 5 mm-Probenröhrchen wurde mit ca. 0.4 mL IL (nicht getrocknet, gesättigt mit *N*-Methylimidazol **6**) befüllt. Es wurde eine Coaxialkapillare befüllt mit DMSO-*d*<sub>6</sub> in das Röhrchen eingeführt und die Messungen durchgeführt. Analoge Experimente wurden mit einer Reihe von Dialkylimidazolium-ILs durchgeführt.

Lock ..... DMSO- $d_6$ , extern  
 Shiftstandard ..... DMSO- $d_6$ , extern  
 T ..... 298 K

Pulsprogramm .....	ledbpgp2s	p1 .....	16 $\mu$ s
ns .....	1	p11 .....	5 dB
td{f2} .....	16 k	d1 .....	1 s
td{f1} .....	32	d20 ( $\Delta$ ) .....	400 ms
		p30 (0.5* $\delta$ ) ..	1 ms

### <sup>1</sup>H-DOSY Spektrum (DPX600, QNP)

Ein 5 mm-Probenröhrchen wurde mit ca. 0.4 mL IL (nicht getrockne, gesättigt mit *N*-Methylimidazol **6**) befüllt und die Messungen durchgeführt.

Lock ..... –  
 Shiftstandard ..... –  
 T ..... 295 K

Pulsprogramm .....	diff_ste.gp	p1 .....	10.4 $\mu$ s
ns .....	8	p11 .....	-3 dB
td{f2} .....	8 k	d1 .....	5 s
td{f1} .....	32	d20 .....	80 ms
		p17 .....	2.5 ms

## 1.7. DOSY-Spektren von Gemischen von ionischer Flüssigkeiten

250  $\mu\text{L}$   $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **73** bzw.  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  wurden mit 250  $\mu\text{L}$   $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **121** bzw.  $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **123** in ein 5 mm NMR-Röhrchen gefüllt und die Messungen durchgeführt. Die ionischen Flüssigkeit wurde vor dem Experiment nicht getrocknet.

### $^1\text{H}$ -DOSY Spektrum (DPX600, QNP)

Lock .....	–		
Shiftstandard .....	–		
T .....	295 K		
Pulsprogramm .....	diff_ste.gp	p1 .....	10.4 $\mu\text{s}$
ns .....	8	pl1 .....	-3 dB
td{f2} .....	8 k	d1 .....	5 s
td{f1} .....	32	d20 .....	80 ms
		p17 .....	2.5 ms

## 1.8. VT-NMR-Spektroskopie an $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$

Ca 0.4 mL getrocknetes  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Tf}_2\text{N}$  **23** wurden in ein 5 mm NMR-Röhrchen gefüllt, eine Coaxialkapillare befüllt mit Aceton- $d_6$  in das Röhrchen eingeführt die Messungen bei 278-308 K durchgeführt.

### $^1\text{H}$ Spektren

Lock .....	Aceton- $d_6$ , extern		
Shiftstandard .....	–		
Pulsprogramm .....	zg30	p1 .....	9.1 $\mu\text{s}$
ns .....	4	pl1 .....	5 dB
td .....	16 k	d1 .....	1 s

### <sup>17</sup>O Spektren

Lock .....	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
Shiftstandard .....	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
Pulsprogramm .....	aring	p1 .....	25 μs
ns .....	60 k	pl1 .....	-3 dB
td .....	2716	d1 .....	30 ms

### 1.9. Ethanol in [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N

Zu ca. 0.4 mL [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N **23** (nicht getrocknet) wurden ca. 40 μL Ethanol gegeben und die Mischung auf einem *vortexer* homogenisiert. Es wurde eine Coaxialkapillare befüllt mit DMSO-*d*<sub>6</sub> eingeführt und die Messungen durchgeführt.

### <sup>1</sup>H Spektrum

Lock .....	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
Shiftstandard .....	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	zg30	p1 .....	9.1 μs
ns .....	8	pl1 .....	5 dB
td .....	16 k	d1 .....	1 s

### <sup>13</sup>C Spektrum

Lock .....	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
Shiftstandard .....	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	zgdc30	p1 .....	15.2 μs
ns .....	8	pl1 .....	-3 dB
td .....	64 k	d1 .....	2 s

**H,H-COSY Spektrum**

Lock .....	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
Shiftstandard .....	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	cosygpqf	p0 .....	9.1 $\mu$ s
ns .....	1	p1 .....	9.1 $\mu$ s
td{f2} .....	1 k	p16 .....	1 ms
td{f1} .....	256	p11 .....	5 dB
		d1 .....	1.2 s

**HMQC Spektrum**

Lock .....	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
Shiftstandard .....	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	hmqcgpqf	p1 .....	9.1 $\mu$ s
ns .....	1	p2 .....	18.2 $\mu$ s
td{f2} .....	1 k	p3 .....	12.1 $\mu$ s
td{f1} .....	256	p11 .....	5 dB
		p12 .....	-3 dB
		p112 .....	12 dB
		d1 .....	1.2 s

### 1.10. Alkylierung von Dimethylsulfid mit Methyljodid in [C<sub>10</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N

0.4 mL getrocknetes [C<sub>10</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N **121** wurden in ein 5 mm Probenröhrchen gefüllt, mit 36  $\mu$ L Dimethylsulfid **120** und 62  $\mu$ L Methyljodid **15** versetzt und das Reaktionsgemisch auf einem *vortexer* homogenisiert. Es wurde eine Coaxialkapillare befüllt mit Aceton-*d*<sub>6</sub> und Tetramethylsilan in das Röhrchen eingeführt und die Reaktion mittels <sup>1</sup>H-NMR und <sup>1</sup>H-DOSY-NMR verfolgt.

### <sup>1</sup>H Spektren

Lock .....	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
Shiftstandard .....	TMS/Aceton, extern		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	zg	p1 .....	16 μs
ns .....	4	pl1 .....	5 dB
td .....	16 k	d1 .....	1 s

### <sup>1</sup>H-DOSY Spektren

Lock .....	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
Shiftstandard .....	TMS/Aceton, extern		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	ledbpgp2s	p1 .....	16 μs
ns .....	1	pl1 .....	5 dB
td{f2} .....	16 k	d1 .....	1 s
td{f1} .....	32	d20 (Δ) .....	400 ms
		p30 (0.5*δ) ..	1 ms

### 1.11. Beobachtung der H/D-Austauschreaktion am Imidazoliumring

Es wurden die im Folgenden angegebenen Mengen von ionischer Flüssigkeit (nicht getrocknet), deuteriumhaltigem Lösemittel und Base in dieser Reihenfolge in ein 5 mm NMR-Röhrchen gegeben und die Mischung vor jeder Zugabe auf einem *vortexer* homogenisiert. Aus Gründen der besseren Mischbarkeit langkettigerer IL mit Wasser wurden die Messungen in D<sub>2</sub>O bei 318 K durchgeführt.

Probe	Lösemittel	Base
0.1 g [C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N <b>23</b>	0.6 mL CD <sub>3</sub> OD	–
0.1 g [C <sub>4</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N <b>23</b>	0.6 mL CD <sub>3</sub> OD	12 mg CsOH·H <sub>2</sub> O
0.2 g [C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub> <b>29</b>	0.6 mL D <sub>2</sub> O	–
0.2 g [C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub> <b>29</b>	0.6 mL D <sub>2</sub> O	12 mg CsOH·H <sub>2</sub> O
0.2 g [C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub> <b>29</b>	0.6 mL D <sub>2</sub> O	48 mg CsOH·H <sub>2</sub> O
0.2 g [C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub> <b>29</b>	0.6 mL D <sub>2</sub> O	96 mg CsOH·H <sub>2</sub> O
0.2 g [C <sub>10</sub> mim]BF <sub>4</sub> <b>124</b>	0.6 mL D <sub>2</sub> O	12 mg CsOH·H <sub>2</sub> O
0.2 g [C <sub>10</sub> mim]BF <sub>4</sub> <b>124</b>	0.6 mL D <sub>2</sub> O	24 mg CsOH·H <sub>2</sub> O

#### <sup>1</sup>H Spektren (DRX500, BBI)

Lock .....	D <sub>2</sub> O		
Shiftstandard .....	–		
T .....	318 K		
Pulsprogramm .....	zg30	p1 .....	9.1 μs
ns .....	1	pl1 .....	5 dB
td .....	16 k	d1 .....	1.2 s

## 1.12. Cyclisierungsversuche hydroxyfunktionalisierter Imidazoliumsalze in D<sub>2</sub>O

In einem 5 mm-Probenröhrchen wurden 50 mg des Imidazoliumsalzes in 500  $\mu$ L D<sub>2</sub>O gelöst und ein Protonenspektrum aufgenommen. Nach Zusatz der angegebenen Menge an Base in 100  $\mu$ L D<sub>2</sub>O wurde das Gemisch auf einem *vortexer* homogenisiert und weitere Protonenspektren aufgenommen

Probe	Menge	Base
<b>103</b>	50 mg	–
<b>102</b>	50 mg	–
<b>97</b>	50 mg	–
<b>103</b>	50 mg	1 eq Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
<b>103</b>	50 mg	1.2 eq Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
<b>103</b>	50 mg	1.2 eq Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und 1 eq NaOH
<b>102</b>	50 mg	1 eq Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
<b>97</b>	50 mg	1 eq Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

### <sup>1</sup>H Spektren (DRX500, BBI)

Lock ..... D<sub>2</sub>O  
 Shiftstandard ..... D<sub>2</sub>O  
 T ..... 298 K

Pulsprogramm ..... zg30                      p1 ..... 9.1  $\mu$ s  
 ns ..... 8    pl1 ..... 5 dB  
 td ..... 16 k    d1 ..... 1.2 s

### 1.13. Versuche zur Deprotonierung von 1-Hydroxyethyl-3-methylimidazoliumbromid mit Kalium tert.-Butylat in Methanol

In einem 5 mm-Probenröhrchen wurden 51.8 mg des Imidazoliumsalzes in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CH}_3\text{OH}$  bzw.  $\text{CD}_3\text{OD}$  gelöst und ein Protonenspektrum aufgenommen. Nach Zusatz der angegebenen Mengen einer 0.5 M Stammlösung von Kalium-*tert.*-Butylat in 1 mL desselben Lösemittels wurde die Lösung homogenisiert und weitere Protonenspektren aufgenommen.

- Messung in  $\text{CD}_3\text{OD}$ : 0, 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 1000  $\mu\text{L}$  Basenlösung
- Messung in  $\text{CH}_3\text{OH}$ : 0, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500  $\mu\text{L}$  Basenlösung

#### $^1\text{H}$ Spektren in $\text{CD}_3\text{OD}$ (DRX500, BBI)

Lock .....	$\text{CD}_3\text{OD}$		
Shiftstandard .....	$\text{CD}_3\text{OD}$		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	zg30	p1 .....	9.1 $\mu\text{s}$
ns .....	8	p11 .....	5 dB
td .....	16 k	d1 .....	1.2 s

#### $^1\text{H}$ Spektren in $\text{CH}_3\text{OH}$ (DRX500, BBI)

Lock .....	–		
Shiftstandard .....	$\text{CH}_3\text{OH}$		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	zg30	p1 .....	9.1 $\mu\text{s}$
ns .....	8	p11 .....	5 dB
td .....	16 k	d1 .....	1.2 s

## 1.14. Behandlung von [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N mit Cäsiumhydroxidmonohydrat

In einem 5 mm-Probenröhrchen wurden 400  $\mu$ L getrocknetes [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N **23** gefüllt. Es wurde eine Coaxialkapillare befüllt mit Aceton-*d*<sub>6</sub>/Tetramethylsilan in das Röhrchen eingeführt und die Messungen durchgeführt. Nach Zusatz der angegebenen Mengen an Cäsiumhydroxidmonohydrat wurden weitere Spektren aufgenommen.

- Zugesezte Mengen an CsOH·H<sub>2</sub>O: 4.7, 11.7, 18.2 mg

### <sup>1</sup>H Spektren (DRX500, BBI)

Lock .....	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
Shiftstandard .....	TMS/Aceton, extern		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	zg30	p1 .....	16 $\mu$ s
ns .....	1	pl1 .....	5 dB
td .....	16 k	d1 .....	1 s

### <sup>1</sup>H NOESY (DRX500, BBI)

Lock .....	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub> , extern		
Shiftstandard .....	TMS/Aceton, extern		
T .....	298 K		
Pulsprogramm .....	selnogp	p1 .....	16 $\mu$ s
ns .....	512	p2.....	32 $\mu$ s
td .....	16 k	p12.....	87 ms
		pl1 .....	5 dB
		d1 .....	1.2 s
		d8 .....	700 ms

### 1.15. Behandlung von 1-Hydroxyethyl-3-methylimidazoliumbis-(trifluormethansulfon)amid mit Cäsiumhydroxidmonohydrat und $\text{Cs}_2\text{CO}_3$

In einem 5 mm-Probenröhrchen wurden 400  $\mu\text{L}$  getrocknetes 1-Hydroxyethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **112** gefüllt ein Protonenspektrum aufgenommen. Nach Zusatz der angegebenen Mengen an Cäsiumhydroxidmonohydrat bzw.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  wurden weitere Spektren aufgenommen.

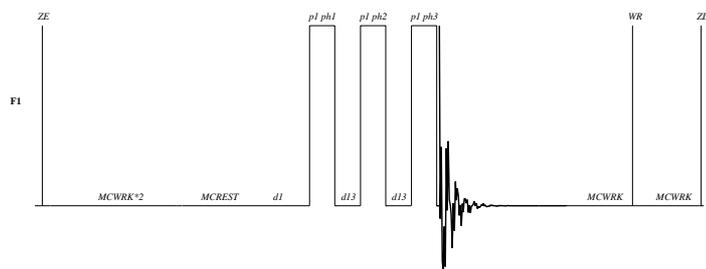
- Zugesezte Mengen an  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ : 5.0, 13.0, 22.0, 34.0 mg
- Zugesezte Mengen an  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ : 6.0, 13.0 mg

Lock ..... –  
 Shiftstandard ..... –  
 T ..... 298 K

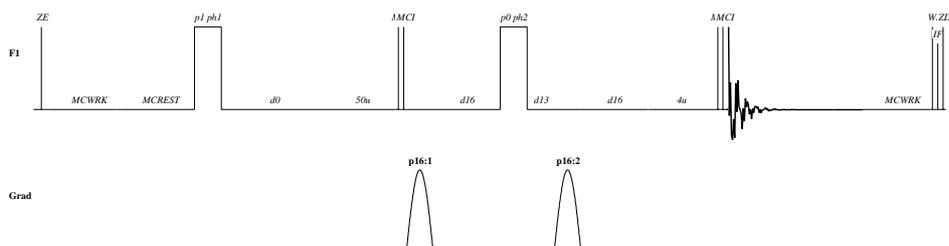
Pulsprogramm .....	zg30	p1 .....	16 $\mu\text{s}$
ns .....	1	p11 .....	5 dB
td .....	16 k	d1 .....	1 s

### 1.16. Darstellung der Pulsprogramme

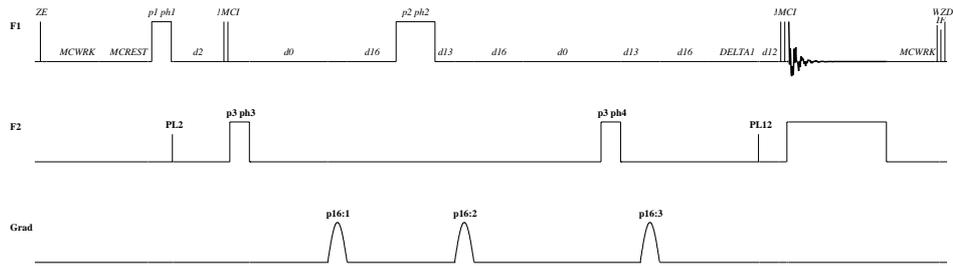
aring



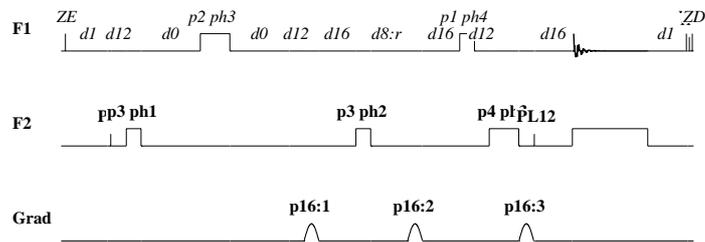
cosygpqf



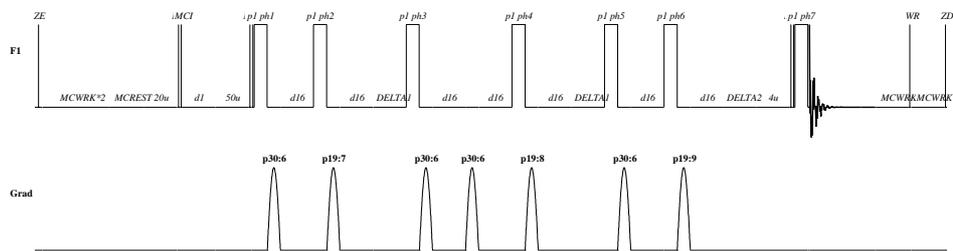
hmqcgpqf



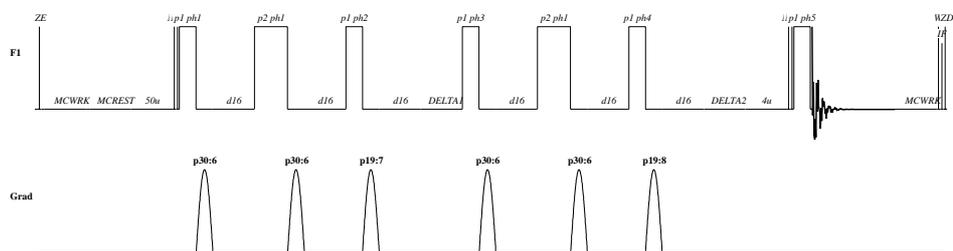
hoesygp2h



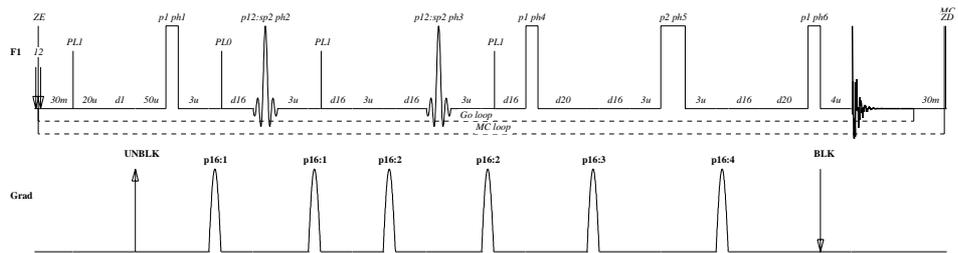
dstepg3s



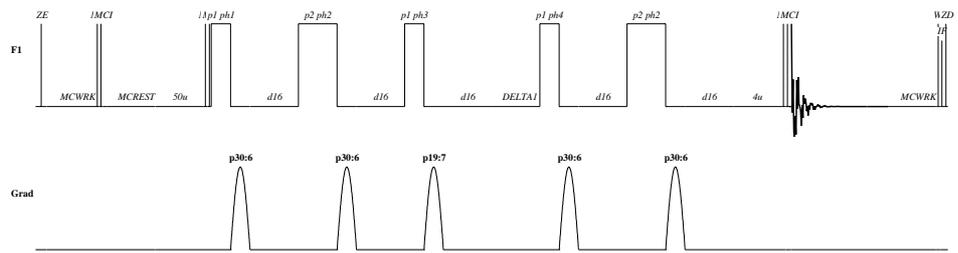
ledbpgp2s



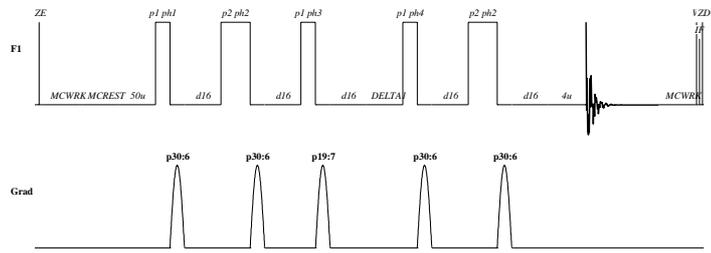
**selnogp**



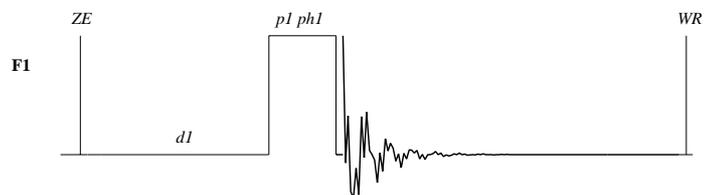
**stebpgp1s**



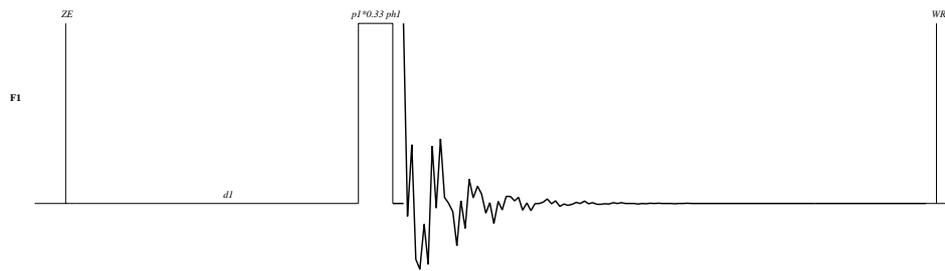
**stebpgp1s2h**



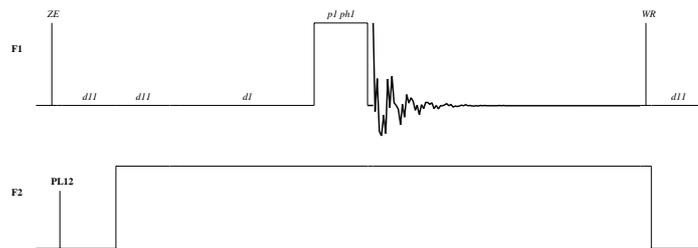
**zg**



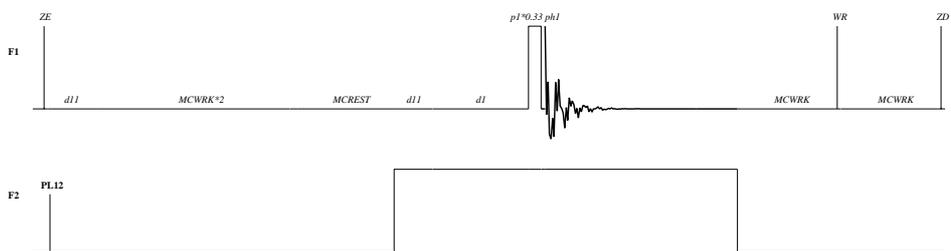
**zg30**



**zgdc**



**zgdc30**



## 2. Versuchsreihen zum H/D-Austausch am Imidazoliumring

### 2.1. Austausch in D<sub>2</sub>O

1 mmol der betreffenden IL wurden auf einer Titerplatte mit 1 g D<sub>2</sub>O sowie den angegebenen Mengen an Base versetzt und die Platte für 16 h auf einen bei 60 °C temperierten Schüttler gestellt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die basenhaltigen Proben mit der dem IL-Anion korrespondierenden Säure neutralisiert. 500 µL des Gemisches wurden in einem 2 mL-Probengläschen mit 500 µL Dichlormethan versetzt und kräftig geschüttelt. Es wurden 300 µL der organischen Phase in ein NMR-Probenröhrchen überführt und mit 200 µL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgefüllt. Die Bestimmung des Deuteriumgehalts der Proben erfolgte durch Integration des <sup>1</sup>H-Spektrum und Umrechnung des Protonengehaltes. Als Bezugspunkt wurde das NCH<sub>2</sub>-Integral gewählt.

### 2.2. Austausch in CH<sub>3</sub>OD ohne Base

1 mmol der betreffenden IL wurden auf einer Titerplatte mit 1 g CH<sub>3</sub>OD vermischt und das Gemisch für 16 h auf einen bei 40 °C temperierten Schüttler gestellt. Die Titerplatte wurde in einen Exsikkator überführt und das Lösemittel im dynamischen Vakuum entfernt. Von dem betreffenden Rückstand wurde eine Probe von ca. 50 µL in ein NMR-Probenröhrchen überführt und mit 200 µL CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 300 µL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt.

Die Bestimmung des Deuteriumgehalts der Proben erfolgte durch Integration des <sup>1</sup>H-Spektrum und Umrechnung des Protonengehaltes. Als Bezugspunkt wurde das NCH<sub>2</sub>-Integral gewählt.

### 2.3. Austausch in CH<sub>3</sub>OD unter Zusatz von Basen

1 mmol der betreffenden IL wurden auf einer Titerplatte mit einer solchen Menge von CH<sub>3</sub>OD vermischt, dass nach der anschließenden Zugabe der gewünschten Volumens der Basenstammlösung eine Gesamtmasse von 1 g CH<sub>3</sub>OD im Gemisch vorlag. Die Titerplatte wurde für 16 h auf einen bei 40 °C temperierten Schüttler gestellt. Die Proben wurden mit der dem Anion der IL korrespondierenden Säure oder 48 %ger Tetrafluorborsäure neutralisiert und die Titerplatte in einen Exsikkator überführt und das Lösemittel im dynamischen Vakuum entfernt. Von dem

Rückstand wurde eine Probe von ca. 50  $\mu\text{L}$  in ein NMR-Probenröhrchen überführt und mit 200  $\mu\text{L}$   $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und 300  $\mu\text{L}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt.

Die Bestimmung des Deuteriumgehalts der Proben erfolgte durch Integration des  $^1\text{H}$ -Spektrum und Umrechnung des Protonengehaltes. Als Bezugspunkt wurde das  $\text{NCH}_2$ -Integral gewählt.

#### **2.4. Einfluss von N-Methylimidazol auf den H/D-Austausch**

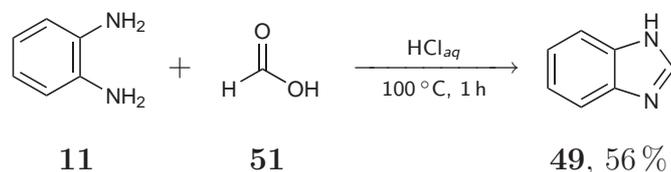
1 mmol  $[\text{C}_5\text{mim}]\text{BF}_4$  **78** wurden auf einer Titerplatte mit 1 g  $\text{CH}_3\text{OD}$  vermischt und die angegebene Menge *N*-Methylimidazol **6** zugesetzt. Die Titerplatte wurde für 16 h auf einen bei 40 °C temperierten Schüttler gestellt. Die Proben wurden mit 48%ger Tetrafluorborsäure neutralisiert und die Titerplatte in einen Exsikator überführt und das Lösemittel im dynamischen Vakuum entfernt. Von dem Rückstand wurde eine Probe von ca. 50  $\mu\text{L}$  in ein NMR-Probenröhrchen überführt und mit 200  $\mu\text{L}$   $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und 300  $\mu\text{L}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt.

Die Bestimmung des Deuteriumgehalts der Proben erfolgte durch Integration des  $^1\text{H}$ -Spektrum und Umrechnung des Protonengehaltes. Als Bezugspunkt wurde das  $\text{NCH}_2$ -Integral gewählt.

### 3. Synthese substituierter Imidazole

#### 3.1. Darstellung von Imidazolderivaten durch Ringaufbau

##### 3.1.1. Benzimidazol (DBA312)



In einem 500 mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 80 mL 4 N Salzsäure, 10.8 g (100 mmol) 1,2-Phenyldiamin **11** und 5.66 mL (6.90 g, 150 mmol, 1.50 eq) Ameisensäure **51** für 1 h refluxiert. Nach Erkalten wurde die Lösung mit konzentriertem Ammoniakwasser neutral eingestellt, wobei ein gelblicher Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und zweimal aus 200 mL siedendem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 6.56 g (55.5 mmol, 56 %)

Habitus: gelbe Nadeln

Summenformel:  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$

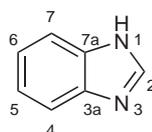
Exakte Masse: 118.05 amu

Schmelzpunkt: 166 °C (Literatur: 171-172 °C [96])

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 119.0$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

(pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 2888$  (m), 2802 (s), 2624 (m), 2544 (w),  
 (charakt.) 1774 (m), 1604 (s), 1590 (s), 1460 (s), 1410 (vs), 1366 (s),  
 1304 (m), 1274 (s), 1246 (vs), 1204 (m), 1136 (m), 1004  
 (m), 960 (s), 888 (m), 770 (s), 752 (vs), 746 (vs), 636 (m),  
 628 (m), 424 (s).

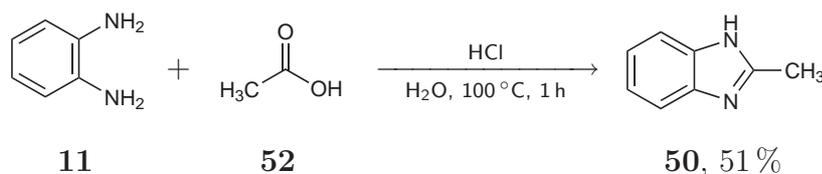


$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 12.40 (s; 1H; H-1), 8.20 (s; 1H; H-2), 7.62-7.53 (m; 2H; H-4, H-7), 7.22-7.13 (m; 2H; H-5, H-6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 142.0 (s; C-2), 138.6 (s; C-3a, C-4a), 121.7 (s; C-5, C-6), 115.3 (s; C-4, C-7). Die Signale der Kohlenstoffe 3a, 4, 7 und 7a sind aufgrund des tautomeren Austausches des NH-Protons stark verbreitert.

Literatur: M. A. Phillips, „The formation of 2-substituted benzimidazoles“, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2393.

### 3.1.2. 2-Methylbenzimidazol (DBA303)



In einem 500 mL-Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurden 10.8 g (100 mmol) 1,2-Phenyldiamin **11**, 8.58 mL (9.01 g, 150 mmol, 1.50 eq) Essigsäure **52** und 100 mL 4 N Salzsäure für 1 h refluxiert. Die erkaltete Lösung wurde mit konzentriertem Ammoniakwasser neutralisiert, wobei ein leicht gelblicher Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde filtriert und der Feststoff aus siedendem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 6.79 g (51.0 mmol, 51 %)

Habitus: rosa Nadeln

Summenformel:  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$

Exakte Masse: 132.07 amu

Schmelzpunkt: 176 °C (Literatur: 176-177 °C [96])



8.96 mL (8.04 g, 67.5 mmol) 1,1-Dimethoxy-*N,N*-dimethylmethylamin **60** wurden in 10 mL trockenem THF gelöst und tropfenweise mit 5.95 mL (5.00 g, 67.5 mmol, 1.00 eq) *N*-Methylethyldiamin **61** in 4 mL trockenem THF versetzt. Die Mischung wurde für 8 h refluxiert und anschließend für 18 h gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand bei ca. 35 °C (0.5 mbar) destilliert. Das Produkt wurde nicht als Reinstoff erhalten.

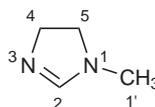
Ausbeute: 6.20 g (>100 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>

Exakte Masse: 84.07 amu

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 2932$  (br;s), 2864 (br;s),  
(charakt.) 1652 (s), 1606 (vs), 1488 (m), 1446 (m), 1384 (m), 1272 (s), 1204 (m), 1186 (m), 1058 (s), 962 (m), 944 (m), 912 (m), 844 (w), 760 (w).

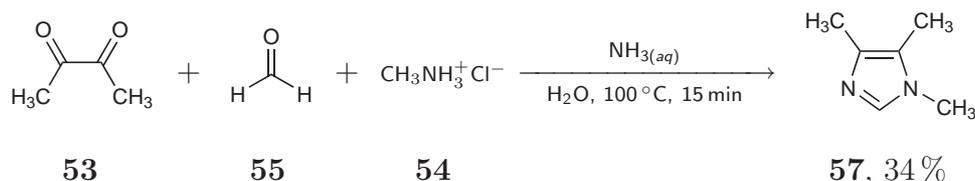


<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm} = 6.81$  (s; 1H; H-2), 3.58 (dt;  $J_{\text{H,H}}=1.61$  Hz,  $J_{\text{H,H}}=9.50$  Hz; 2H; H-4), 3.01 (t;  $J_{\text{H,H}}=9.65$  Hz; 2H; H-5), 2.72 (s; 3H; H-1').

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm} = 158.5$  (s; C-2), 55.0 (s; C-4), 50.6 (s; C-5), 34.0 (s; C-1').

Literatur: S. J. Dominianni, T. T. Yen, „Oral hypoglycemic agents – discovery and structure-activity-relationships of phenacylimidazolium halides“, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2301–2306.

## 3.1.4. 1,4,5-Trimethylimidazol (DBA308)



In einem 250 mL-Kolben wurden unter Rühren zu 21.0 mL 37 %ige Formaldehydlösung **55** und 36.5 g (540 mmol, 3.00 eq) Methylaminhydrochlorid **54** 150 mL (132 g, 7.75 mol) konzentriertes Ammoniakwasser getropft, wobei eine gelbe Lösung entstand. Die Lösung wurde mit 15.7 mL (15.5 g, 180 mmol) Butan-2,3-dion **53** versetzt und für 15 min auf 100 °C erhitzt. Nach Erkalten wurde viermal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Suspension wurde filtriert und das Lösemittel und vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wurde bei ca. 94 °C (0.5 mbar) als farbloses Öl destilliert, welches nach Erkalten in der Vorlage zu einem sehr hygroskopischen Feststoff kristallisierte.

Ausbeute: 6.70 g (60.8 mmol, 34 %)

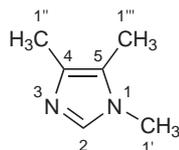
Habitus: farblose Kristalle

Summenformel:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$

Exakte Masse: 110.08 amu

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 111.1$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 125.0 (unbekannt).  
(pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3100$  (m), 2920 (s), 2864 (m), 2362 (w),  
(charakt.) 2340 (w), 1670 (s), 1540 (s), 1508 (vs), 1456 (s), 1296  
(w), 1232 (m), 1184 (m), 1114 (w), 1066 (w), 1008 (w),  
968 (w), 946 (w), 750 (m), 674 (m), 628 (s).

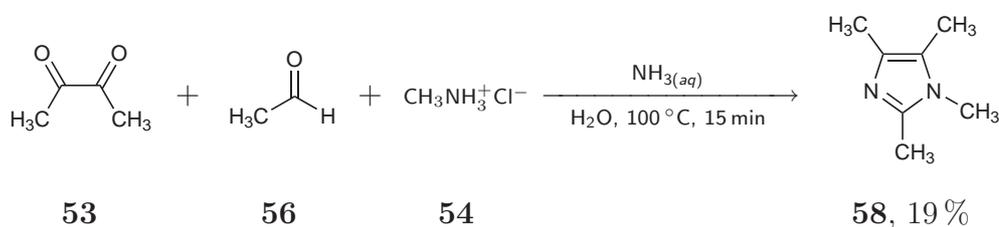


$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 7.33$  (s; 1H; H-2), 3.44 (s; 3H; H-1'), 2.04 (s; 3H; H-1''), 1.99 (s; 3H; H-1''').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 135.3$  (s; C-2), 123.2 (s; C-4), 122.2 (s; C-5), 30.9 (s; C-1'), 12.7 (s; C-1''), 7.8 (s; C-1''').

Literatur: E. Alcalde, M. Alemany, M. Gisbert, „Heterocyclic betaines. 30. A direct synthetic approach to novel quadrupolar [1(4)]azolophanes“, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 15171–15188.

### 3.1.5. 1,2,4,5-Tetramethylimidazol (DBA313)



In einem 250 mL-Kolben wurden unter Rühren zu 16.9 mL (13.2 g, 300 mmol) Acetaldehyd **56** und 36.5 g (540 mmol, 3.00 eq) Methylaminhydrochlorid **54** 150 mL (132 g, 7.75 mol) konzentriertem Ammoniakwasser getropft. Die gelbe Lösung wurde mit 15.7 mL (15.5 g, 180 mmol) Butan-2,3-dion **53** versetzt für 15 min auf 100 °C erhitzt. Die erkaltete gelbe Lösung wurde viermal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde bei ca. 80 °C (0.5 mbar) als gelbliches Öl destilliert, welches sich schnell zu gelblichen Kristallen verfestigte.

Ausbeute: 4.19 g (33.7 mmol, 19 %)

Habitus: gelbliche Kristalle

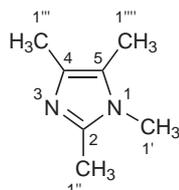
Summenformel:  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$

Exakte Masse: 124.10 amu

Schmelzpunkt: 52 °C (Literatur: 58 °C [95])

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 125.1$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).  
(pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3100$  (m), 2920 (s), 2864 (m), 2362 (w),  
(charakt.) 2340 (w), 1670 (s), 1540 (s), 1508 (vs), 1456 (s), 1296  
(w), 1232 (m), 1184 (m), 1114 (w), 1066 (w), 1008 (w),  
968 (w), 946 (w), 750 (m), 674 (m), 628 (s).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 3.31$  (s; 3H; H-1'), 2.16  
(s; 3H; H-1''), 2.01 (s; 3H; H-1'''), 1.93 (s; 3H; H-1''').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 141.4$  (s; C-2), 129.7 (s;  
C-4), 121.5 (s; C-5), 29.8 (s; C-1'), 12.8 (s; C-1''), 12.5 (s;  
C-1'''), 8.6 (s; C-1''').

Literatur: E. Alcalde, M. Alemany, M. Gisbert, „Heterocyclic betai-  
nes. 30. A direct synthetic approach to novel quadrupolar  
[1(4)]azolophanes“, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 15171–15188.

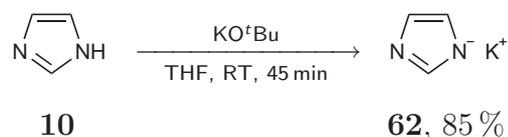
Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$
Molmasse	$124.19 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $\text{P}2_1$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 6.6972(5) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.8487(5) \text{ \AA}$ , $\beta = 112.544(3)^\circ$ $c = 8.2991(8) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$351.57(5) \text{ \AA}^3$
Z	2
Errechnete Dichte	$1.173 \text{ g m}^{-3}$

Absorptionskoeffizient	0.072 mm <sup>-1</sup>
F(000)	136
Kristallabmessungen	0.25 x 0.20 x 0.12 mm
Θ-Bereich der Datensammlung	4.44 bis 26.98 °
Index-Bereich	-7 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 8, -10 ≤ l ≤ 10
gesammelte Reflexe / unabhängige	1611 / 823 [R(int) = 0.0399]
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	700
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / restraints / Parameter	823 / 1 / 129
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.087
R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.1015
R-Indices	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1072
Restelektronendichte	0.247 und -0.189 e Å <sup>-3</sup>

## 3.2. Alkylierungsreaktionen an Imidazolen

### 3.2.1. Imidazol, Kaliumsalz (DBA274)



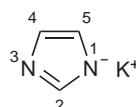
4.94 g (44.1 mmol) Kalium-*tert.*-Butylat wurden in 50 mL trockenem THF suspendiert und mit 3.00 g (44.1 mmol, 1.00 eq) Imidazol **10** versetzt. Die erhaltene Suspension wurde für 45 min gerührt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende farblose Feststoff wurde für 8 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.97 g (37.4 mmol, 85 %)

Habitus: gelblicher Feststoff

Summenformel: C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>KN<sub>2</sub>

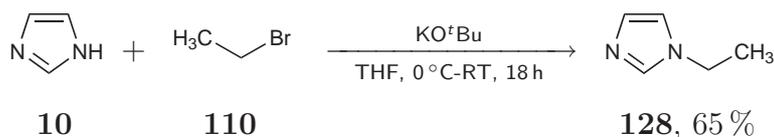
Exakte Masse: 105.99 (K<sup>+</sup>: 38.96, A<sup>-</sup>: 67.03) amu



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 6.99$  (s; 1H; H-2), 6.59 (s; 2H; H-4/H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 143.0$  (s; C-2), 124.7 (s; C-4/C-5).

### 3.2.2. 1-Ethylimidazol (DBA291)



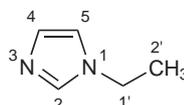
4.94 g (44.1 mmol) Kalium-*tert.*-Butylat wurden unter Argonatmosphäre in 40 mL trockenem THF suspendiert und mit 3.00 g (44.1 mmol, 1.00 eq) Imidazol **10** versetzt. Mit Hilfe eines Wasserbades wurde die Temperatur bei Raumtemperatur gehalten. Die erstarrte Mischung wurde für 1 h gerührt, wobei sich ein Gel bildete. Der Kolben wurde auf ein Eisbad gebracht und 3.29 mL (4.80 g, 44.1 mmol, 1.00 eq) Ethylbromid **110** zugesetzt. Es wurde für 16 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösemittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde verunreinigt mit THF und *tert.*-Butanol erhalten.

Ausbeute: 2.75 g (65 %)

Habitus: gelbliches Öl

Summenformel:  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$

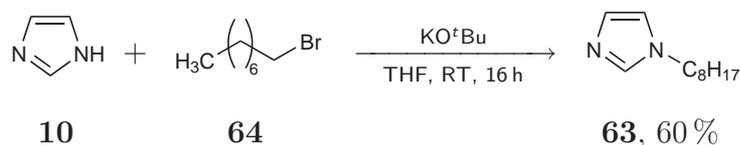
Exakte Masse: 96.07 amu



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 7.61$  (s; 1H; H-2), 7.16 (s; 1H; H-4/H-5), 6.86 (s; 1H; H-4/H-5), 3.97 (quart;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-1'), 1.31 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 3H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.7$  (s; H-2), 128.3 (s; H-4/H-5), 118.8 (s; H-4/H-5), 40.9 (s; H-1'), 16.3 (s; H-2').

### 3.2.3. 1-Octylimidazol (DBA810)



2.00 g (29.4 mmol) Imidazol **10** und 3.30 g (29.4 mmol, 1 eq) Kalium-*tert.*-Butylat wurden in 30 mL THF suspendiert und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei viel farbloser Feststoff ausfiel. Es wurden 5.11 mL (5.67 g, 29.4 mmol, 1 eq) 1-Bromooctan **64** zugesetzt und die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit 5 mL THF gewaschen. Das Lösemittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbliche ölige Rückstand wurde mit gleichem Volumen Wasser versetzt und der Lösung Natriumchlorid zugesetzt. Es wurde zweimal mit gleichem Volumen Diethylether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbliche ölige Rückstand wurde für 5 h im Membranvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.16 g (17.5 mmol, 60 %)

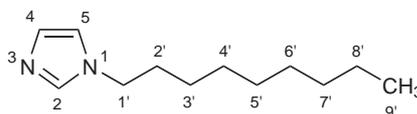
Habitus: gelbliches Öl

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2$

Exakte Masse: 194.32 amu

GC/EI MS:  $m/z/\text{amu} = 55$  (unbekannt), 69 (unbekannt), 82 ( $[\text{M} - (\text{pos.}, \text{charakt.}) \text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ ), 96 ( $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ ), 123 ( $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$ ), 153 (unbekannt), 180 ( $[\text{M}]^+$ ).

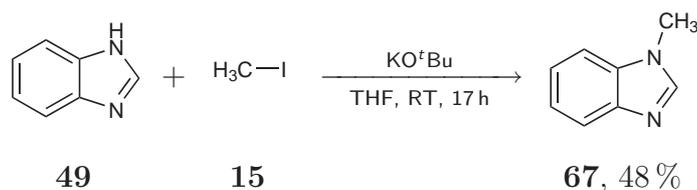
FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3108$  (m), 2956 (s), 2926 (vs), 2856 (s), 1540 (m), 1508 (s), 1466 (m), 1456 (m), 1376 (w), 1362 (w), 1284 (m), 1228 (m), 1108 (m), 1078 (m), 1032 (w), 906 (m), 810 (m), 728 (m), 664 (s), 624 (m).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 7.58$  (s; 1H; H-2), 7.12 (s; 1H; H-5), 6.86 (s; 1H; H-4), 3.91 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.16$  Hz; 2H; H-1'), 1.66 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=7.16$  Hz; 2H; H-2'), 1.32-1.13 (m; 10H; H-3', H-4', H-5', H-6', H-7'), 0.83 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=6.72$  Hz; 3H; H-8').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 137.1$  (s; C-2), 128.3 (s; C-4), 119.1 (s; C-5), 45.9 (s; C-1'), 31.2 (s; C-3'/C-4'/C-5'/C-6'/C-7'), 30.6 (s; C-2'), 28.6 (s; C-3'/C-4'/C-5'/C-6'/C-7'), 28.5 (s; C-3'/C-4'/C-5'/C-6'/C-7'), 25.9 (s; C-3'/C-4'/C-5'/C-6'/C-7'), 22.1 (s; C-3'/C-4'/C-5'/C-6'/C-7'), 13.9 (s; C-3'/C-4'/C-5'/C-6'/C-7').

### 3.2.4. 1-Methylbenzimidazol (DBA318)



4.75 g (42.3 mmol) Kalium-*tert.*-Butylat wurden unter Argon in 200 mL trockenem THF suspendiert und portionsweise mit 5.00 g (42.3 mmol, 1.00 eq) Benzimidazol **49** versetzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Die Mischung wurde für 20 min gerührt und auf einem Wasserbad (Raumtemperatur) portionsweise 2.63 mL (6.01 g, 42.3 mmol, 1.00 eq) Methyljodid **15** zugegeben, wobei sich das Gemisch verflüssigte und ein feiner Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde über ein 8 cm (2 cm

Durchmesser) Silicapad filtriert und mit 20 mL trockenem THF nachgespült. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt bei 89 °C (0.3 mbar) als farbloses Öl destilliert. Das Produkt wurde nicht als Reinstoff erhalten.

Ausbeute: 2.70 g (48 %)

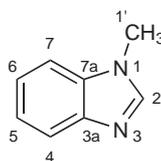
Habitus: farbloses Öl

Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>

Exakte Masse: 132.07 amu

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 133.0 ([M+H]^+)$ ,  $155.0 ([M+Na]^+)$ .  
(pos., charakt.)

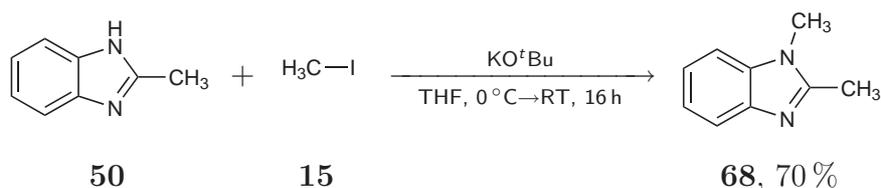
FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3088$  (m),  $3054$  (m),  $2946$  (w),  $1616$  (m),  $1502$  (vs),  $1458$  (s),  $1422$  (m),  $1350$  (m),  $1332$  (s),  $1288$  (s),  $1252$  (s),  $1202$  (m),  $1150$  (w),  $1130$  (w),  $1056$  (m),  $1006$  (w),  $930$  (vw),  $888$  (w),  $866$  (w),  $776$  (m),  $744$  (vs),  $720$  (m),  $624$  (s).



<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm} = 8.18$  (s; 1H; H-2), 7.66-7.72 (m; 1H; H-7), 7.50-7.55 (m; 1H; H-4), 7.17-7.30 (m; 2H; H-5, H-6), 3.80 (s; 3H; H-1').

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm} = 144.5$  (s; C-2), 143.4 (s; C-3a), 134.6 (s; C-7a), 122.2 (s; C-6), 121.4 (s; C-5), 119.3 (s; C-7), 110.1 (s; C-4), 30.5 (s; C-1').

## 3.2.5. 1,2-Dimethylbenzimidazol (DBA306)



1.79 g (15.1 mmol) Kalium-*tert.*-Butylat wurden unter Argon in 25 mL trockenem THF suspendiert und 2.00 g (15.1 mmol, 1.00 eq) 2-Methylbenzimidazol **50** hinzugefügt, wobei viel Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde für 15 min gerührt und anschließend auf einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Über 10 min wurden tropfenweise 0.94 mL (2.15 g, 15.1 mmol, 1.00 eq) Methyljodid **15** zugesetzt und die Mischung für 1 h bei 0 °C und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbliche Suspension wurde filtriert, das Filtrat durch ein 5 cm (1.5 cm Durchmesser) Silicapad filtriert und zweimal mit je 20 mL THF nachgespült. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde nicht als Reinstoff erhalten.

Ausbeute: 1.55 g (70 %)

Habitus: farblose Nadeln in farblosem Öl

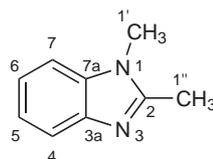
Summenformel: C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>

Exakte Masse: 146.08 amu

API-ES MS: m/z/amu = 147.1 ([M+H]<sup>+</sup>), 169.0 ([M+Na]<sup>+</sup>).

(pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3058 (m), 3046 (m), 2916 (m), 1882 (m),  
 (charakt.) 1618 (s), 1508 (s), 1482 (s), 1448 (s), 1402 (s), 1366 (m),  
 1330 (s), 1288 (s), 1242 (s), 1154 (m), 1128 (m), 1102 (m),  
 1040 (m), 1008 (m), 932 (m), 860 (m), 768 (s), 738 (vs),  
 732 (vs), 668 (w), 570 (m), 542 (m), 496 (w), 444 (m).

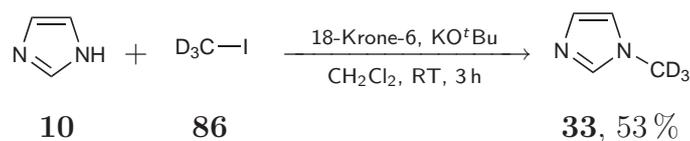


$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 7.52\text{-}7.47$  (m; 1H; H-7),  
 7.47-7.41 (m; 1H; H-4), 7.06-7.21 (m; 2H; H-6, H-5), 3.71  
 (s; 3H; H-1'), 2.50 (s; 3H; H-1'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ : (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 151.1$  (s; C-2), 142.3 (s;  
 C-3a), 135.8 (s; C-7a), 121.2 (s; C-6), 121.0 (s; C-5), 118.1  
 (s; C-7), 109.6 (s; C-4), 29.6 (s; C-1'), 13.5 (s; C-1'').

Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$
Molmasse	$146.19 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $\text{P2}_1/\text{n}$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 6.5791(5) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.2349(17) \text{ \AA}$ , $\beta = 116.264(5)^\circ$ $c = 7.3512(7) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$747.50(12) \text{ \AA}^3$
Z	4
Errechnete Dichte	$1.299 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.080 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	312
Kristallabmessungen	$0.2 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}$
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	2.36 bis $26.99^\circ$
Index-Bereich	$-5 \leq h \leq 8$ , $-21 \leq k \leq 22$ , $-9 \leq l \leq 9$
gesammelte Reflexe / unabhängige	4051 / 1640 [R(int) = 0.0484]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	957
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	1640 / 0 / 140
Goodness-of-fit für $F^2$	0.902
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0803
R-Indices	R1 = 0.0891, wR2 = 0.0901
Restelektronendichte	$0.164$ und $-0.234 \text{ e \AA}^{-3}$

3.2.6. 1-Methyl[1',1',1'-<sup>2</sup>H<sub>3</sub>]imidazol (DBA221)

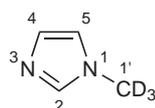
4.43 g (65.0 mmol) Imidazol **10** wurden in 150 mL trockenem Dichlormethan gelöst, 1.64 g (6.20 mmol, 0.09 eq) 18-Krone-6 zugesetzt und 7.85 g (70.0 mmol) Kalium-*tert.*-Butylat portionsweise hinzugegeben, wobei Trübung und Braunfärbung auftraten. Das Gemisch wurde für 20 min bei Raumtemperatur gerührt und tropfenweise mit 10.0 g (69.0 mmol, 1.06 eq) Methyljodid-*d*<sub>3</sub> **86** in 40 mL Dichlormethan versetzt, wobei gelinde Erwärmung auftrat. Das Gemisch wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der ölige braune Rückstand im Ölpumpenvakuum bei 35-40 °C (0.5 mbar) destilliert (Kühlertemperatur -5 °C, Vorlage gekühlt mit Isopropanol/Trockeneis).

Ausbeute: 2.91 g (34.2 mmol, 53 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel: C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>D<sub>3</sub>N<sub>2</sub>

Exakte Masse: 85.07 amu



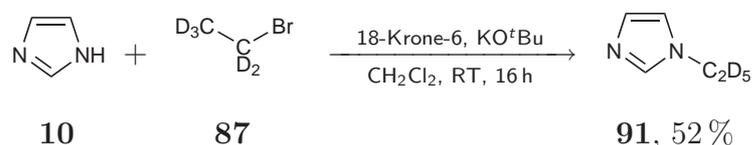
<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm = 7.55 (s; 1H; H-2), 7.08 (s; 1H; H-4/H-5), 6.87 (s; 1H; H-4/H-5).

<sup>2</sup>H-NMR: (46 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm = 3.59 (s; 3D; D-1').

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm = 137.8 (s; 1H; C-2), 128.4 (s; 1H; C-4/C-5), 120.4 (s; 1H; C-4/C-5), 32.0 (m; <sup>1</sup>J<sub>C,D</sub>=21 Hz; 1H; C-1').

Literatur: W. C. Guida, D. J. Mathre, „Phase-transfer alkylation of heterocycles in the presence of 18-crown-6 and potassium tert.-butoxide“, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3172–3176.

### 3.2.7. 1-Ethyl[1',1',2',2',2'-<sup>2</sup>H<sub>5</sub>]imidazol (DBA276)



5.97 g (87.7 mmol) Imidazol **10** wurden in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 2.32 g (8.77 mmol, 0.10 eq) 18-Krone-6 versetzt. Es wurden portionsweise 9.84 g (87.7 mmol, 1.00 eq) Kalium-*tert.*-Butylat zugegeben, wobei eine leichte Braunfärbung und ein flockiger Feststoff entstanden. Die Mischung wurde für 40 min bei Raumtemperatur gerührt, tropfenweise mit 6.58 mL (10.0 g, 87.7 mmol, 1.00 eq) Ethylbromid-*d*<sub>5</sub> **87** versetzt und für 16 h gerührt. Die Mischung wurde filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das braune Öl wurde in einer Kugelrohrapparatur bei 80-115 °C (0.5 mbar) destilliert und das Destillat für 3 h im Membranpumpenvakuum (150 mbar) von *tert.*-Butanolresten befreit.

Ausbeute: 4.59 g (45.4 mmol, 52 %)

Habitus: farbloses Öl

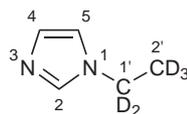
Summenformel: C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>D<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

Exakte Masse: 101.1 amu

API-ES MS: m/z/amu = 102.1 ([M+H]<sup>+</sup>).

(pos., charakt.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben) ν/cm<sup>-1</sup> = 3110 (s), 2690 (w), 2362 (w), 2236 (m), 2148 (w), 2122 (w), 2078 (w), 1662 (w), 1506 (vs), 1348 (w), 1280 (s), 1236 (s), 1158 (w), 1116 (m), 1098 (m), 1078 (s), 1052 (m), 1010 (m), 918 (m), 824 (m), 794 (m), 742 (m), 666 (vs), 626 (s).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 7.61$  (s; 1H; H-2), 7.15 (m; 1H; H-4/H-5), 6.87 (m; 1H; H-4/H-5).

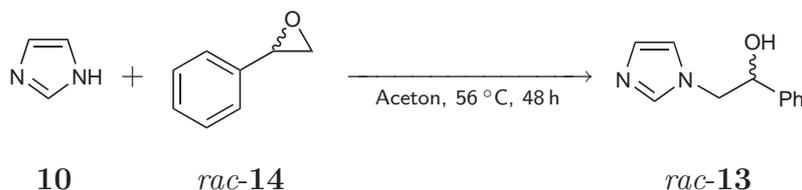
$^2\text{H-NMR}$ : (77 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 3.91$  (s; 2D; D-1'), 1.24 (s; 3D; D-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.7$  (s; C-2), 128.3 (s; C-4/C-5), 118.8 (s; C-4/C-5), 28.8 (m; C-1'), 15.4 (m; C-2').

Literatur: W. C. Guida, D. J. Mathre, „Phase-transfer alkylation of heterocycles in the presence of 18-crown-6 and potassium tert.-butoxide“, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3172–3176.

### 3.3. Alkylierung von Imidazol durch Öffnung von Styroloxid

#### 3.3.1. 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol (DBA210)



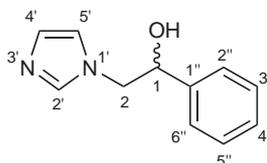
10.2 g (150 mmol) Imidazol **10** wurden in 100 mL trockenem Aceton gelöst und die Lösung zum Rückfluss gebracht. Es wurden 17.2 mL (18.0 g, 150 mmol, 1.00 eq) Styroloxid *rac-14* langsam tropfenweise zugesetzt und die Mischung für 48 h refluxiert. Der nach Erkalten ausgefallene, leichte gelbliche Feststoff wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 18.6 g (98.8 g, 66 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$

Exakte Masse:	188.09 amu
Schmelzpunkt:	143 °C (Literatur: 146 °C [109])
API-ES MS: (pos., charakt.)	$m/z/\text{amu} = 189.0 ([M]^+)$ , 309.0.
FT-IR: (charakt.)	(CsI) $\nu/\text{cm}^{-1} = 3120$ (br;s), 2936 (m), 2898 (m), 2862 (m), 2788 (w), 2714 (w), 2368 (w), 1606 (vs), 1514 (vs), 1456 (s), 1396 (m), 1348 (s), 1282 (m), 1234 (s), 1212 (m), 1182 (w), 1106 (m), 1090 (s), 1080 (s), 1062 (s), 1024 (w), 920 (s), 890 (m), 824 (s), 816 (m), 762 (s), 722 (s), 696 (vs), 662 (s), 632 (m), 608 (m), 528 (s), 498 (w).



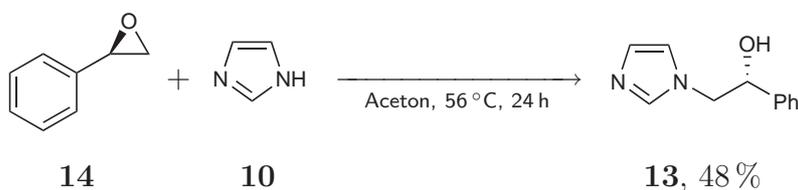
$^1\text{H-NMR}$ :	(500 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta/\text{ppm} = 7.48$ (s; 1H; H-2'), 7.37-7.29 (m; 5H; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.10 (s; 1H; H-5'), 6.81 (s; 1H; H-4'), 5.72 (s; 1H; OH), 4.83-4.76 (m; 1H; H-1), 4.12 (dd; $^2J_{\text{H,H}}=13.69$ Hz, $^3J_{\text{H,H}}=3.91$ Hz; 1H; H-2a), 4.01 (dd; $^2J_{\text{H,H}}=13.69$ Hz, $^3J_{\text{H,H}}=7.83$ Hz; 1H; H-2b).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	(125 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta/\text{ppm} = 142.7$ (s; C-1''), 137.8 (s; C-2'), 128.1 (s; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 127.8 (s; C-4'), 127.4 (s; C-4''), 126.1 (s; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 120.1 (s; C-5'), 72.1 (s; C-1), 53.6 (s; C-2).

Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
Molmasse	188.23 g mol <sup>-1</sup>
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 9.0460(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$

	$b = 5.5592(2) \text{ \AA}, \beta = 102.503(1)^\circ$
	$c = 19.0584(9) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$935.69(6) \text{ \AA}^3$
Z	4
Errechnete Dichte	$1.336 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.088 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	400
Kristallabmessungen	0.35 x 0.30 x 0.20 mm
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	2.19 bis $27.00^\circ$
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 11, -7 \leq k \leq 7, -24 \leq l \leq 24$
gesammelte Reflexe / unabhängige	5271 / 2039 [R(int) = 0.0542]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1509
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	2039 / 0 / 176
Goodness-of-fit für $F^2$	1.055
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1033
R-Indices	R1 = 0.0652, wR2 = 0.1122
Restelektronendichte	0.316 und $-0.222 \text{ e \AA}^{-3}$

### 3.3.2. (R)-1-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazol (DBA226)



2.83 g (41.6 mmol) Imidazol **10** wurden in 50 mL getrocknetem Aceton gelöst und die Lösung zum Rückfluss gebracht. Die Mischung wurde langsam tropfenweise mit 4.76 mL (5.00 g, 41.6 mmol, 1.00 eq) (*R*)-Styroloxid **14** (Acros, 99 %) versetzt. Das Gemisch wurde für 24 h refluxiert, wobei eine gelbe Färbung auftrat. Das Gemisch wurde auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt, der ausgefallene Feststoff kalt abfiltriert und mit kaltem Aceton farblos gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:                      3.75 g (19.9 mmol, 48 %)  
 Habitus:                      farbloser Feststoff

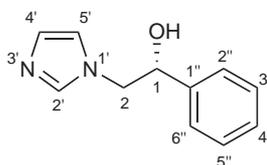
Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O  
 Exakte Masse: 188.09 amu  
 Elementar- analyse: C: 69.87 %, H: 6.90 %, N: 14.64 % (berechnet C: 70.19 %, H: 6.43 %, N: 14.88 %)

Schmelzpunkt: 144 °C (Literatur: 154 °C [109])

Opt. Rotation: ( $\lambda=589$  nm, 0.25 g/100 mL)  $\alpha_D^{20}/^\circ \text{cm}^2 \text{g}^{-1} = -48$  (Literatur: -47.6 [109])

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 189.0$  ([M+H]<sup>+</sup>), 309.1.  
 (pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3146$  (s), 3122 (br;s), 2938 (m), 2892 (m), 2858 (m), 2794 (m), 2772 (m), 2726 (w), 1606 (s), 1514 (vs), 1450 (s), 1396 (m), 1348 (s), 1284 (m), 1234 (s), 1212 (m), 1182 (w), 1106 (s), 1090 (vs), 1082 (s), 1062 (vs), 1026 (m), 922 (s), 890 (m), 858 (m), 824 (s), 812 (m), 760 (vs), 724 (s), 698 (vs), 662 (s), 634 (s), 608 (m), 528 (s), 496 (w).



<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm} = 7.47$  (s; 1H; H-2'), 7.20-7.37 (m; 5H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.09 (m; 1H; H-5'), 6.81 (m; 1H; H-4'), 5.67 (s; 1H; OH), 4.79 (m; 1H; H-1), 4.12 (dd; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=4.09 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub>=13.9 Hz; 1H; H-2a), 4.01 (dd; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.89 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub>=13.9 Hz; 1H; H-2b).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm} = 142.7$  (s; C-1''), 137.8 (s; C-2'), 128.1 (s; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.8 (s; C-4'), 127.4 (s; C-4''), 126.0 (s; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 120.1 (s; C-5'), 72.1 (s; C-1), 53.6 (s; C-2).

Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$C_{11}H_{12}N_2O$
Molmasse	$188.23 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 5.4353(2) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.0185(3) \text{ \AA}$ , $\beta = 90^\circ$ $c = 25.1895(12) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$960.92(7) \text{ \AA}^3$
Z	4
Errechnete Dichte	$1.301 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.086 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	400
Kristallabmessungen	0.2 x 0.1 x 0.03 mm
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	1.62 bis $27.00^\circ$
Index-Bereich	$-6 \leq h \leq 5$ , $-8 \leq k \leq 8$ , $-28 \leq l \leq 32$
gesammelte Reflexe / unabhängige	5636 / 1259 [R(int) = 0.0443]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1068
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	1259 / 0 / 175
Goodness-of-fit für $F^2$	0.757
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0897
R-Indices	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0961

*Derivat*

*Hydrobromid*

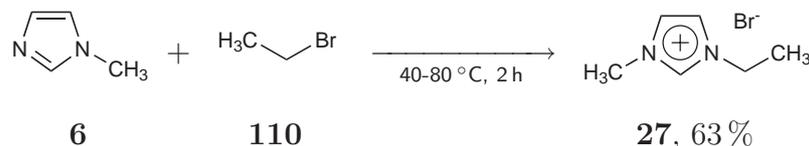
Summenformel	$C_{11}H_{13}BrN_2O$
Molmasse	$269.14 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	triklin, P1
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 5.5179(5) \text{ \AA}$ , $\alpha = 111.906(6)^\circ$ $b = 7.2037(11) \text{ \AA}$ , $\beta = 94.338(9)^\circ$ $c = 7.5960(13) \text{ \AA}$ , $\gamma = 93.787(9)^\circ$
Elementarzellenvolumen	$277.88(7) \text{ \AA}^3$
Z	1

Errechnete Dichte	1.608 g m <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	3.673 mm <sup>-1</sup>
F(000)	136
Kristallabmessungen	0.1 x 0.1 x 0.05 mm
Θ-Bereich der Datensammlung	2.91 bis 26.99°
Index-Bereich	-7 ≤ h ≤ 5, -7 ≤ k ≤ 9, -7 ≤ l ≤ 9
gesammelte Reflexe / unabhängige	1463 / 1463 [R(int) = 0.0000]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1463
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	1463 / 3 / 155
Goodness-of-fit für $F^2$	1.054
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0667
R-Indices	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0667
Restelektronendichte	0.425 und -0.682 e Å <sup>-3</sup>

## 4. Synthese unfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

### 4.1. Synthese von Dialkylimidazoliumbromiden

#### 4.1.1. 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid (DBA800)



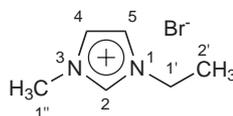
93.6 mL (137 g, 1.25 mol) Ethylbromid **110** wurden auf 40 °C erhitzt und innerhalb einer Stunde tropfenweise mit 100 mL (103 g, 1.25 mol, 1 eq) *N*-Methylimidazol **6** versetzt. Die Mischung wurde für eine Stunde bei 40 °C und für eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt. Das Gemisch wurde mit 500 mL eiskaltem Ethylacetat versetzt, wobei ein farbloser Feststoff auskristallisierte. Die Mischung wurde mit einem KPG-Rührwerk gerührt, bis der Feststoff zerkleinert war. Der Feststoff wurde abfiltriert, in 400 mL Dichlormethan gelöst und mit Aktivkohle und Aluminiumoxid versetzt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat mit Ethylacetat versetzt. Die untere, gelbe Phase wurde abgetrennt und im Membranpumpenvakuum bei 50 °C getrocknet. Nach Erkalten kristallisierte das Produkt langsam als grobkristalliner, farbloser Feststoff aus.

Ausbeute: 152 g (795 mmol, 63 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br

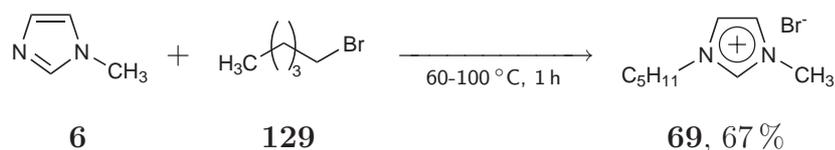
Exakte Masse: 190.01 (K<sup>+</sup>: 111.09, A<sup>-</sup>: 78.92) amu



<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm = 9.74 (s; 1H; H-2), 7.17-7.10 (m; 2H; H-4, H-5), 3.89 (quart; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.44 Hz; 2H; H-1'), 3.58 (s; 3H; H-1''), 1.06 (t; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.44 Hz; 3H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.2$  (s; C-2), 123.4 (s; C-4), 121.9 (s; C-5), 44.0 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''), 15.2 (s; C-2').

#### 4.1.2. 1-Methyl-3-pentylimidazoliumbromid (DBA723)



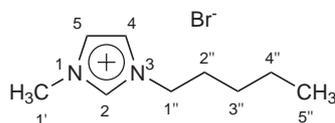
31.5 mL (38.1 g, 252 mmol, 1.01 eq) 1-Bromopentan **129** wurden auf 60 °C erwärmt und langsam unter Rühren 20.0 mL (20.1 g, 250 mmol) *N*-Methylimidazol **6** zuge-  
 tropft, wobei sich die Reaktionsmischung trübte sich gelblich verfärbte. Die Reak-  
 tionsmischung wurde eine Stunde bei 100 °C gerührt. Der Versuch, das erkaltete  
 Reaktionsgemisch mit Ethylacetat zur Kristallisation zu bringen blieb erfolglos.  
 Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand  
 in Acetonitril gelöst und mit Toluol versetzt, bis sich eine zweite Phase ausbil-  
 dete. Die untere Phase wurde abgetrennt, im gleichen Volumen Dichlormethan  
 gelöst und für 16 h mit Aktivkohle gerührt. Nach Filtration wurde das Lösemit-  
 tel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand für 2 h bei 60 °C im  
 Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 39.3 g (169 mmol, 67%)

Habitus: gelbliches Öl

Summenformel:  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BrN}_2$

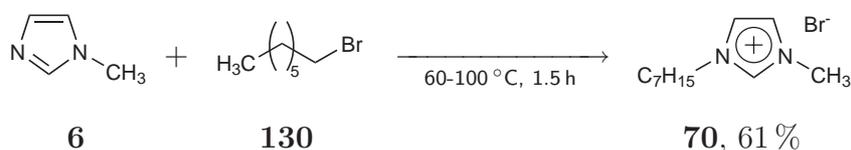
Exakte Masse: 232.06 ( $\text{K}^+$ : 153.14,  $\text{A}^-$ : 78.92) amu



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 10.31 (s; 1H; H-2), 7.60-7.56 (m; 1H; H-4/H-5), 7.51-7.46 (m; 1H; H-4/H-5), 4.28 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-1''), 4.04 (s; 3H; H-1'), 1.88 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-2''), 1.39-1.20 (m; 4H; H-3'', H-4''), 0.85 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.16$  Hz; 3H; H-5'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 135.1 (s; C-2), 123.7 (s; C-4/C-5), 122.2 (s; C-4/C-5), 50.0 (s; C-1''), 36.6 (s; C-1'), 30.9 (s; C-2''), 28.3 (s; C-3''), 22.2 (s; C-4''), 13.7 (s; C-5'').

#### 4.1.3. 1-Heptyl-3-methylimidazoliumbromid (DBA724)



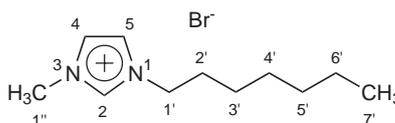
48.3 mL (45.1 g, 252 mmol, 1.01 eq) 1-Bromheptan **130** wurden auf 60 °C erwärmt und unter Rühren tropfenweise mit 20.0 mL (20.6 g, 250 mmol) *N*-Methylimidazol **6** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei 100 °C gerührt und anschließend in demselben Volumen eisgekühlten Ethylacetats suspendiert und gerührt, wobei kein Feststoff erhalten werden konnte. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der ölige, gelbe Rückstand in Dichlormethan gelöst und mit Aktivkohle gerührt. Die Mischung wurde durch *Celite* filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 40.2 g (154 mmol, 61 %)

Habitus: gelbliches Öl

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BrN}_2$

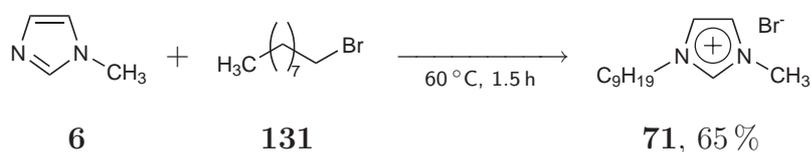
Exakte Masse: 260.09 ( $\text{K}^+$ : 181.17,  $\text{A}^-$ : 78.92) amu



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 10.46 (s; 1H; H-2), 7.53-7.47 (m; 1H; H-4/H-5), 7.43-7.38 (m; 1H; H-4/H-5), 4.29 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-1'), 4.07 (s; 3H; H-1''), 1.89 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-2'), 1.38-1.20 (m; 8H; H-3', H-4', H-5', H-6'), 0.85 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.02$  Hz; 3H; H-7').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 136.5 (s; C-2), 123.5 (s; C-4/C-5), 122.2 (s; C-4/C-5), 48.7 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''), 31.0 (s; C-2'), 29.4 (s; C-3'), 28.0 (s; C-4'), 25.4 (s; C-5'), 21.9 (s; C-6'), 21.9 (s; C-7').

#### 4.1.4. 1-Methyl-3-nonylimidazoliumbromid (DBA725)



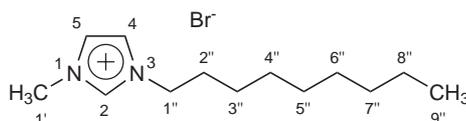
48.3 mL (52.2 g, 252 mmol, 1.01 eq) 1-Bromheptan **131** wurden auf 60 °C erwärmt und unter Rühren tropfenweise mit 20.0 mL (20.6 g, 250 mmol) *N*-Methylimidazol **6** versetzt und die Reaktionsmischung für eine Stunde bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in demselben Volumen eisgekühltem Ethylacetat suspendiert und gerührt, wobei kein Feststoff erhalten werden konnte. Das Ethylacetat wurde unter vermindertem Druck entfernt und der ölige, gelbe Rückstand in Dichlormethan gelöst und mit Aktivkohle gerührt. Die Mischung wurde über *Celite* filtriert, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 47.0 g (162 mmol, 65 %)

Habitus: gelbliches Öl

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{BrN}_2$

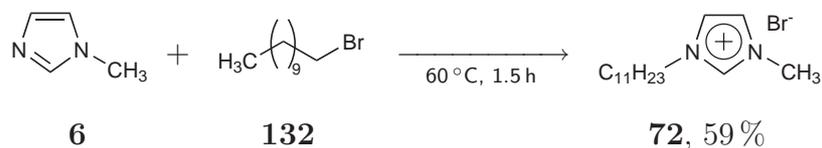
Exakte Masse: 288.12 ( $\text{K}^+$ : 209.20,  $\text{A}^-$ : 78.92) amu



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm} = 10.35$  (s; 1H; H-2), 7.58-7.54 (m; 1H; H-4/H-5), 7.46-7.42 (m; 1H; H-4/H-5), 4.28 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-1''), 4.05 (s; 3H; H-1'), 1.87 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=7.02$  Hz; 2H; H-2''), 1.35-1.16 (m; 12H; H-3'', H-4'', H-5'', H-6'', H-7'', H-8''), 0.83 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.02$  Hz; 3H; H-9'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 134.5$  (s; C-2), 123.5 (s; C-4/C-5), 122.2 (s; C-4/C-5), 48.7 (s; C-1''), 35.8 (s; C-1'), 31.2 (s; C-2''), 29.4 (s; C-3''), 28.8 (s; C-4''), 28.6 (s; C-5''), 28.4 (s; C-6''), 25.5 (s; C-7''), 22.1 (s; C-8''), 13.9 (s; C-9'').

#### 4.1.5. 1-Methyl-3-undecylimidazoliumbromid (DBA726)



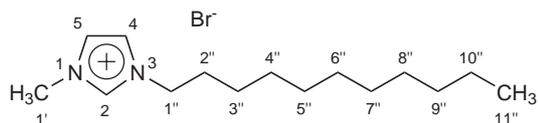
56.5 mL (59.3 g, 252 mmol, 1.01 eq) 1-Bromoundecan **132** wurden auf 60 °C erwärmt und unter Rühren tropfenweise mit 20.0 mL (20.6 g, 250 mmol) *N*-Methylimidazol **6** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei 60 °C gerührt und anschließend in demselben Volumen eisgekühlten Ethylacetats suspendiert und gerührt bis ein farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig Ethylacetat gewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 47.2 g (149 mmol, 59 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BrN}_2$

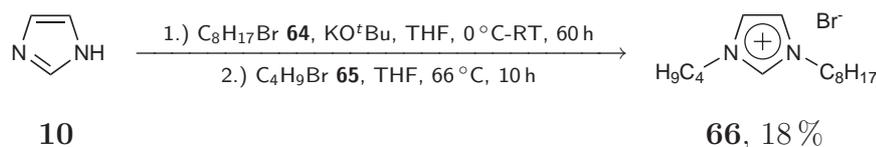
Exakte Masse: 316.15 ( $\text{K}^+$ : 237.23,  $\text{A}^-$ : 78.92) amu



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.17$  (s; 1H; H-2), 7.80-7.77 (m; 1H; H-4/H-5), 7.73-7.70 (m; 1H; H-4/H-5), 4.15 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.16$  Hz; 2H; H-1''), 3.84 (s; 3H; H-1'), 1.76 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=7.02$  Hz; 2H; H-2''), 1.27-1.17 (m; 16H; H-3'', H-4'', H-5'', H-6'', H-7'', H-8'', H-9'', H-10''), 0.84 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.02$  Hz; 3H; H-11'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.5$  (s; C-2), 123.6 (s; C-4/C-5), 122.2 (s; C-4/C-5), 48.7 (s; C-1''), 35.7 (s; C-1'), 31.3 (s; C-2''), 29.6 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 29.4 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 28.9 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 28.8 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 28.7 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 28.3 (s; C-8''), 25.4 (s; C-9''), 22.1 (s; C-10''), 13.9 (s; C-11'').

#### 4.1.6. 1-Butyl-3-octylimidazoliumbromid (DBA812)



2.00 g (29.4 mmol) Imidazol **10** und 3.30 g (29.4 mmol) Kalium-*tert.*-Butylat wurden in 30 mL Tetrahydrofuran suspendiert und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Es wurden 5.11 mL (5.67 g, 29.4 mmol, 1.00 eq) 1-Bromooctan **64** zugesetzt und die Reaktionsmischung für 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 3.17 mL (4.03 g, 29.4 mmol, 1.00 eq) 1-Brombutan **65** wurde die Reaktionsmischung für 10 h bei 50 °C gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und das Lösemittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zur Kristallisation mit Ethylacetat versetzt, wobei er sich löste. Das Lösemittel wurde daher unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand für 10 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.02 g (29.4 mmol, 18 %)

Habitus: gelbes Öl

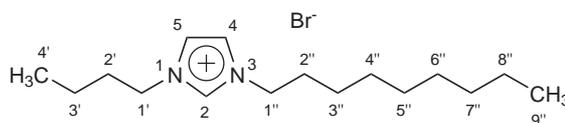
Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BrN}_2$

Exakte Masse: 316.15 ( $\text{K}^+$ : 237.23,  $\text{A}^-$ : 78.92) amu

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 237.1 (\text{K}^+), 553.1 ([\text{K}_2\text{A}]^+)$ .  
(pos., charakt.)

ESI HRMS:  $m/z/\text{amu} = 237.233 \pm 0.0015$  (berechnet: 237.2331)  
(pos.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3128 (\text{m}), 3058 (\text{s}),$   
(charakt.)  $2956 (\text{vs}), 2930 (\text{vs}), 2856 (\text{s}), 2730 (\text{w}), 1716 (\text{w}), 1562$   
 $(\text{m}), 1458 (\text{m}), 1378 (\text{w}), 1334 (\text{w}), 1166 (\text{s}), 1118 (\text{w}),$   
 $1060 (\text{w}), 950 (\text{vw}), 872 (\text{w}), 752 (\text{w}), 732 (\text{w}), 632 (\text{w}).$

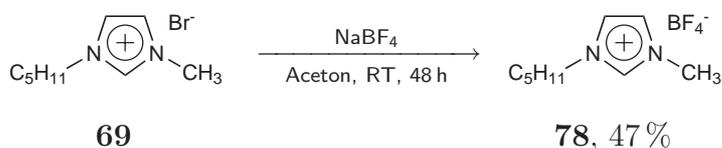


$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.38 (\text{s}; 1\text{H}; \text{H-2}), 7.85 (\text{s};$   
 $1\text{H}; \text{H-4}/\text{H-5}), 7.85 (\text{s}; 1\text{H}; \text{H-4}/\text{H-5}), 4.24\text{-}4.17 (\text{m}; 4\text{H}; \text{H-}$   
 $1', \text{H-1}''), 1.85\text{-}1.70 (\text{m}; 4\text{H}; \text{H-2}', \text{H-2}''), 1.32\text{-}1.12 (\text{m}; 12\text{H};$   
 $\text{H-3}', \text{H-3}'', \text{H-4}'', \text{H-5}'', \text{H-6}'', \text{H-7}''), 0.88 (\text{t}; {}^3J_{\text{H,H}}=7.16 \text{ Hz};$   
 $3\text{H}; \text{H-4}'/\text{H-8}''), 0.83 (\text{t}; {}^3J_{\text{H,H}}=6.87 \text{ Hz}; 3\text{H}; \text{H-4}'/\text{H-8}'').$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ : (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.0 (\text{s}; \text{C-2}), 122.4$   
 $(\text{s}; \text{C-4}, \text{C-5}), 48.8 (\text{s}; \text{C-1}'/\text{C-1}''), 48.5 (\text{s}; \text{C-1}'/\text{C-}$   
 $1''), 31.3 (\text{s}; \text{C-2}'/\text{C-2}''/\text{C-3}'/\text{C-3}''/\text{C-4}''/\text{C-5}''/\text{C-6}''/\text{C-7}''),$   
 $31.1 (\text{s}; \text{C-2}'/\text{C-2}''/\text{C-3}'/\text{C-3}''/\text{C-4}''/\text{C-5}''/\text{C-6}''/\text{C-7}''), 29.2$   
 $(\text{s}; \text{C-2}'/\text{C-2}''/\text{C-3}'/\text{C-3}''/\text{C-4}''/\text{C-5}''/\text{C-6}''/\text{C-7}''), 28.4 (\text{s};$   
 $\text{C-2}'/\text{C-2}''/\text{C-3}'/\text{C-3}''/\text{C-4}''/\text{C-5}''/\text{C-6}''/\text{C-7}''), 28.4 (\text{s}; \text{C-}$   
 $2'/\text{C-2}''/\text{C-3}'/\text{C-3}''/\text{C-4}''/\text{C-5}''/\text{C-6}''/\text{C-7}''), 25.4 (\text{s}; \text{C-}$   
 $2'/\text{C-2}''/\text{C-3}'/\text{C-3}''/\text{C-4}''/\text{C-5}''/\text{C-6}''/\text{C-7}''), 22.0 (\text{s}; \text{C-}$   
 $2'/\text{C-2}''/\text{C-3}'/\text{C-3}''/\text{C-4}''/\text{C-5}''/\text{C-6}''/\text{C-7}''), 18.7 (\text{s}; \text{C-}$   
 $2'/\text{C-2}''/\text{C-3}'/\text{C-3}''/\text{C-4}''/\text{C-5}''/\text{C-6}''/\text{C-7}''), 13.9 (\text{s}; \text{C-}$   
 $4'/\text{C-8}''), 13.2 (\text{s}; \text{C-4}'/\text{C-8}'').$

## 4.2. Synthese von Dialkylimidazoliumtetrafluoroboraten

### 4.2.1. 1-Methyl-3-pentylimidazoliumtetrafluoroborat (DBA733)



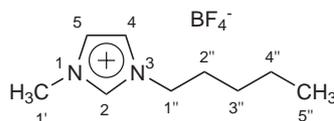
15.3 g (65.0 mmol) 1-Methyl-3-pentylimidazoliumbromid **69** und 7.92 g (72.0 mmol, 1.11 eq) Natriumtetrafluoroborat wurden in 60 mL Aceton gelöst und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Natriumbromid wurde abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei weiterer farbloser Feststoff ausfiel. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit reichlich Aktivkohle für 16 h gerührt. Die Mischung wurde über *Celite* abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Öl wurde für 2 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.39 g (31.0 mmol, 47 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel:  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{N}_2$

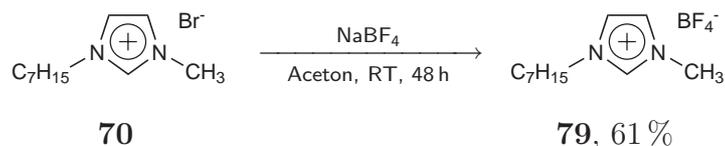
Exakte Masse: 240.14 ( $\text{K}^+$ : 153.14,  $\text{A}^-$ : 87.00) amu



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.77 (s; 1H; H-2), 7.39-7.29 (m; 2H; H-4, H-5), 4.16 (t;  $^3\text{J}_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-1''), 3.93 (s; 3H; H-1'), 1.87 (quint;  $^3\text{J}_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-2''), 1.41-1.22 (m; 4H; H-3'', H-4''), 0.89 (t;  $^3\text{J}_{\text{H,H}}=7.31$  Hz; 3H; H-5'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 136.8 (s; C-2), 124.2 (s; C-4/C-5), 122.7 (s; C-4/C-5), 50.6 (s; C-1''), 36.7 (s; C-1'), 30.1 (s; C-2''), 28.6 (s; C-3''), 22.5 (s; C-4''), 14.0 (s; C-5'').

## 4.2.2. 1-Heptyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat (DBA734)



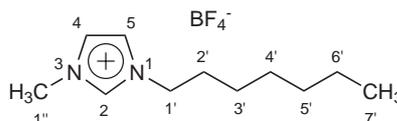
1-Heptyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **79** wurde analog zur Vorschrift für 1-Methyl-3-pentylimidazoliumtetrafluoroborat **78** (Abschnitt 4.2.1) aus 17.6 g (67.0 mmol) 1-Heptyl-3-methylimidazoliumbromid **70** und 8.12 g (74.0 mmol, 1.10 eq) Natriumtetrafluoroborat dargestellt.

Ausbeute: 12.3 g (41.0 mmol, 61 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{N}_2$

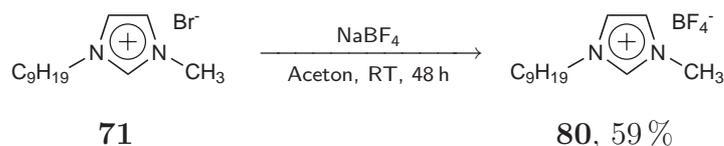
Exakte Masse: 268.17 ( $\text{K}^+$ : 181.17,  $\text{A}^-$ : 87.00) amu



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm} = 8.81$  (s; 1H; H-2), 7.39-7.29 (m; 2H; H-4, H-5), 4.16 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-1'), 3.93 (s; 3H; H-1''), 1.86 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=6.28$  Hz; 2H; H-2'), 1.37-1.21 (m; 8H; H-3', H-4', H-5', H-6'), 0.87 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.16$  Hz; 3H; H-7').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.8$  (s; C-2), 124.2 (s; C-4/C-5), 122.7 (s; C-4/C-5), 50.6 (s; C-1'), 36.7 (s; C-1''), 31.9 (s; C-2'), 30.5 (s; C-3'), 29.0 (s; C-4'), 26.6 (s; C-5'), 23.0 (s; C-6'), 14.3 (s; C-7').

## 4.2.3. 1-Methyl-3-nonylimidazoliumtetrafluoroborat (DBA735)



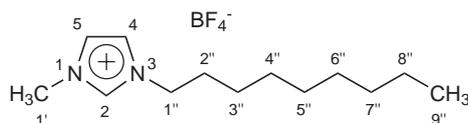
1-Methyl-3-nonylimidazoliumtetrafluoroborat **80** wurde analog zur Vorschrift für 1-Methyl-3-pentylimidazoliumtetrafluoroborat **78** (Abschnitt 4.2.1) aus 21.5 g (74.0 mmol) 1-Methyl-3-nonylimidazoliumbromid **71** und 9.01 g (82.0 mmol, 1.11 eq) Natriumtetrafluoroborat dargestellt.

Ausbeute: 14.4 g (44.0 mmol, 59 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{N}_2$

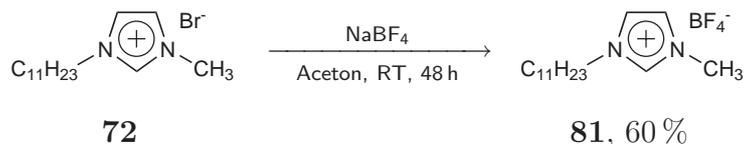
Exakte Masse: 296.21 ( $\text{K}^+$ : 209.20,  $\text{A}^-$ : 87.00) amu



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.77 (s; 1H; H-2), 7.38-7.31 (m; 2H; H-4, H-5), 4.16 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.60$  Hz; 2H; H-1''), 3.93 (s; 3H; H-1'), 1.86 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=6.87$  Hz; 2H; H-2''), 1.38-1.16 (m; 12H; H-3'', H-4'', H-5'', H-6'', H-7'', H-8''), 0.87 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=6.72$  Hz; 3H; H-9'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 136.7 (s; C-2), 124.2 (s; C-4/C-5), 122.7 (s; C-4/C-5), 50.6 (s; C-1''), 36.7 (s; C-1'), 32.3 (s; C-2''), 30.5 (s; C-3''), 29.8 (s; C-4''), 29.6 (s; C-5''), 29.4 (s; C-6''), 26.6 (s; C-7''), 23.1 (s; C-8''), 14.3 (s; C-9'').

## 4.2.4. 1-Methyl-3-undecylimidazoliumtetrafluoroborat (DBA736)



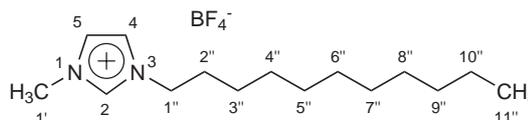
1-Methyl-3-undecylimidazoliumtetrafluoroborat **81** wurde analog zur Vorschrift für 1-Methyl-3-pentylimidazoliumtetrafluoroborat **78** (Abschnitt 4.2.1) aus 21.6 g (68.0 mmol) 1-Methyl-3-undecylimidazoliumbromid **133** und 9.01 g (82.0 mmol, 1.37 eq) Natriumtetrafluoroborat dargestellt

Ausbeute: 14.5 g (41.0 mmol, 60 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{N}_2$

Exakte Masse: 324.24 ( $\text{K}^+$ : 237.23,  $\text{A}^-$ : 87.00) amu

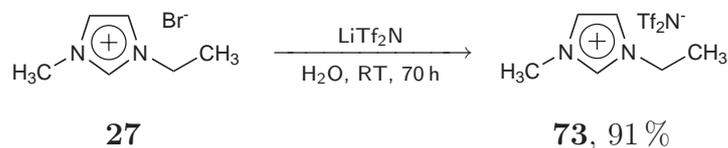


$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm} = 8.80$  (s; 1H; H-2), 7.33-7.30 (m; 1H; H-4/H-5), 7.30-7.27 (m; 1H; H-4/H-5), 4.16 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-1''), 3.94 (s; 3H; H-1''), 1.94-1.78 (m; 2H; H-2''), 1.39-1.16 (m; 16H; H-3'', H-4'', H-5'', H-6'', H-7'', H-8'', H-9'', H-10''), 0.88 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.02$  Hz; 3H; H-11'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm} = 137.0$  (s; C-2), 124.1 (s; C-4/C-5), 122.6 (s; C-4/C-5), 50.8 (s; C-1''), 36.9 (s; C-1'), 32.4 (s; C-2''), 30.6 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 30.1 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 30.0 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 29.9 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 29.8 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 29.5 (s; C-8''), 26.7 (s; C-9''), 23.2 (s; C-10''), 14.4 (s; C-11'').

### 4.3. Synthese von Dialkylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amiden

#### 4.3.1. 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)-amid (DBA808)



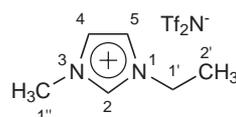
116 g (403 mmol, 1.10 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid und 70.0 g (366 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid **27** wurden für 70 h bei Raumtemperatur in 400 mL Wasser gerührt. Das Gemisch wurde mit 400 mL Ethylacetat extrahiert und die organische Phase mit mehreren Portionen von 50 mL Wasser gewaschen bis ein Halogenidtest mit Silbernitratlösung im Waschwasser negativ ausfiel. Das Lösemittel der organischen Phase wurde unter vermindertem Druck entfernt und das zurückbleibende gelbliche Öl für 2 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 130 g (332 mmol, 91 %)

Habitus: gelbliches Öl

Summenformel:  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$

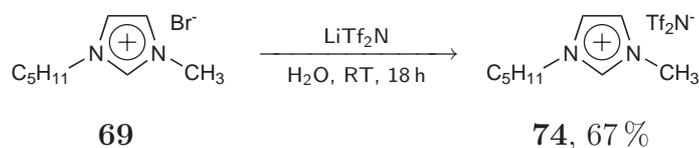
Exakte Masse: 391.01 ( $\text{K}^+$ : 111.09,  $\text{A}^-$ : 279.92) amu



$^1\text{H}$ -NMR: (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 9.08 (s; 1H; H-2), 7.72 (s; 1H; H-5), 7.64 (s; 1H; H-4), 4.18 (quart;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-1'), 3.84 (s; 3H; H-1''), 1.42 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 3H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 136.3 (s; C-2), 123.6 (s; C-4), 122.0 (s; C-5), 119.6 (quart;  $^1J_{\text{C,F}}=321$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 44.2 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''), 15.0 (s; C-2').

### 4.3.2. 1-Methyl-3-pentylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)-amid (DBA738)



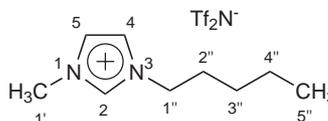
23.1 g (99.0 mmol) 1-Methyl-3-pentylimidazoliumbromid **69** wurden in 75 mL Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 23.8 g (125 mmol, 1.26 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid in 95 mL Wasser versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch trübte. Die Mischung wurde für 16 h gerührt, wobei sich eine zweite, untere Phase ausbildete. Die untere, ionische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser halogenidfrei gewaschen und bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 26.5 g (66.0 mmol, 67 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$

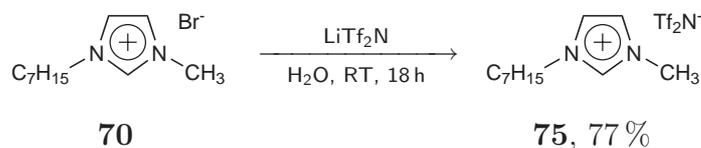
Exakte Masse: 433.06 ( $\text{K}^+$ : 153.14,  $\text{A}^-$ : 279.92) amu



$^1\text{H}$ -NMR: (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm} = 8.59$  (s; 1H; H-2), 7.36-7.29 (m; 2H; H-4, H-5), 4.15 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.60$  Hz; 2H; H-1''), 3.91 (s; 3H; H-1'), 1.86 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-2''), 1.43-1.23 (m; 4H; H-3'', H-4''), 0.89 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.16$  Hz; 3H; H-5'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.2$  (s; C-2), 124.3 (s; C-4/C-5), 122.9 (s; C-4/C-5), 120.4 (quart;  $^1J_{\text{C,F}}=321$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 50.7 (s; C-1''), 36.7 (s; C-1'), 30.1 (s; C-2''), 28.6 (s; C-3''), 22.4 (s; C-4''), 13.9 (s; C-5'').

### 4.3.3. 1-Heptyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)-amid (DBA739)



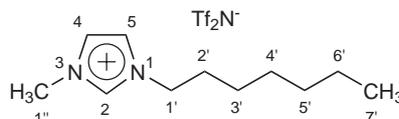
1-Heptyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **75** wurde analog zur Vorschrift für 1-Methyl-3-pentylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **74** (Abschnitt 4.3.2) aus 21.6 g (83.0 mmol) 1-Heptyl-3-methylimidazoliumbromid **70** und 27.3 g (109 mmol, 1.31 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid dargestellt.

Ausbeute: 27.5 g (64.0 mmol, 77 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$

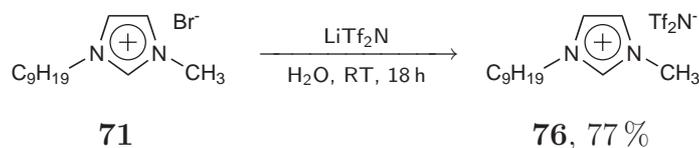
Exakte Masse: 461.09 ( $\text{K}^+$ : 181.17,  $\text{A}^-$ : 279.92) amu



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.59 (s; 1H; H-2), 7.36-7.29 (m; 2H; H-4, H-5), 4.15 (t;  $^3\text{J}_{\text{H,H}}=7.31$  Hz; 2H; H-1'), 3.91 (s; 3H; H-1''), 1.86 (quint;  $^3\text{J}_{\text{H,H}}=7.31$  Hz; 2H; H-2'), 1.37-1.23 (m; 8H; H-3', H-4', H-5', H-6'), 0.87 (t;  $^3\text{J}_{\text{H,H}}=6.87$  Hz; 3H; H-7').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 136.2 (s; C-2), 124.3 (s; C-4/C-5), 122.9 (s; C-4/C-5), 120.4 (quart;  $^1\text{J}_{\text{C,F}}=321$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 50.7 (s; C-1'), 36.7 (s; C-1''), 31.9 (s; C-2'), 30.5 (s; C-3'), 29.0 (s; C-4'), 26.5 (s; C-5'), 22.9 (s; C-6'), 14.2 (s; C-7').

#### 4.3.4. 1-Methyl-3-nonylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)-amid (DBA740)



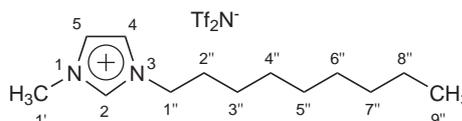
1-Methyl-3-nonylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **76** wurde analog zur Vorschrift für 1-Methyl-3-pentylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **74** (Abschnitt 4.3.2) aus 24.8 g (86.0 mmol) 1-Methyl-3-nonylimidazoliumbromid **71** aus 28.3 g (108 mmol, 1.26 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid dargestellt.

Ausbeute: 30.2 g (66.0 mmol, 77 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$

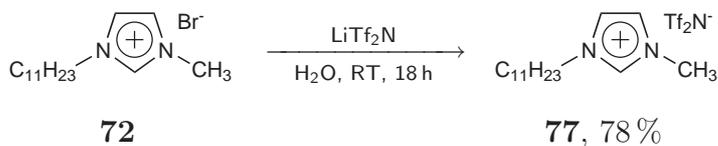
Exakte Masse: 489.12 ( $\text{K}^+$ : 209.20,  $\text{A}^-$ : 279.92) amu



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm} = 8.61$  (s; 1H; H-2), 7.33-7.29 (m; 2H; H-4, H-5), 4.15 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-1''), 3.92 (s; 3H; H-1'), 1.86 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=7.16$  Hz; 2H; H-2''), 1.39-1.22 (m; 12H; H-3'', H-4'', H-5'', H-6'', H-7'', H-8''), 0.87 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=6.84$  Hz; 3H; H-9'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.3$  (s; C-2), 124.3 (s; C-4/C-5), 122.9 (s; C-4/C-5), 120.4 (quart;  $^1J_{\text{C,F}}=321$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 50.8 (s; C-1'), 36.9 (s; C-1''), 32.3 (s; C-2''), 30.5 (s; C-3''), 29.8 (s; C-4''), 29.6 (s; C-5''), 29.4 (s; C-6''), 26.6 (s; C-7''), 23.2 (s; C-8''), 14.4 (s; C-9'').

#### 4.3.5. 1-Methyl-3-undecylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)-amid (DBA741)



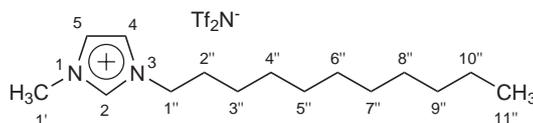
1-Methyl-3-undecylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **77** wurde analog zur Vorschrift für 1-Methyl-3-pentylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **74** (Abschnitt 4.3.2) aus 24.7 g (79.0 mmol) 1-Methyl-3-undecylimidazoliumbromid **72** und 25.9 g (99.0 mmol, 1.25 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid dargestellt.

Ausbeute: 30.0 g (62.0 mmol, 78 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel:  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$

Exakte Masse: 517.15 ( $\text{K}^+$ : 237.23,  $\text{A}^-$ : 279.92) amu



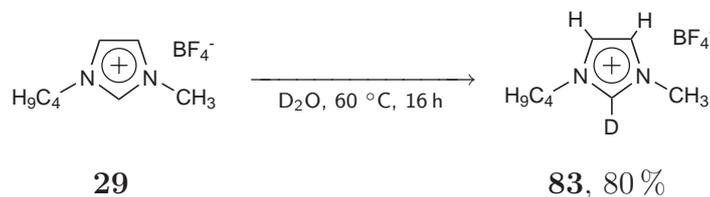
$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 8.80 (s; 1H; H-2), 7.33-7.30 (m; 1H; H-4/H-5), 7.30-7.27 (m; 1H; H-4/H-5), 4.16 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-1''), 3.94 (s; 3H; H-1'), 1.94-1.78 (s; 2H; H-2''), 1.39-1.16 (m; 16H; H-3'', H-4'', H-5'', H-6'', H-7'', H-8'', H-9'', H-10''), 0.88 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.02$  Hz; 3H; H-11'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 136.4 (s; C-2), 124.2 (s; C-4/C-5), 122.9 (s; C-4/C-5), 120.4 (quart;  $^1J_{\text{C,F}}=321$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 50.9 (s; C-1''), 36.9 (s; C-1'), 32.4 (s; C-2''), 30.6 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 30.1 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 30.0 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 29.9 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 29.9 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 29.9 (s; C-3''/C-4''/C-5''/C-6''/C-7''), 29.4 (s; C-8''), 26.6 (s; C-9''), 23.2 (s; C-10''), 14.4 (s; C-11'').

## 5. Synthese deuterierter ionischer Flüssigkeiten

### 5.1. H/D-Austausch am Imidazoliumring

#### 5.1.1. 1-Butyl-3-methyl[2-<sup>2</sup>H]imidazoliumtetrafluoroborat (DBA233)



1.00 g (4.42 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **29** aus dem Bestand des Arbeitskreises wurden in 2.72 mL (3.00 g, 150 mmol, 33.9 eq) Deuteriumoxid gelöst und für 16 h bei 60 °C gerührt. Die Mischung wurde zweimal mit je 3 mL Dichlormethan extrahiert, das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand für 2 h bei 60 °C im Ölpumenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.80 g (3.52 mmol, 80 %)

Habitus: farbloses Öl

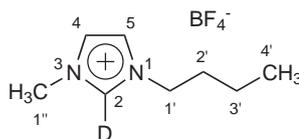
Summenformel:  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{DBF}_4\text{N}_2$

Exakte Masse: 227.13 ( $\text{K}^+$ : 140.13,  $\text{A}^-$ : 87.00) amu

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 140.1$  ( $\text{K}^+$ ).

(pos., charakt.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3172$  (m), 3150 (m), 3118 (w), 2964 (m), 2938 (m), 2878 (m), 2356 (w), 1642 (w), 1570 (m), 1552 (m), 1466 (m), 1430 (w), 1374 (w), 1340 (w), 1286 (w), 1250 (w), 1204 (w), 1062 (br;vs), 1036 (vs), 900 (w), 778 (w), 722 (w).

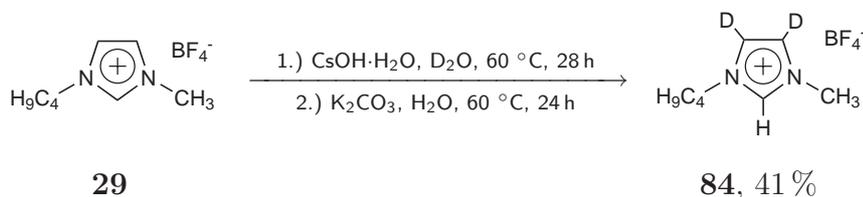


$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 7.73$  (s; 1H; H-4/H-5), 7.67 (s; 1H; H-4/H-5), 4.15 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.02$  Hz; 2H; H-1'), 3.83 (s; 3H; H-1''), 1.75 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=7.60$  Hz; 2H; H-2'), 1.25 (sext;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-3'), 0.89 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 3H; H-4').

$^2\text{H-NMR}$ : (46 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.06$  (s; 1D; D-2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.2$  (m;  $^1J_{\text{C,D}}=34$  Hz; C-2), 123.5 (s; C-4/C-5), 122.2 (s; C-4/C-5), 48.5 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''), 31.3 (s; C-2'), 18.7 (s; C-3'), 13.0 (s; C-4').

### 5.1.2. 1-Butyl-3-methyl[4,5- $^2\text{H}_2$ ]imidazoliumtetrafluoroborat (DBA302)



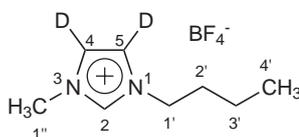
1.00 g (4.42 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **29** aus dem Bestand des Arbeitskreises wurden in 2.73 mL (3.00 g, 150 mmol, 33.9 eq) Deuteriumoxid gelöst und mit 0.12 g (0.71 mmol 0.16 eq) Cäsiumhydroxidmonohydrat versetzt. Die Mischung wurde für 28 h bei 60 °C gerührt. Nach Erkalten wurde zweimal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 3 mL Wasser gewaschen. Das Lösemittel der organischen Phase wurde unter vermindertem Druck entfernt, wonach 0.72 g eines klaren Öl erhalten wurden welches in 5 mL Wasser nach 24 h bei 60 °C keinen Austausch von Deuterium zu Protium aufwies. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die IL in 5 mL Wasser mit 12.2 mg (0.09 mmol) Kaliumcarbonat für 24 h bei 60 °C gerührt. Die wässrige Phase wurde viermal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wenig Wasser gewaschen, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.41 g (1.80 mmol, 41 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel:  $C_8H_{13}D_2BF_4N_2$   
 Exakte Masse: 228.14 ( $K^+$ : 141.14,  $A^-$ : 87.00) amu  
 API-ES MS:  $m/z$ /amu = 141.1 ( $K^+$ ), 369.1 ( $[K_2A]^+$ ).  
 (pos., charakt.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/cm^{-1}$  = 3162 (m), 3096 (w),  
 (charakt.) 2964 (m), 2938 (m), 2878 (w), 2382 (w), 2344 (w), 1568  
 (m), 1470 (w), 1460 (w), 1386 (w), 1374 (w), 1328 (w),  
 1286 (w), 1220 (w), 1208 (m), 1058 (br;vs), 1042 (s), 898  
 (vw), 850 (vw).

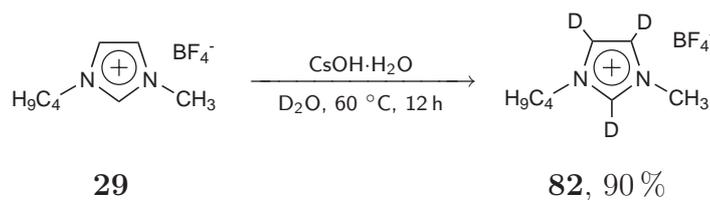


$^1H$ -NMR: (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/ppm$  = 9.03 (s; 1H; H-2), 4.15 (t;  
 $^3J_{H,H}=7.16$  Hz; 2H; H-1'), 3.83 (s; 3H; H-1''), 1.76 (quint;  
 $^3J_{H,H}=7.45$  Hz; 2H; H-2'), 1.25 (sext;  $^3J_{H,H}=7.45$  Hz; 2H;  
 H-3'), 0.89 (t;  $^3J_{H,H}=7.45$  Hz; 3H; H-4').

$^2H$ -NMR: (77 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/ppm$  = 7.76 (s; 1D; D-4/5). 7.71  
 (s; 1D; D-4/5).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/ppm$  = 136.4 (s; C-2), 123.3 (m;  
 $^1J_{C,D}=30$  Hz; C-4/C-5), 121.9 (m;  $^1J_{C,D}=31$  Hz; C-4/C-  
 5), 48.5 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''), 31.4 (s; C-2'), 18.8 (s;  
 C-3'), 13.0 (s; C-4').

### 5.1.3. 1-Butyl-3-methyl[2,4,5- $^2H_3$ ]imidazoliumtetrafluoroborat (DBA750)



1.00 g (4.42 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **29** aus dem Bestand des Arbeitskreises wurden in 3.00 mL (3.30 g, 165 mmol, 37.3 eq) Deuteriumoxid gelöst, mit 0.12 g (0.71 mmol, 0.16 eq) Cäsiumhydroxidmonohydrat versetzt und für 12 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurde mit 48%iger Tetrafluorborsäurelösung leicht angesäuert und zweimal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert. Das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.92 g (3.99 mmol, 90 %)

Habitus: farbloses Öl

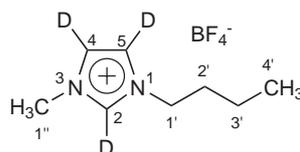
Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>D<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

Exakte Masse: 229.15 (K<sup>+</sup>: 142.15, A<sup>-</sup>: 87.00) amu

API-ES MS: m/z/amu = 142.1 (K<sup>+</sup>).

(pos., charakt.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3156 (w), 2964 (m),  
(charakt.) 2940 (m), 2878 (w), 2352 (m), 1546 (m), 1518 (w), 1468  
(m), 1428 (w), 1384 (w), 1362 (w), 1328 (w), 1286 (w),  
1060 (br;vs), 864 (w), 802 (vw), 764 (vw), 738 (vw).

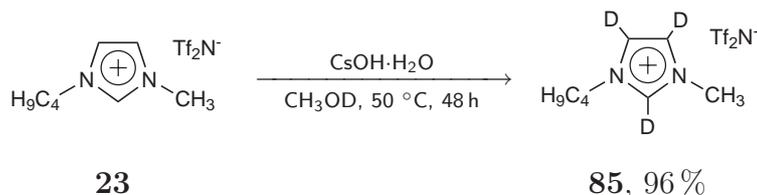


<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm}$  = 4.15 (t; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.31 Hz; 2H; H-1'), 3.83 (s; 3H; H-1''), 1.76 (quint; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.45 Hz; 2H; H-2'), 1.25 (sext; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.45 Hz; 2H; H-3'), 0.89 (t; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.45 Hz; 3H; H-4').

<sup>2</sup>H-NMR: (46 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm}$  = 9.05 (s; 1D; D-2). 7.73 (s; 2D; D-4, D-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.2$  (m;  $^1\text{J}_{\text{C,D}}=34$  Hz; C-2), 123.3 (m;  $^1\text{J}_{\text{C,D}}=31$  Hz; C-4/C-5), 121.9 (m;  $^1\text{J}_{\text{C,D}}=31$  Hz; C-4/C-5), 48.5 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''), 31.4 (s; C-2'), 18.8 (s; C-3'), 13.3 (s; C-4').

#### 5.1.4. 1-Butyl-3-methyl[2,4,5- $^2\text{H}_3$ ]imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid (DBA771)



119 mg (0.71 mmol) Cäsiumhydroxidmonohydrat wurden in 6.00 mL (4.86 g, 147 mmol, 61.8 eq) Methanol-*d* gelöst und 1.00 g (2.38 mmol, 0.30 eq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **23** aus dem Bestand des Arbeitskreises zugesetzt. Die Mischung wurde für 48 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurde mit Bis(trifluormethansulfon)amid angesäuert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zwischen 5 mL Dichlormethan und 3 mL  $\text{D}_2\text{O}$  ausgeschüttelt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige mit weiteren 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.96 g (2.28 mmol, 96 %)

Habitus: gelbliches Öl

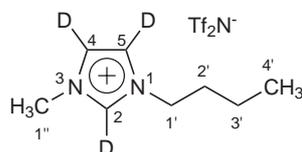
Summenformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{D}_3\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$

Exakte Masse: 422.06 ( $\text{K}^+$ : 142.15,  $\text{A}^-$ : 279.92) amu

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 141.1$  ( $\text{K}^+$ ).

(pos., charakt.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3156$  (w), 2968 (w),  
 (charakt.) 2940 (w), 2880 (w), 2342 (w), 1546 (m), 1464 (w), 1428  
 (w), 1352 (vs), 1332 (s), 1228 (s), 1194 (br;vs), 1140 (s),  
 1058 (s), 864 (w), 790 (w), 762 (vw), 740 (w), 654 (w),  
 618 (s).

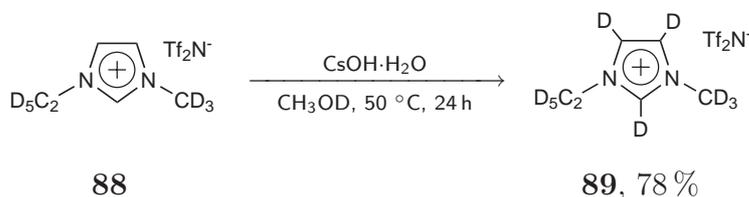


$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 4.15$  (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.12$  Hz;  
 2H; H-1'), 3.84 (s; 3H; H-1''), 1.77 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=7.31$  Hz;  
 2H; H-2'), 1.27 (sext;  $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 2H; H-3'), 0.89 (t;  
 $^3J_{\text{H,H}}=7.45$  Hz; 3H; H-4').

$^2\text{H-NMR}$ : (77 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.09$  (s; 1D; D-2). 7.73 (s;  
 1D; D-4/5), 7.70 (s; 1D; D-4/5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.2$  (m;  $^1J_{\text{C,D}}=34$  Hz;  
 C-2), 123.3 (m;  $^1J_{\text{C,D}}=34$  Hz; C-4/C-5), 121.9 (m;  
 $^1J_{\text{C,D}}=31$  Hz; C-4/C-5), 119.5 (quart;  $^1J_{\text{C,F}}=322$  Hz;  
 $\text{CF}_3$ ), 48.5 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''), 31.4 (s; C-2'), 18.8  
 (s; C-3'), 13.2 (s; C-4').

### 5.1.5. 1-Ethyl-3-methyl[2,4,5,1',1'',2',2',2'',1''',1''''- $^2\text{H}_{11}$ ]imidazoliumbis(tri- fluormethansulfon)amid (DBA224)



0.97 g (2.43 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis-(trifluormethylsulfon)amid- $d_8$   
**88** wurden in 6.00 mL (4.86 g, 147 mmol, 60.5 eq) Methanol- $d$  gelöst, mit 119 mg  
 (0.71 mmol, 0.29 eq) Cäsiumhydroxidmonohydrat versetzt und für 24 h bei 50 °C  
 gerührt. Die Mischung wurde mit Bis(trifluormethansulfon)amid angesäuert und

das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zwischen 5 mL Dichlormethan und 3 mL D<sub>2</sub>O ausgeschüttelt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit 5 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 3 mL D<sub>2</sub>O gewaschen und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde für 2 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.76 g (1.89 mmol, 78 %)

Habitus: farbloses Öl

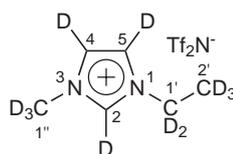
Summenformel: C<sub>8</sub>D<sub>11</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

Exakte Masse: 402.08 (K<sup>+</sup>: 122.16, A<sup>-</sup>: 279.92) amu

API-ES MS: m/z/amu = 122.1 (K<sup>+</sup>).

(pos., charakt.)

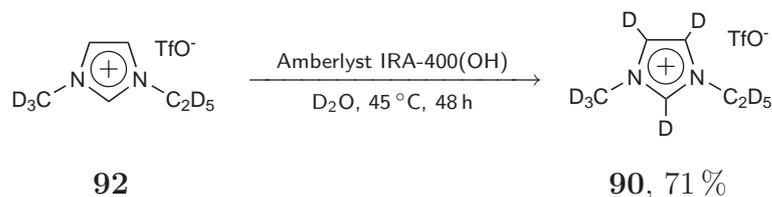
FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3154 (vw), 3086 (vw),  
(charakt.) 2390 (w), 2346 (w), 2244 (vw), 2134 (vw), 2084 (vw),  
1934 (vw), 1846 (vw), 1800 (vw), 1532 (m), 1508 (w),  
1354 (vs), 1340 (s), 1228 (s), 1194 (br;vs), 1142 (s), 1118  
(m), 1058 (s), 920 (vw), 862 (w), 790 (w), 762 (vw), 740  
(w), 654 (m), 618 (s).



<sup>2</sup>H-NMR: (46 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm}$  = 9.07 (s; 1D; D-2), 7.74 (s;  
1D; D-4/5), 7.68 (s; 1D; D-4/5), 4.12 (s; 2D; D-1'), 3.79  
(s; 3D; D-1''), 1.35 (s; 3D; D-2').

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm}$  = 136.2 (m; C-2), 123.6 (m;  
<sup>1</sup>J<sub>C,D</sub>=15 Hz; C-4/C-5), 121.7 (m; <sup>1</sup>J<sub>C,D</sub>=15 Hz; C-4/C-5),  
119.5 (quart; <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub>=322 Hz; CF<sub>3</sub>), 43.4 (m; C-1''), 34.9 (m;  
C-1'), 14.0 (m; C-2').

### 5.1.6. 1-Ethyl-3-methyl[2,4,5,1',1',2',2',2',1'',1'',1''-<sup>2</sup>H<sub>11</sub>]imidazoliumtrifluoromethansulfonat (DBA281)



4.00 g (14.9 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat-*d*<sub>8</sub> **92** wurden in 25 mL (27.5 g, 1.38 mol, 92.6 eq) D<sub>2</sub>O gelöst und mit 2 g Amberlyst IRA-400(OH) (Regeneriert mit konz. Natronlauge, gewaschen mit Wasser und Methanol) versetzt. Die Mischung wurde für 48 h bei 45 °C und für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösemittel unter verminderem Druck eingeeengt. Nach Neutralisation mit Trifluormethansulfonsäure wurde das restliche Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde für 2 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden weitere 10 mL D<sub>2</sub>O zugesetzt und bei 60 °C für 3 d gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand für 2 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.88 g (10.6 mmol, 71 %)

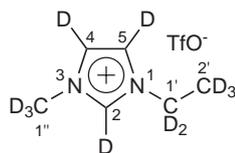
Habitus: gelbliches Öl

Summenformel: C<sub>7</sub>D<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S

Exakte Masse: 271.11 (K<sup>+</sup>: 122.16, A<sup>-</sup>: 148.95) amu

API-ES MS: *m/z*/amu = 122.1 (K<sup>+</sup>), 121.1 ([[C<sub>2</sub>mim]-*d*<sub>2</sub>]<sup>+</sup>)  
(pos., charakt.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3146 (w), 3070 (w),  
(charakt.) 2370 (vw), 2324 (w), 2242 (vw), 2082 (vw), 1642 (vw),  
1558 (m), 1264 (vs), 1226 (s), 1160 (s), 1114 (w), 1054  
(w), 1032 (s), 848 (vw), 756 (w), 640 (s).

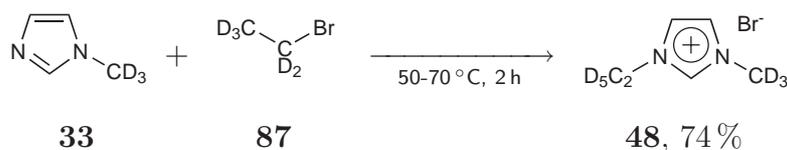


$^2\text{H}$ -NMR: (77 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm = 9.11 (s; 1D; D-2), 7.78 (s; 1D; D-4/5), 7.69 (s; 1D; D-4/5), 4.13 (s; 2D; D-1'), 3.79 (s; 3D; D-1''), 1.32 (s; 3D; D-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ /ppm = 137.8 (m; C-2), 124.9 (m; C-4/C-5), 121.7 (m; C-4/C-5), 121.8 (quart;  $^1J_{\text{C,F}}=319$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 45.4 (m; C-1''), 35.9 (m; C-1'), 14.4 (m; C-2').

## 5.2. Synthese seitenkettendeuterierter ionischer Flüssigkeiten

### 5.2.1. 1-Ethyl-3-methyl[1',1',2',2',2',1'',1'',1''- $^2\text{H}_8$ ]imidazoliumbromid (DBA222)



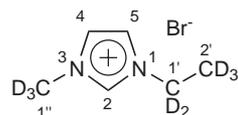
2.82 mL (4.29 g, 37.6 mmol, 1.10 eq) Ethylbromid- $d_5$  **87** wurden über 5 min tropfenweise mit 2.91 g (34.2 mmol) Methylimidazol- $d_3$  **33** versetzt, das Gemisch für 15 min auf 50 °C erhitzt, wobei Trübung auftrat und anschließend für 110 min auf 70 °C erhitzt, wobei die Trübung verschwand. Die Mischung verfestigte sich nach Erkalten auf Raumtemperatur. Der Feststoff wurde zerkleinert, mit Ethylacetat (-35 °C) versetzt und auf einem Kochsalz-Eisbad (ca. -10 °C) für 1 h gerührt, wobei farbloser Feststoff aus der gelben Lösung ausfiel. Die Mischung wurde auf -35 °C gekühlt und kalt abfiltriert. Der Feststoff wurde nochmals in kaltem Ethylacetat suspendiert und kalt abfiltriert. Der erhaltene, farblose Feststoff wurde bei Raumtemperatur im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.02 g (25.2 mmol, 74 %)

Habitus: farbloser Feststoff

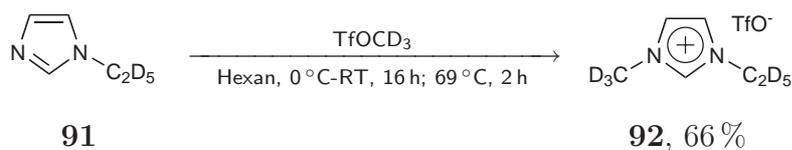
Summenformel:  $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_8\text{BrN}_2$

Exakte Masse:	198.06 (K <sup>+</sup> : 119.14, A <sup>-</sup> : 78.92) amu
API-ES MS:	m/z/amu = 119.1 (K <sup>+</sup> ).
(pos., charakt.)	
FT-IR:	(CsI) $\nu/\text{cm}^{-1}$ = 3054 (w), 2988 (w), 2306 (vw), 1266 (s),
(charakt.)	896 (vw), 740 (vs), 706 (m).



<sup>1</sup> H-NMR:	(300 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) $\delta/\text{ppm}$ = 9.23 (m; 1H; H-2), 7.81 (m; 1H; H-5), 7.72 (m; 1H; H-4).
<sup>2</sup> H-NMR:	(46 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) $\delta/\text{ppm}$ = 4.13 (s; 2D; D-1'), 3.79 (s; 3D; D-1''), 1.34 (s; 3D; D-2').
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR:	(75 MHz, DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) $\delta/\text{ppm}$ = 136.2 (s; C-2), 123.5 (s; C-4), 121.9 (s; C-5). C-1', C-2' und C-1'' waren aufgrund ihrer hohen Multiplizität im Spektrum nicht erkennbar.

### 5.2.2. 1-Ethyl-3-methyl[1',1',2',2',2',1'',1'',1''-<sup>2</sup>H<sub>3</sub>]imidazoliumtrifluormethansulfonat (DBA280)



4.43 g (43.8 mmol, 1.00 eq) 1-Ethylimidazol-*d*<sub>5</sub> **91** wurden unter Argon in 50 mL trockenem Hexan gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Über 30 min wurden 4.96 mL (7.32 g, 43.8 mmol) Trifluormethansulfonsäuremethylester-*d*<sub>3</sub> zugetropft, wobei sich eine zweite Phase ausbildete. Es wurde für eine weitere Stunde gerührt und das Gemisch dann auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und für 18 h gerührt, wobei sich die untere Phase langsam gelb-braun verfärbte. Die Mischung wurde für 2 h refluxiert. Die Phasen der erkalteten Mischung wurden getrennt und die untere, braune Phase in 15 mL Wasser gelöst und einmal mit 10 mL sowie

zweimal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen, wobei ein Großteil der dunklen Färbung in die organische Phase übergang. Die leicht gelbliche wässrige Phase wurde mit 2 g (Polystyrylmethyl)trimethylammoniumhydrogencarbonat versetzt und für 3 d geschwenkt. Die Suspension wurde filtriert, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand für 3 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.79 g (29.1 mmol, 66 %)

Habitus: gelbliches Öl

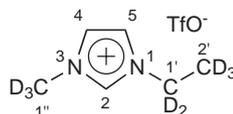
Summenformel: C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>D<sub>8</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S

Exakte Masse: 268.09 (K<sup>+</sup>: 119.14, A<sup>-</sup>: 148.95) amu

API-ES MS: m/z/amu = 119.1 (K<sup>+</sup>).

(pos., charakt.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3148 (m), 3106 (m),  
(charakt.) 2848 (w), 2368 (w), 2242 (w), 2138 (w), 2082 (w), 1566  
(m), 1372 (w), 1262 (br;vs), 1226 (s), 1156 (s), 1054 (w),  
1030 (vs), 918 (vw), 838 (w), 798 (vw), 756 (w), 638 (vs),  
614 (s).



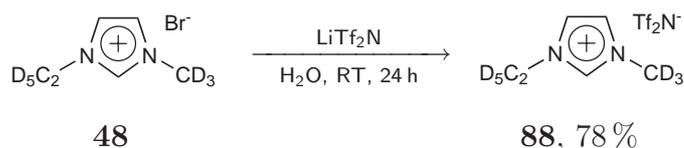
<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm}$  = 9.07 (s; 1H; H-2), 7.74 (s;  
1H; H-4/H-5), 7.66 (s; 1H; H-4/H-5).

<sup>2</sup>H-NMR: (46 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm}$  = 4.13 (s; 2D; D-1'), 3.79 (s;  
3D; D-1''), 1.34 (s; 3D; D-2').

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm}$  = 136.2 (s; C-2), 123.5 (s; C-  
4/C-5), 121.9 (s; C-4/C-5), 43.3 (m; C-1''), 35.0 (m; C-1'),  
13.9 (m; C-2').

Literatur: M. Schmidt, N. Ignatyev, U. Heider, P. Sartori, A. Kucheryna, „Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkansulfonsäureestern und deren Salzen“, Patent, **2003**, WO03053918A2.

### 5.2.3. 1-Ethyl-3-methyl[1',1',2',2',2',1'',1'',1''-<sup>2</sup>H<sub>8</sub>]imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid (DBA223)



5.02 g (25.2 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat-*d*<sub>8</sub> **48** und 7.96 g (27.7 mmol, 1.10 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid wurden in 10 mL Wasser gelöst und für 24 h gerührt. Das Gemisch wurde mit 20 mL Ethylacetat versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 10 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit weiteren 10 mL Ethylacetat und 20 mL Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt und das Lösemittel der organischen Phase unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde für 2 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet und nochmals zwischen 30 mL Ethylacetat und 10 mL Wasser ausgeschüttelt. Das Lösemittel der organischen Phase wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand für 2 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.90 g (19.8 mmol, 78 %)

Habitus: gelbliches Öl

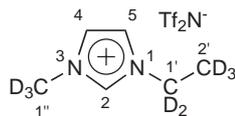
Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>D<sub>8</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

Exakte Masse: 399.06 (K<sup>+</sup>: 119.14, A<sup>-</sup>: 279.92) amu

API-ES MS: m/z/amu = 119.1 (K<sup>+</sup>).

(pos., charakt.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3154 (m), 3110 (w),  
 (charakt.) 2244 (vw), 2134 (vw), 2084 (vw), 1566 (m), 1352 (vs),  
 1334 (s), 1198 (br;vs), 1140 (s), 1060 (s), 918 (vw), 836  
 (w), 794 (w), 760 (w), 742 (m), 656 (m), 614 (s).

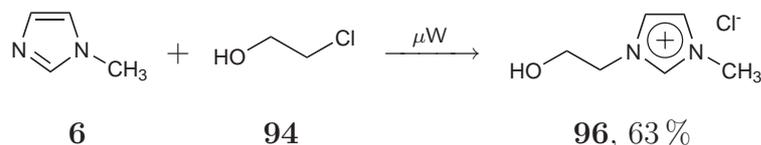


- $^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.11\text{-}9.01$  (m; 1H; H-2),  
 7.78-7.68 (m; 1H; H-4/H-5), 7.68-7.57 (m; 1H; H-4/H-5).
- $^2\text{H-NMR}$ : (77 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 4.13$  (s; 2D; D-1'), 3.79 (s;  
 3D; D-1''), 1.34 (s; 3D; D-2').
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ : (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.3$  (s; C-2), 123.6 (s;  
 C-4/C-5), 122.0 (s; C-4/C-5), 119.6 (quart;  $^1J_{\text{C,F}}=322$  Hz;  
 $\text{CF}_3$ ), 43.5 (m; C-1''), 35.0 (m; C-1'), 14.1 (m; C-2').

## 6. Synthese hydroxyfunktionalisierter Imidazoliumsalze

### 6.1. Synthese hydroxyfunktionalisierter Halogenidsalze

#### 6.1.1. 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumchlorid (DBA710)



In einem Erlenmeyerkolben (NS29-Schliff) wurden zu 10.3 g (10.0 mL, 125 mmol) *N*-Methylimidazol **6** 2.01 g (8.40 mL, 125 mmol, 1.00 eq) 2-Chlorethanol **94** gegeben und ein Rückflusskühler aufgesetzt. Das Gemisch wurde für 2 h durch Mikrowellenbestrahlung ( $p_{\text{max}}=200\text{ W}$ ) auf  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt, wonach ein brauner Feststoff erhalten wurde, welcher mit Ethylacetat versetzt wurde. Die Mischung wurde für 16 h bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel, welcher abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 12.8 g (79.0 mmol, 63 %)

Habitus: farblose Kristalle

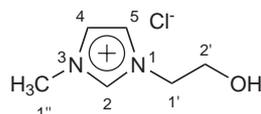
Summenformel:  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$

Exakte Masse: 162.06 ( $\text{K}^+$ : 127.09,  $\text{A}^-$ : 34.97) amu

Schmelzpunkt:  $76\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Literatur:  $86\text{-}88\text{ }^{\circ}\text{C}$  [207])

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 127.1$  ( $\text{K}^+$ ).

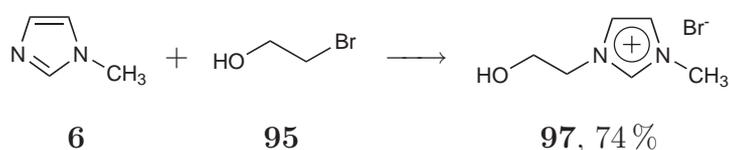
(pos., charakt.)



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.26$  (s; 1H; H-2), 7.79-7.75 (m; 1H; H-5), 7.74-7.71 (m; 1H; H-4), 5.45 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.26$  Hz; 1H; OH), 4.23 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.41$  Hz; 2H; H-1'), 3.86 (s; 3H; H-1''), 3.69 (quart;  $^3J_{\text{H,H}}=4.97$  Hz; 2H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ : (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.9$  (s; C-2), 123.2 (s; C-4), 122.6 (s; C-5), 59.3 (s; C-2'), 51.5 (s; C-1'), 35.6 (s; C-1'').

### 6.1.2. 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid (DBA714)



39.2 g (22.3 mL, 314 mmol, 1.00 eq) 2-Bromethanol **95** wurden auf einem Wasserbad bei 30 °C tropfenweise mit 25.8 g (25.0 mL, 314 mmol) *N*-Methylimidazol **6** versetzt. Die Mischung wurde auf 70 °C erhitzt, wobei eine stark exotherme Reaktion einsetzte. Die Mischung wurde für 30 min gerührt und der nach Erkalten entstandene Feststoff mit Ethylacetat gewaschen. Der Feststoff wurde in Methanol gelöst und in Ethylacetat (0 °C) gegossen, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel, der abfiltriert und im Membranpumpenvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 48.3 g (232 mmol, 74 %)

Habitus: farbloser Feststoff

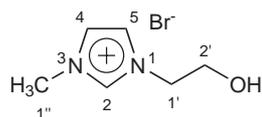
Summenformel:  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}$

Exakte Masse: 206.01 ( $\text{K}^+$ : 127.09,  $\text{A}^-$ : 78.92) amu

Schmelzpunkt: 86 °C (Literatur: 81-85 °C [100])

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 127.1$  ( $\text{K}^+$ ).

(pos., charakt.)



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.13$  (s; 1H; H-2), 7.75-7.72 (m; 1H; H-5), 7.72-7.69 (m; 1H; H-4), 5.15 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=4.97$  Hz; 1H; OH), 4.21 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.41$  Hz; 2H; H-1'), 3.86 (s; 3H; H-1''), 3.70 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=4.97$  Hz; 2H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.8$  (s; C-2), 123.3 (s; C-4), 122.6 (s; C-5), 59.3 (s; C-2'), 51.6 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1'').

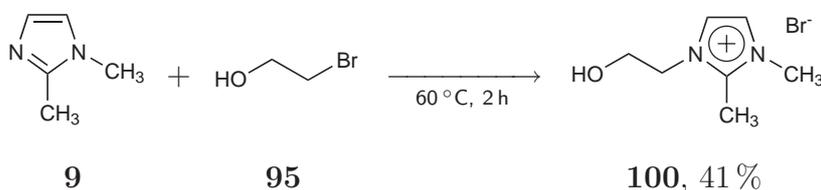
#### Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}$
Molmasse	$207.08 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 7.3506(8) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.1489(4) \text{ \AA}$ , $\beta = 108.917(3)^\circ$ $c = 8.5174(8) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$423.40(7) \text{ \AA}^3$
Z	2
Errechnete Dichte	$1.624 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$4.793 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	208
Kristallabmessungen	0.3 x 0.2 x 0.1 mm
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	2.53 bis $28.69^\circ$
Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 9$ , $-9 \leq k \leq 8$ , $-11 \leq l \leq 11$
gesammelte Reflexe / unabhängige	1731 / 1731 [R(int) = 0.0000]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1494
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	1731 / 1 / 119
Goodness-of-fit für $F^2$	1.052
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.1021

R-Indices

R1 = 0.0530, wR2 = 0.1062

Restelektronendichte

1.281 und -1.121 e Å<sup>-3</sup>**6.1.3. 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3-dimethylimidazoliumbromid (DBA287)**

7.69 g (80.0 mmol) 1,2-Dimethylimidazol **9** wurden auf 60 °C erhitzt und tropfenweise mit 5.68 mL (10.0 g, 80.0 mmol, 1.00 eq) 2-Bromethanol **95** versetzt, wobei eine verzögerte, stark exotherme Reaktion auftrat und sich die Reaktionsmischung dunkel färbte. Es wurde für weitere 90 min gerührt und der nach Erkalten erhaltene braune Feststoff mit 20 mL Ethylacetat gewaschen. Der Feststoff wurde aus 10 mL Methanol unter Zusatz von 50 mL Ethylacetat auskristallisiert und mehrfach mit Ethylacetat gewaschen. Der Feststoff wurde aus Acetonitril umkristallisiert und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

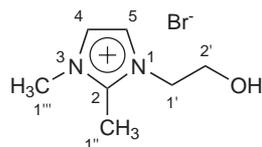
Ausbeute: 7.28 g (32.7 mmol, 41 %)

Habitus: gelbliche Nadeln

Summenformel: C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>OExakte Masse: 220.02 (K<sup>+</sup>: 141.10, A<sup>-</sup>: 78.92) amuElementar-  
analyse: C: 38.25 %, H: 6.11 %, N: 12.70 % (berechnet C: 38.03 %, H: 5.93 %, N: 12.67 %)

Schmelzpunkt: 86 °C

API-ES MS: m/z/amu = 141.1 (K<sup>+</sup>).  
(pos., charakt.)FT-IR: (CsI) ν/cm<sup>-1</sup> = 3396 (br;vs), 3134 (m), 2952 (m), 2882 (m), 2348 (w), 1716 (m), 1704 (s), 1608 (s), 1590 (s), 1540 (vs), 1458 (s), 1418 (s), 1374 (m), 1282 (m), 1246 (m), 1166 (m), 1120 (m), 1068 (s), 944 (m), 872 (m), 756 (s), 668 (s).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 7.64$  (s; 1H; H-4), 7.63 (s; 1H; H-5), 5.06 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.12$  Hz; 1H; OH), 4.19 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.12$  Hz; 2H; H-1'), 3.77 (s; 3H; H-1'''), 3.67 (quart;  $^3J_{\text{H,H}}=5.12$  Hz; 2H; H-2'), 2.59 (s; 3H; H-1'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 144.8$  (s; C-2), 122.1 (s; C-4), 122.2 (s; C-5), 59.6 (s; C-2'), 50.2 (s; C-1'), 34.7 (s; C-1'''), 9.6 (s; C-1'').

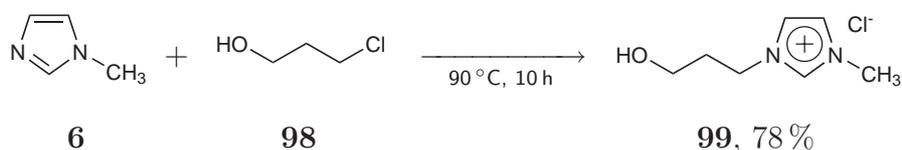
Literatur: X. He, T. H. Chan, „New non-volatile and odorless organosulfur compounds anchored on ionic liquids. Recyclable reagents for swern oxidation“, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3389–3394.

#### Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}$
Molmasse	$221.10 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	orthorhombisch, $\text{Pna}2_1$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 11.9285(3) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.0133(3) \text{ \AA}$ , $\beta = 90^\circ$ $c = 7.0219(2) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$922.48(4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Errechnete Dichte	$1.592 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$4.406 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	448
Kristallabmessungen	$0.2 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}$
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	2.52 bis $29.97^\circ$
Index-Bereich	$-16 \leq h \leq 16$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-9 \leq l \leq 9$

gesammelte Reflexe / unabhängige	10030 / 2683 [R(int) = 0.0353]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2500
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	2683 / 1 / 130
Goodness-of-fit für $F^2$	1.141
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0227, wR2 = 0.0536
R-Indices	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0545
Restelektronendichte	1.058 und -0.586 e Å <sup>-3</sup>

#### 6.1.4. 1-(3-Hydroxypropyl)-3-methylimidazoliumchlorid (DBA192)



8.77 mL (9.03 g, 110 mmol) *N*-Methylimidazol **6** wurden auf 90 °C erhitzt und tropfenweise mit 10.0 mL (11.3 g, 120 mmol, 1.09 eq) 3-Chlor-1-propanol **98** versetzt. Das Gemisch wurde für 10 h erhitzt. Im Tiefkühler erstarrte die Mischung zu einem gelben, amorphen Feststoff. Dieser wurde in 50 mL Ethanol gelöst und für 24 h mit Aktivkohle gerührt. Die Mischung wurde filtriert, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand für 3 h bei 80 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.4 g (93.0 mmol, 78 %)

Habitus: gelbes Öl

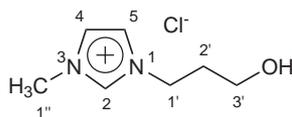
Summenformel: C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub>O

Exakte Masse: 176.07 (K<sup>+</sup>: 141.10, A<sup>-</sup>: 34.97) amu

Schmelzpunkt: 66 °C

API-ES MS:  $m/z$ /amu = 141.1 (K<sup>+</sup>), 317.0 ([K<sub>2</sub>A]<sup>+</sup>).

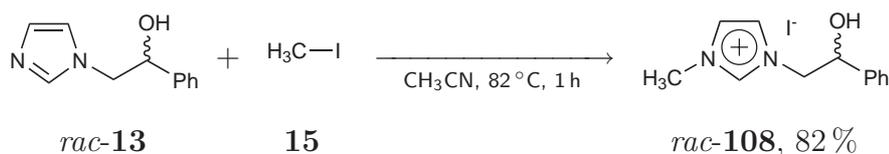
(pos., charakt.)



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 9.41 (s; 1H; H-2), 7.85 (s; 1H; H-5), 7.75 (s; 1H; H-4), 5.02 (s; 1H; OH), 4.25 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=6.87$  Hz; 2H; H-1'), 3.85 (s; 3H; H-1''), 3.37 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.85$  Hz; 2H; H-3'), 1.91 (quint;  $^3J_{\text{H,H}}=6.28$  Hz; 2H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 136.8 (s; C-2), 123.5 (s; C-4), 122.4 (s; C-5), 56.8 (s; C-3'), 46.1 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''), 32.4 (s; C-2').

### 6.1.5. 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid (DBA743)



11.7 g (62.2 mmol) 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol *rac*-**13** wurden in 70 mL Acetonitril aufgeschlämmt und 4.30 mL (9.80 g, 69.1 mmol, 1.11 eq) Methyljodid **15** zugegeben. Die Mischung wurde für 1 h zum Rückfluss erhitzt, wobei sich der Feststoff löste und die Lösung gelb verfärbte. Der nach dem Abkühlen und Zusatz von etwas Ethylacetat ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.9 g (51.1 mmol, 82 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{IN}_2\text{O}$

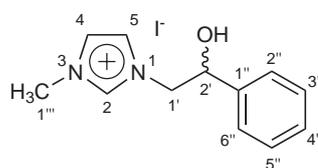
Exakte Masse: 330.02 ( $\text{K}^+$ : 203.12,  $\text{A}^-$ : 126.90) amu

Elementaranalyse: C: 43.65 %, H: 4.78 %, N: 8.47 % (berechnet C: 43.65 %, H: 4.58 %, N: 8.48 %)

Schmelzpunkt: 205 °C

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 203.1$  ( $\text{K}^+$ ).  
(pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3286$  (br;s), 3146 (m), 3108 (m), 3078 (m), 2952 (w), 2364 (w), 1606 (s), 1572 (s), 1564 (s), 1488 (m), 1450 (m), 1414 (m), 1348 (m), 1330 (m), 1284 (m), 1194 (s), 1168 (vs), 1090 (s), 1060 (s), 1032 (m), 922 (m), 890 (m), 834 (s), 760 (s), 734 (s), 702 (s), 662 (m), 622 (vs), 604 (m), 562 (m), 526 (s), 492 (w).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.06$  (s; 1H; H-2), 7.67 (s; 2H; H-4, H-5), 7.42-7.27 (m; 5H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.97 (d;  $^3J_{\text{H,H}}=4.24$  Hz; 1H; OH), 4.97-4.88 (m; 1H; H-2'), 4.40 (dd;  $^2J_{\text{H,H}}=13.74$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}}=3.07$  Hz; 1H; H-1'a), 4.21 (dd;  $^2J_{\text{H,H}}=13.74$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}}=8.77$  Hz; 1H; H-1'b), 3.86 (s; 3H; H-1'').

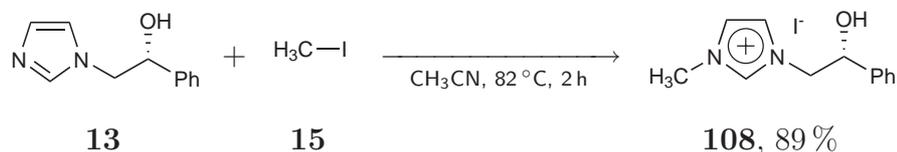
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 141.3$  (s; C-1''), 137.0 (s; C-2), 128.4 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.9 (s; C-4''), 126.0 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 123.1 (s; C-4, C-5), 70.7 (s; C-2'), 55.7 (s; C-1'), 35.8 (s; C-1'').

Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{IN}_2\text{O}$
Molmasse	$330.16 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $\text{P2}_1$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 5.5988(7) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.2811(12) \text{ \AA}$ , $\beta = 95.097(5)^\circ$ $c = 7.3345(9) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$

Elementarzellenvolumen	625.03(12) Å <sup>3</sup>
Z	2
Errechnete Dichte	1.754 g m <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.544 mm <sup>-1</sup>
F(000)	324
Kristallabmessungen	0.2 x 0.1 x 0.1 mm
Θ-Bereich der Datensammlung	2.67 bis 27.00°
Index-Bereich	-7 ≤ h ≤ 7, -19 ≤ k ≤ 17, -9 ≤ l ≤ 6
gesammelte Reflexe / unabhängige	3337 / 2515 [R(int) = 0.0284]
Beobachtete Reflexe [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	2243
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / restraints / Parameter	2515 / 1 / 147
Goodness-of-fit für <i>F</i> <sup>2</sup>	0.995
R-Indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0621
R-Indices	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0638
Restelektronendichte	1.165 und -0.888 e Å <sup>-3</sup>

#### 6.1.6. (R)-1-(2-hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid (DBA228)



1.50 g (7.97 mmol) (*R*)-1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol **13** wurden in 10 mL Acetonitril aufgeschlämmt und mit 60 μL (1.36 g, 9.56 mmol, 1.20 eq) Methyljodid **15** versetzt. Das Gemisch wurde für 2 h refluxiert, wobei sich der Feststoff in der Hitze löste und nach einigen Minuten ein neuer, farbloser Niederschlag entstand. Nach Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und für 3 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.35 g (7.12 mmol, 89 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>IN<sub>2</sub>O

Exakte Masse: 330.02 (K<sup>+</sup>: 203.12, A<sup>-</sup>: 126.90) amu

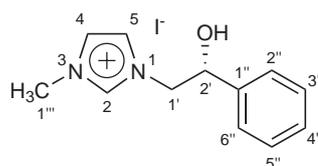
Elementar-  
analyse: C: 43.72 %, H: 4.73 %, N: 8.50 % (berechnet C: 43.65 %, H: 4.58 %, N: 8.48 %)

Schmelzpunkt: 228 °C

Opt. Rotation: ( $\lambda=589$  nm, 0.53 g/100 mL)  $\alpha_D^{20}/^\circ \text{cm}^2 \text{g}^{-1} = -54.7$

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 203.1$  ( $\text{K}^+$ ).  
(pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3288$  (br;s), 3148 (m), 3108 (s), 3078 (s), 2990 (w), 2952 (w), 2886 (w), 1606 (s), 1570 (s), 1564 (s), 1488 (s), 1456 (s), 1414 (m), 1330 (m), 1284 (m), 1194 (s), 1168 (vs), 1090 (s), 1060 (s), 1032 (m), 922 (m), 890 (m), 834 (s), 770 (m), 760 (s), 702 (s), 662 (m), 622 (vs), 604 (m), 562 (m), 526 (s), 492 (w), 420 (w).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.06$  (s; 1H; H-2), 7.67 (s; 1H; H-4/H-5), 7.67 (s; 1H; H-4/H-5), 7.43-7.27 (m; 5H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.97 (d;  $^3J_{\text{H,H}}=4.38$  Hz; 1H; OH), 4.97-4.88 (m; 1H; H-2'), 4.40 (dd;  $^3J_{\text{H,H}}=3.07$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}}=13.74$  Hz; 1H; H-1'a), 4.21 (dd;  $^3J_{\text{H,H}}=8.62$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}}=13.74$  Hz; 1H; H-1'b), 3.86 (t; 3H; H-1''').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 141.3$  (s; C-1''), 137.0 (s; C-2), 128.4 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.9 (s; C-4''), 126.0 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 123.1 (s; C-4, C-5), 70.7 (s; C-2'), 55.7 (s; C-1'), 35.8 (s; C-1''').

Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel

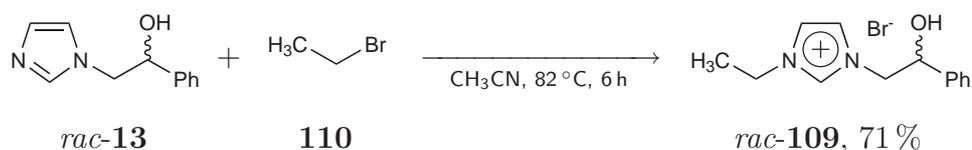
$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{IN}_2\text{O}$

Molmasse

$330.16 \text{ g mol}^{-1}$

Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub>
Abmessungen der Elementarzelle	a = 5.6075(3) Å, α = 90° b = 15.2790(8) Å, β = 95.303(3)° c = 7.3289(4) Å, γ = 90°
Elementarzellenvolumen	625.23(6) Å <sup>3</sup>
Z	2
Errechnete Dichte	1.754 g m <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	2.543 mm <sup>-1</sup>
F(000)	324
Kristallabmessungen	0.1 x 0.1 x 0.1 mm
Θ-Bereich der Datensammlung	2.67 to 27.00°
Index-Bereich	-5 ≤ h ≤ 7, -19 ≤ k ≤ 18, -9 ≤ l ≤ 5
gesammelte Reflexe / unabhängige	3227 / 2524 [R(int) = 0.0290]
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2389
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / restraints / Parameter	2524 / 1 / 147
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.019
R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0214, wR2 = 0.0459
R-Indices	R1 = 0.0232, wR2 = 0.0463
Restelektronendichte	0.613 und -0.388 e Å <sup>-3</sup>

### 6.1.7. 1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid (DBA203)



5.00 g (26.6 mmol) 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol *rac-13* wurden in 50 mL Acetonitril suspendiert und mit 2.50 mL (3.65 g, 33.5 mmol, 1.26 eq) Ethylbromid **110** versetzt. Das Gemisch wurde für 6 h refluxiert, wobei sich eine homogene gelbliche Lösung bildete. Nach Erkalten fiel aus der Lösung ein farbloser Feststoff aus. Die erhaltene Suspension wurde auf -35 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und für 1 h im Membranpumpenvakuum

getrocknet. Anschließend wurde aus Acetonitril umkristallisiert und der erhaltene Feststoff für 5 h im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.60 g (18.8 mmol, 71 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel:  $C_{13}H_{17}BrN_2O$

Exakte Masse: 296.05 ( $K^+$ : 217.13,  $A^-$ : 78.92) amu

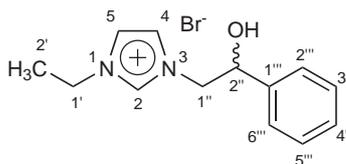
Elementaranalyse: C: 52.53 %, H: 5.98 %, N: 9.42 % (berechnet C: 52.54 %, H: 5.77 %, N: 9.43 %)

Schmelzpunkt: 163 °C

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 217.1$  ( $K^+$ ).

(pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3340$  (s), 3292 (s), 3276 (s), 3142 (m), 3080 (m), 2978 (m), 2888 (w), 2368 (w), 1968 (w), 1646 (m), 1606 (s), 1566 (s), 1490 (m), 1454 (s), 1406 (m), 1354 (m), 1342 (m), 1308 (m), 1290 (m), 1194 (m), 1160 (vs), 1114 (m), 1096 (s), 1064 (s), 1026 (m), 962 (w), 918 (m), 902 (m), 882 (m), 824 (m), 772 (s), 730 (s), 702 (s), 638 (vs), 624 (m), 602 (m), 586 (m), 536 (s), 506 (w).



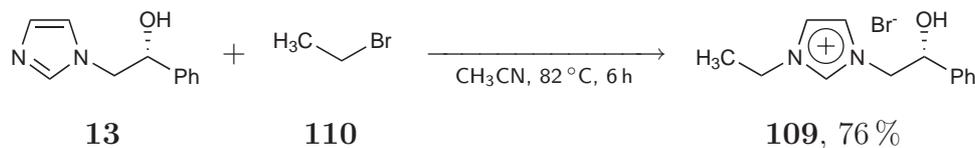
$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.13$  (s; 1H; H-2), 7.80-7.76 (m; 1H; H-4/H-5), 7.73-7.69 (m; 1H; H-4/H-5), 7.26-7.41 (m; 5H; H-2'''-H-6'''), 5.98 (d;  $^3J_{\text{H,H}}=4.38$  Hz; 1H; OH), 4.99-4.91 (m; 1H; H-2''), 4.40 (dd;  $^3J_{\text{H,H}}=3.22$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}}=13.7$  Hz; 1H; H-1''a), 4.21 (dd;  $^3J_{\text{H,H}}=8.62$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}}=13.7$  Hz; 1H; H-1''b), 4.21 (quart;  $^3J_{\text{H,H}}=7.31$  Hz; 2H; H-1'), 1.39 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.31$  Hz; 3H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 141.5$  (s; C-1'''), 136.4 (s; C-2), 128.6 (s; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.1 (s; C-4'''), 126.2 (s; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.5 (s; C-4), 121.9 (s; C-5), 70.9 (s; C-2''), 56.0 (s; C-1''), 44.4 (s; C-1'), 15.5 (s; C-2').

Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}$
Molmasse	$297.20 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $\text{P2}_1$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 8.1933(15) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.8278(15) \text{ \AA}$ , $\beta = 96.73^\circ$ $c = 8.3300(14) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$666.13(19) \text{ \AA}^3$
Z	2
Errechnete Dichte	$1.482 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$3.072 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	304
Kristallabmessungen	$0.2 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}$
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	2.46 bis $27.00^\circ$
Index-Bereich	$-6 \leq h \leq 10$ , $-11 \leq k \leq 12$ , $-9 \leq l \leq 10$
gesammelte Reflexe / unabhängige	3184 / 2687 [R(int) = 0.0399]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2263
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	2687 / 1 / 203
Goodness-of-fit für $F^2$	1.090
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0569, wR2 = 0.1067
R-Indices	R1 = 0.0759, wR2 = 0.1140
Restelektronendichte	0.901 und $-0.629 \text{ e \AA}^{-3}$

### 6.1.8. (R)-1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid (DBA229)



1.50 g (7.97 mmol) (*R*)-1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol **13** wurden in 10 mL Acetonitril suspendiert und mit 1.42 mL (2.08 g, 19.1 mmol, 2.40 eq) Ethylbromid **110** versetzt. Das Gemisch wurde für 6 h refluxiert, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach Abkühlung der Suspension wurde der Feststoff abfiltriert und für 3 h bei 55 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.80 g (6.06 mmol, 76 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}$

Exakte Masse: 296.05 ( $\text{K}^+$ : 217.13,  $\text{A}^-$ : 78.92) amu

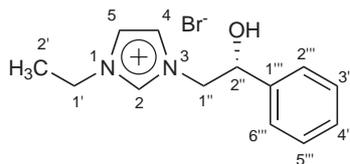
Elementaranalyse: C: 52.56 %, H: 5.89 %, N: 9.45 % (berechnet C: 52.54 %, H: 5.77 %, N: 9.43 %)

Schmelzpunkt: 185 °C

Opt. Rotation: ( $\lambda=589$  nm, 0.51 g/100 mL)  $\alpha_D^{20}/^\circ \text{cm}^2 \text{g}^{-1} = -62.0$

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 217.1$  ( $\text{K}^+$ ).  
(pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3342$  (br;s), 3278 (s), 3142 (m), 3078 (s),  
(charakt.) 2978 (m), 2890 (w), 1606 (s), 1560 (s), 1456 (s), 1400 (m),  
1362 (m), 1340 (m), 1290 (m), 1194 (s), 1158 (vs), 1096  
(s), 1064 (s), 1026 (m), 900 (m), 822 (s), 772 (s), 730 (s),  
702 (s), 638 (vs), 604 (m), 584 (m), 536 (s), 506 (w), 420  
(m).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.14$  (s; 1H; H-2), 7.81-7.76 (m; 1H; H-4/H-5), 7.74-7.69 (m; 1H; H-4/H-5), 7.26-7.43 (m; 5H; H-2'''-H-6'''), 5.98 (d;  $^3J_{\text{H,H}}=4.38$  Hz; 1H; OH), 5.00-4.91 (m; 1H; H-2''), 4.40 (dd;  $^3J_{\text{H,H}}=3.22$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}}=13.7$  Hz; 1H; H-1''a), 4.21 (dd;  $^3J_{\text{H,H}}=8.62$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}}=13.7$  Hz; 1H; H-1''b), 4.21 (quart;  $^3J_{\text{H,H}}=7.31$  Hz; 2H; H-1'), 1.39 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.31$  Hz; 3H; H-2').

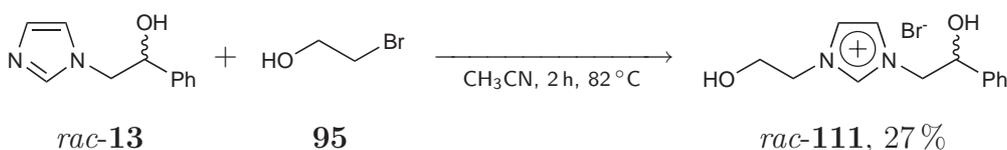
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ : (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 141.5$  (s; C-1'''), 136.4 (s; C-2), 128.6 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.0 (s; C-4'''), 126.2 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 123.5 (s; C-4), 121.9 (s; C-5), 70.9 (s; C-2''), 56.0 (s; C-1''), 44.4 (s; C-1'), 15.5 (s; C-2').

#### Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}$
Molmasse	$297.20 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $\text{P2}_1$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 8.1920(9) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.7710(11) \text{ \AA}$ , $\beta = 96.254(6)^\circ$ $c = 8.3421(5) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$663.76(11) \text{ \AA}^3$
Z	2
Errechnete Dichte	$1.487 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$3.083 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	304
Kristallabmessungen	$0.2 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}$
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	2.46 bis $26.38^\circ$
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ , $-11 \leq k \leq 12$ , $-8 \leq l \leq 8$
gesammelte Reflexe / unabhängige	2116 / 2116 [ $R(\text{int}) = 0.0000$ ]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1930

Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	2116 / 1 / 163
Goodness-of-fit für $F^2$	1.078
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.1023
R-Indices	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1049
Restelektronendichte	0.697 und -0.478 e Å <sup>-3</sup>

### 6.1.9. 1-(2-Hydroxyethyl)-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid (DBA253)



5.00 g (26.6 mmol) 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol *rac-13* wurden in 25 mL Acetonitril suspendiert und die Mischung zum Rückfluss gebracht. Es wurden 2.07 mL (3.65 g, 29.2 mmol, 1.10 eq) 2-Bromethanol **95** tropfenweise zugesetzt und die Mischung für 2 h refluxiert. Die erkaltete Mischung wurde zunächst auf dem Eisbad, dann bei -35 °C im Tiefkühler abgekühlt, wobei wenig Niederschlag entstand. Es wurden zu der kalten Lösung 60 mL Aceton zugegeben, wobei feiner Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde einige Minuten auf -35 °C gekühlt, der Feststoff abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.21 g (7.06 mmol, 27 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

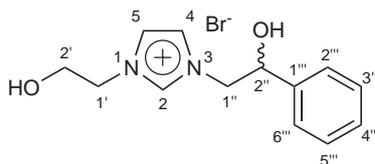
Exakte Masse: 312.05 (K<sup>+</sup>: 233.13, A<sup>-</sup>: 78.92) amu

Elementaranalyse: C: 49.95 %, H: 5.62 %, N: 8.98 % (berechnet C: 49.85 %, H: 5.47 %, N: 8.94 %)

Schmelzpunkt: 139 °C

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 233.0$  (K<sup>+</sup>).  
(pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3370$  (vs), 3338 (vs), 3144 (m), 3102 (s), 2956 (m), 1606 (s), 1568 (vs), 1456 (s), 1400 (m), 1352 (m), 1288 (m), 1196 (s), 1164 (vs), 1092 (s), 1066 (vs), 1028 (w), 924 (m), 896 (m), 878 (m), 828 (m), 776 (s), 760 (s), 734 (s), 706 (s), 642 (s), 624 (m), 604 (m), 534 (s), 484 (m).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.10$  (s; 1H; H-2), 7.72 (s; 2H; H-4, H-5), 7.30-7.42 (m; 5H; H-2'''-H-6'''), 5.95 (d;  $^3J_{\text{H,H}}=4.36$  Hz; 1H; sek. OH), 5.16 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.13$  Hz; 1H; prim. OH), 4.90-4.99 (m; 1H; H-2''), 4.43 (dd;  $^2J_{\text{H,H}}=13.59$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}}=3.08$  Hz; 1H; H-1''a), 4.18-4.30 (m; 3H; H-1''b, H-1'), 3.72 (quart;  $^3J_{\text{H,H}}=4.87$  Hz; 2H; H-2').

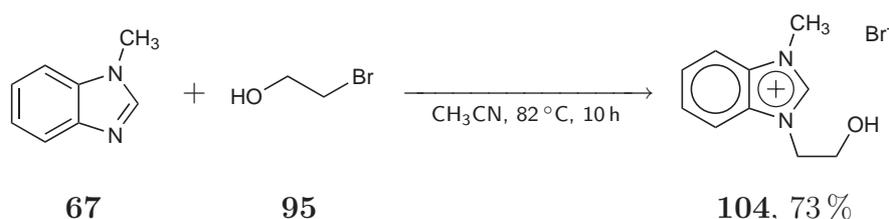
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 141.3$  (s; C-1'''), 136.7 (s; C-2), 128.3 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.8 (s; C-4'''), 126.0 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 122.9 (s; C-4/C-5), 122.3 (s; C-4/C-5), 70.7 (s; C-2''), 59.3 (s; C-2'), 55.6 (s; C-1''), 51.5 (s; C-1').

#### Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_2$
Molmasse	$313.20 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $\text{P2}_1$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 7.7025(7) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.1325(6) \text{ \AA}$ , $\beta = 105.687(3)^\circ$ $c = 8.4192(7) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$695.04(9) \text{ \AA}^3$
Z	2
Errechnete Dichte	$1.497 \text{ g m}^{-3}$

Absorptionskoeffizient	2.954 mm <sup>-1</sup>
F(000)	320
Kristallabmessungen	0.2 x 0.2 x 0.2 mm
Θ-Bereich der Datensammlung	2.51 bis 26.99°
Index-Bereich	-9 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 14, -9 ≤ l ≤ 10
gesammelte Reflexe / unabhängige	3568 / 2808 [R(int) = 0.0309]
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2590
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / restraints / Parameter	2808 / 1 / 175
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.037
R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0791
R-Indices	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0807
Restelektronendichte	0.575 und -0.481 e Å <sup>-3</sup>

### 6.1.10. 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylbenzimidazoliumbromid (DBA320)



2.20 g (16.6 mmol) *N*-Methylbenzimidazol **67** wurden in 5 mL Acetonitril gelöst und die Lösung zum Rückfluss erhitzt. Es wurden 1.42 mL (2.50 g, 20.0 mmol, 1.20 eq) 2-Bromethanol **95** in 2 mL Acetonitril zugetropft, wobei sich die Lösung rosa färbte. Die Mischung wurde für 10 h refluxiert. Die erkaltete Lösung wurde mit gleichem Volumen Aceton versetzt und auf einem Eisbad gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.12 g (12.1 mmol, 73 %)

Habitus: farbloser Feststoff

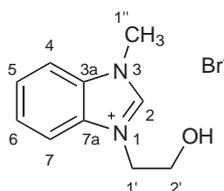
Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O

Exakte Masse: 256.02 (K<sup>+</sup>: 177.10, A<sup>-</sup>: 78.92) amu

Elementaranalyse: C: 46.68 %, H: 5.19 %, N: 10.85 % (berechnet C: 46.71 %, H: 5.10 %, N: 10.89 %)

Schmelzpunkt: 212 °C

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3344 (s), 3328 (s), 3278 (s), 3266 (s), 3136 (m), 3024 (s), 2952 (m), 2916 (m), 2870 (w), 2784 (w), 2716 (w), 2434 (w), 1812 (m), 1608 (s), 1570 (s), 1488 (s), 1466 (s), 1446 (m), 1424 (s), 1376 (m), 1352 (s), 1282 (m), 1240 (m), 1222 (s), 1166 (m), 1128 (m), 1100 (m), 1068 (vs), 1028 (m), 1012 (m), 956 (w), 940 (w), 910 (m), 874 (m), 766 (vs), 642 (m), 620 (m), 604 (m), 580 (m), 564 (m), 528 (m), 480 (m), 428 (m).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 9.72 (s; 1H; H-2), 8.11-8.04 (m; 1H; H-5), 8.04-7.98 (m; 1H; H-6), 7.73-7.65 (m; 2H; H-4, H-7), 5.17 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.55$  Hz; 1H; OH), 4.56 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.26$  Hz; 2H; H-1'), 4.10 (s; 3H; H-1''), 3.81 (quart.;  $^3J_{\text{H,H}}=5.55$  Hz; 2H; H-2').

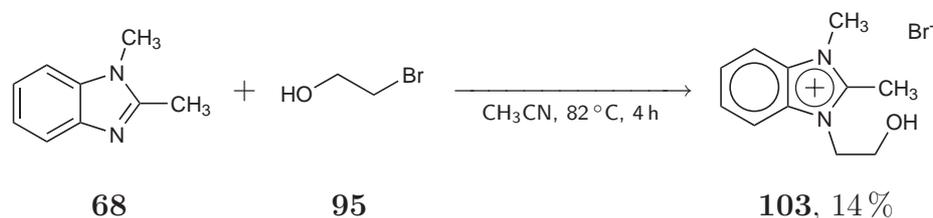
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm}$  = 143.0 (s; C-2), 131.8 (s; C-3a), 131.2 (s; C-7a), 126.4 (s; C-4, C-7), 113.8 (s; C-5), 113.5 (s; C-6), 58.7 (s; C-2'), 49.4 (s; C-1'), 33.2 (s; C-1'').

Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}$
Molmasse	$257.13 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $\text{P2}_1/\text{n}$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 8.8785(2) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.3540(3) \text{ \AA}$ , $\beta = 92.999(2)^\circ$ $c = 14.4840(4) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$

Elementarzellenvolumen	1072.82(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Errechnete Dichte	1.592 g m <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	3.801 mm <sup>-1</sup>
F(000)	520
Kristallabmessungen	0.38 x 0.35 x 0.32 mm
Θ-Bereich der Datensammlung	2.63 bis 26.99°
Index-Bereich	-11 ≤ h ≤ 10, -9 ≤ k ≤ 10, -18 ≤ l ≤ 18
gesammelte Reflexe / unabhängige	6389 / 2343 [R(int) = 0.0363]
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	1997
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / restraints / Parameter	2343 / 0 / 180
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.069
R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0619
R-Indices	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0647
Restelektronendichte	0.692 und -0.472 e Å <sup>-3</sup>

### 6.1.11. 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3-dimethylbenzimidazoliumbromid (DBA310)



1.21 g (8.28 mmol) 1,2-Dimethylbenzimidazol **68** wurden in 3 mL Acetonitril gelöst und die Lösung zum Rückfluss erhitzt. Es wurden tropfenweise 650 µL (1.14 g, 9.10 mmol, 1.10 eq) 2-Bromethanol **95** in 1 mL Acetonitril zugesetzt und die Mischung für 4 h refluxiert. Beim Erkalten der Lösung fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Der Feststoff wurde in 10 mL Acetonitril suspendiert und die Mischung zum Rückfluss gebracht. Nach Erkalten wurde der Feststoff abfiltriert und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

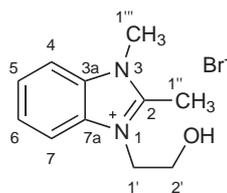
Ausbeute: 320 mg (1.18 mmol, 14 %)  
 Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel:  $C_{11}H_{15}BrN_2O$   
 Exakte Masse: 270.04 ( $K^+$ : 191.12,  $A^-$ : 78.92) amu  
 Elementar-  
 analyse: C: 48.68 %, H: 5.75 %, N: 10.27 % (berechnet C: 48.72 %, H: 5.58 %, N: 10.33 %)

Schmelzpunkt: 220 °C

API-ES MS:  $m/z$ /amu = 191.1 ( $K^+$ ).  
 (pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/cm^{-1}$  = 3386 (s), 3352 (s), 3336 (s), 3318 (s), 3042 (m), 2954 (m), 2916 (m), 2614 (w), 1606 (vs), 1534 (m), 1488 (m), 1478 (m), 1420 (m), 1376 (m), 1348 (m), 1076 (m), 1052 (w), 938 (w), 896 (m), 850 (w), 776 (s), 658 (w), 566 (m), 486 (w), 434 (m).



$^1H$ -NMR: (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/ppm$  = 7.99 (m; 2H; H-5, H-6), 7.62 (m; 2H; H-4, H-7), 5.06 (t;  $^3J_{H,H}$ =5.55 Hz; 1H; OH), 4.58 (t;  $^3J_{H,H}$ =4.97 Hz; 2H; H-1'), 4.00 (s; 3H; H-1'''), 3.77 (quart;  $^3J_{H,H}$ =4.97 Hz; 2H; H-2'), 2.88 (s; 3H; H-1'').

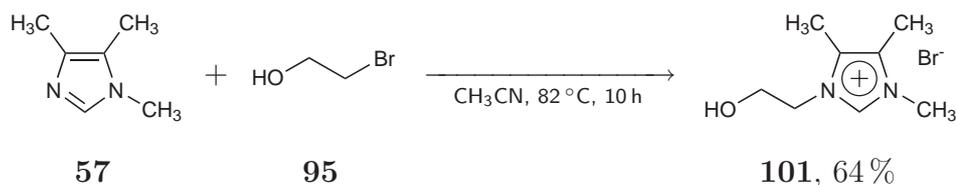
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/ppm$  = 152.5 (s; C-2), 131.5 (s; C-3a), 130.9 (s; C-7a), 125.8 (s; C-4, C-7), 113.1 (s; C-5), 112.7 (s; C-6), 58.9 (s; C-2'), 47.8 (s; C-1'), 33.2 (s; C-1'''), 10.8 (s; C-1'').

Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$C_{11}H_{15}BrN_2O$
Molmasse	271.16 g mol $^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 6.590(1) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.754(1) \text{ \AA}$ , $\beta = 92.84(1)^\circ$ $c = 20.224(3) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$1165.3(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Errechnete Dichte	$1.546 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$3.504 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	552
Kristallabmessungen	0.18 x 0.16 x 0.08 mm
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	2.02 bis $27.00^\circ$
Index-Bereich	$-8 \leq h \leq 5$ , $-10 \leq k \leq 11$ , $-23 \leq l \leq 25$
gesammelte Reflexe / unabhängige	4414 / 2305 [R(int) = 0.0769]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1434
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	2305 / 0 / 140
Goodness-of-fit für $F^2$	0.997
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1158
R-Indices	R1 = 0.1074, wR2 = 0.1353
Restelektronendichte	0.703 und $-0.868 \text{ e \AA}^{-3}$

## 6.1.12. 1-(2-Hydroxyethyl)-3,4,5-trimethylimidazoliumbromid (DBA309)



5.01 g (45.5 mmol) 1,4,5-Trimethylimidazol **57** wurden in 10 mL Acetonitril gelöst und die Lösung zum Rückfluss gebracht. Es wurden tropfenweise 3.55 mL (6.25 g, 50.0 mmol, 1.10 eq) 2-Bromethanol **95** in 5 mL Acetonitril zugesetzt und für 10 h refluxiert. Die erkaltete Lösung wurde mit doppeltem Volumen Aceton versetzt und auf einem Aceton-Trockeneisbad gerührt, wobei eine leichte Trübung auftrat. Es wurde so lange Aceton zugesetzt bis keine weitere Trübung mehr eintrat. Nach einigen Minuten entstand aus der gelben unteren Phase ein farbloser Feststoff, welcher abfiltriert und im Membranpumpenvakuum für 3 h getrocknet wurde.

Ausbeute: 6.86 g (29.2 mmol, 64 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel:  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}$

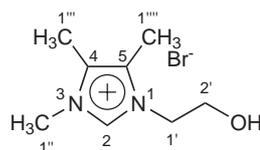
Exakte Masse: 234.04 ( $\text{K}^+$ : 155.12,  $\text{A}^-$ : 78.92) amu

Elementar-  
analyse: C: 40.75 %, H: 6.57 %, N: 11.82 % (berechnet C: 40.87 %, H: 6.43 %, N: 11.91 %)

Schmelzpunkt: 111 °C

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 155.1$  ( $\text{K}^+$ ).  
(pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3402$  (vs), 3380 (vs), 3358 (vs), 3142 (m),  
(charakt.) 3058 (m), 2952 (m), 2902 (w), 2876 (m), 2364 (w), 1634 (s), 1606 (s), 1572 (vs), 1452 (s), 1424 (m), 1280 (m), 1206 (s), 1184 (m), 1104 (m), 1070 (s), 1050 (s), 976 (w), 958 (m), 872 (m), 848 (m), 810 (m), 722 (m), 666 (m), 638 (s), 616 (m), 592 (m), 570 (m), 526 (m), 492 (m), 472 (w).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 8.97$  (s; 1H; H-2), 5.18-5.08 (m; 1H; OH), 4.13 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.12$  Hz; 2H; H-1'), 3.73 (s; 3H; H-1''), 3.71-3.63 (m; 2H; H-2'), 2.23 (s; 3H; H-1'''), 2.22 (s; 3H; H-1'''').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ : (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 135.1$  (s; C-2), 126.7 (s; C-4), 126.4 (s; C-5), 59.0 (s; C-2'), 48.9 (s; C-1'), 33.2 (s; C-1''), 8.0 (s; C-1'''), 7.7 (s; C-1'''').

#### Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}$
Molmasse	$235.13 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $\text{P}2_1/c$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 7.2792(5) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.9155(12) \text{ \AA}$ , $\beta = 100.057(6)^\circ$ $c = 10.0711(8) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$1004.46(14) \text{ \AA}^3$
Z	4
Errechnete Dichte	$1.555 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$4.051 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	480
Kristallabmessungen	0.35 x 0.30 x 0.20 mm
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	2.52 bis $27.00^\circ$
Index-Bereich	$-7 \leq h \leq 9$ , $-17 \leq k \leq 16$ , $-12 \leq l \leq 10$
gesammelte Reflexe / unabhängige	4584 / 2131 [R(int) = 0.0398]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1751
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	2131 / 0 / 170
Goodness-of-fit für $F^2$	1.059

R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]

R1 = 0.0284, wR2 = 0.0554

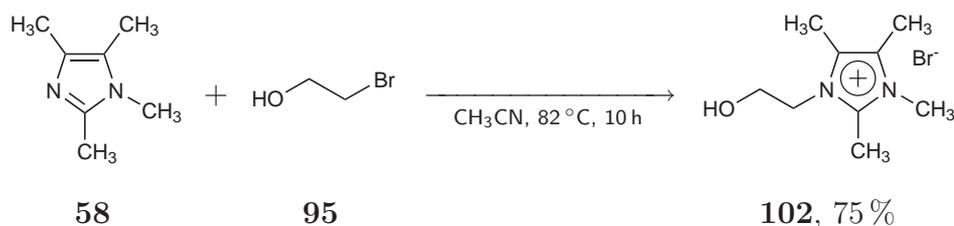
R-Indices

R1 = 0.0411, wR2 = 0.0588

Restelektronendichte

 0.583 und  $-0.320 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ 

### 6.1.13. 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,4,5-tetramethylimidazoliumbromid (DBA317)



4.19 g (33.7 mmol) 1,2,4,5-Tetramethylimidazol **58** wurden in 10 mL Acetonitril gelöst und tropfenweise mit 2.87 mL (5.06 g, 40.5 mmol, 1.20 eq) 2-Bromethanol **95** in 5 mL Acetonitril versetzt. Die Lösung wurde für 8 h refluxiert und für 16 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Die gelbe Lösung wurde mit 50 mL Aceton versetzt und auf einem Isopropanol-Trockeneisbad gekühlt, bis ein Feststoff ausfiel. Die noch kalte Lösung wurde abfiltriert, der Feststoff mit Aceton gewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.32 g (25.4 mmol, 75 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel:  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}$

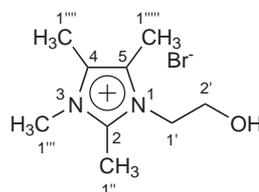
Exakte Masse: 248.05 ( $\text{K}^+$ : 169.13,  $\text{A}^-$ : 78.92) amu

Elementar-  
analyse: C: 43.03 %, H: 6.97 %, N: 11.11 % (berechnet C: 43.39 %, H: 6.88 %, N: 11.24 %)

Schmelzpunkt: 118 °C

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 169.1$  ( $\text{K}^+$ ).  
(pos., charakt.)

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3366$  (br;vs), 2986 (m), 2956 (m), 2946 (m), 2908 (m), 2878 (m), 2804 (w), 2368 (w), 1652 (s), 1606 (m), 1540 (s), 1456 (s), 1422 (m), 1356 (s), 1308 (m), 1078 (vs), 992 (w), 954 (w), 880 (m), 828 (w), 812 (w), 676 (w), 562 (m), 536 (m), 484 (m).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 5.07$  (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.41$  Hz; 1H; OH), 4.15 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.41$  Hz; 2H; H-1'), 3.63 (quart;  $^3J_{\text{H,H}}=5.41$  Hz; 2H; H-2'), 3.61 (s; 3H; H-1'''), 2.59 (s; 3H; H-1''), 2.22 (s; 3H; H-1'''), 2.21 (s; 3H; 1''').

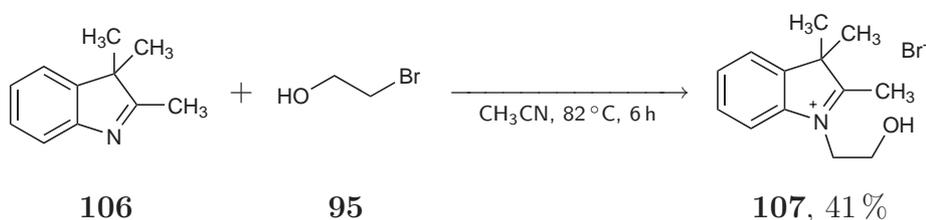
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 143.2$  (s; C-2), 125.2 (s; C-4), 124.9 (s; C-5), 59.2 (s; C-2'), 47.3 (s; C-1'), 31.7 (s; C-1'''), 10.2 (s; C-1''), 8.2 (s; C-1'''), 8.1 (s; C-1''').

#### Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}$
Molmasse	$249.16 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 10.8061(4) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.4546(4) \text{ \AA}$ , $\beta = 110.465(2)^\circ$ $c = 10.3549(4) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$1096.00(7) \text{ \AA}^3$
Z	4
Errechnete Dichte	$1.510 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$3.717 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	512
Kristallabmessungen	$0.15 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	2.01 bis $27.00^\circ$

Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 13$
gesammelte Reflexe / unabhängige	8962 / 2397 [R(int) = 0.0524]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1887
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	2397 / 0 / 133
Goodness-of-fit für $F^2$	1.034
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0804
R-Indices	R1 = 0.0477, wR2 = 0.0853
Restelektronendichte	0.788 und $-0.703 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

#### 6.1.14. 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indoliumbromid (DBA296)



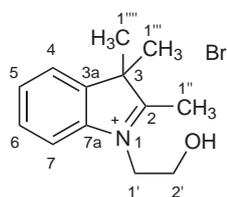
6.06 mL (6.00 g, 37.7 mmol) 2,3,3-Trimethylindolenin **106** wurden in 30 mL Acetonitril gelöst und die Lösung auf 100 °C erhitzt. Zu der Lösung wurden 3.48 mL (6.12 g, 49.0 mmol, 1.30 eq) 2-Bromethanol **95** in 30 mL Acetonitril getropft, wobei sich ein farbloser Nebel über der Mischung bildete. Die Lösung wurde für 6 h refluxiert. Es wurde für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein roter Feststoff erhalten wurden. Dieser wurde mit 200 mL Aceton gewaschen und in 100 mL Wasser gelöst und zweimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wurde anschließend mit 100 mL Aceton versetzt, worauf wieder ein Feststoff ausfiel. Dieser wurde aus heißem Acetonitril unter Zusatz von Aceton und Lagerung im Tiefkühler bei  $-35^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Der hellrote Feststoff wurde in 20 mL Wasser gelöst und viermal mit je 10 mL Dichlormethan gewaschen, wodurch die Farbe aus der wässrigen Lösung entfernt wurde. Die Phasen wurden getrennt, das Lösemittel der wässrigen Phase unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Öl mit 30 mL Aceton versetzt und gerührt bis ein Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, zweimal mit je 10 mL Aceton gewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.00 g (17.6 mmol, 47 %)  
 Habitus: blass rosa Feststoff

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>BrNO  
 Exakte Masse: 283.06 (K<sup>+</sup>: 204.14, A<sup>-</sup>: 78.92) amu  
 Elementaranalyse: C: 54.70 %, H: 6.48 %, N: 4.88 % (berechnet C: 54.94 %, H: 6.38 %, N: 4.93 %)

Schmelzpunkt: 190 °C (Literatur: 195 °C [2])

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3266 (s), 3060 (m), 3016 (w), 2972 (m), 2934 (m), 2920 (m), 2872 (m), 2796 (w), 2734 (w), 2462 (w), 1626 (s), 1608 (s), 1592 (m), 1480 (s), 1464 (s), 1404 (m), 1380 (m), 1348 (m), 1330 (m), 1304 (m), 1272 (m), 1248 (m), 1198 (m), 1128 (m), 1094 (s), 1074 (s), 1064 (s), 1024 (m), 998 (m), 960 (m), 944 (m), 916 (m), 876 (m), 818 (m), 780 (vs), 756 (w), 680 (m), 606 (m), 578 (s), 492 (m), 476 (m), 454 (s).



<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm}$  = 8.04-7.92 (m; 1H; H-7), 7.91-7.81 (m; 1H; H-4), 7.66-7.55 (m; 2H; H-5, H-6), 4.60 (t; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=4.82 Hz; 2H; H-1'), 3.87 (t; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=4.82 Hz; 2H; H-2'), 2.83 (s; 3H; H-1''), 1.55 (s; 6H; H-1''', H-1'''). Das OH-Signal war aufgrund sehr schnellen Austauschs auf ca. 1 ppm verbreitert und daher nicht genau lokalisierbar.

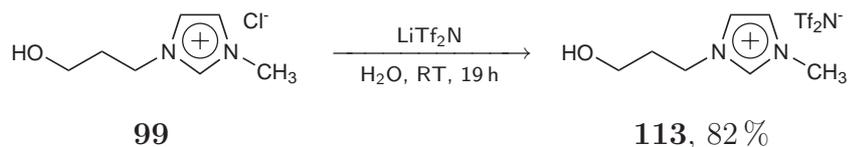
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm}$  = 197.7 (s; C-2), 141.8 (s; C-3a), 141.1 (s; C-7a), 129.3 (s; C-6), 128.8 (s; C-5), 123.5 (s; C-4), 115.6 (s; C-7), 57.8 (s; C-2'), 54.3 (s; C-3), 50.3 (s; C-1'), 22.0 (s; C-1''', C-1'''), 14.5 (s; C-1'').

## Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$C_{13}H_{18}BrNO$
Molmasse	$284.19 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 12.2497(15) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.3432(14) \text{ \AA}$ , $\beta = 104.839(9)^\circ$ $c = 12.9444(19) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$1278.8(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Errechnete Dichte	$1.476 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$3.194 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	584
Kristallabmessungen	$0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	1.72 bis $26.99^\circ$
Index-Bereich	$-14 \leq h \leq 15$ , $-10 \leq k \leq 9$ , $-16 \leq l \leq 16$
gesammelte Reflexe / unabhängige	6491 / 2779 [R(int) = 0.0862]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1591
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	2779 / 0 / 184
Goodness-of-fit für $F^2$	0.889
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0736
R-Indices	R1 = 0.0931, wR2 = 0.0842
Restelektronendichte	$0.592$ und $-0.671 \text{ e \AA}^{-3}$

## 6.2. Synthese von Bis(trifluormethansulfon)amid-Salzen

### 6.2.1. 1-(3-Hydroxypropyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)-amid (DBA206)



9.04 g (51.2 mmol) 1-(3-Hydroxypropyl)-3-methylimidazoliumchlorid **99** und 15.8 g (55.0 mmol, 1.07 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid wurden in 25 mL Wasser für 19 h gerührt. Die zweiphasige Mischung wurde mit 100 mL Ethylacetat extrahiert und das Lösemittel der organischen Phase unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 100 mL Ethylacetat gelöst und zweimal mit je 40 mL Wasser halogenidfrei gewaschen. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das zurückbleibende Öl im Ölpumpenvakuum bei 60 °C für 3 h getrocknet.

Ausbeute: 17.6 g (41.8 mmol, 82 %)

Habitus: gelbliches Öl

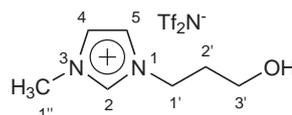
Summenformel: C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>

Exakte Masse: 421.02 (K<sup>+</sup>: 141.10, A<sup>-</sup>: 279.92) amu

API-ES MS: m/z/amu = 141.1 (K<sup>+</sup>).

(pos., charakt.)

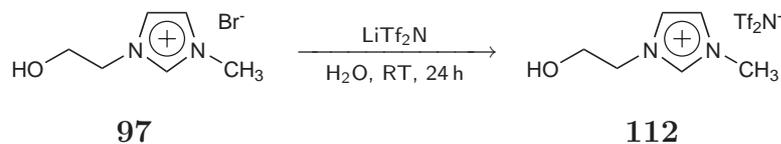
FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3526 (br;m), 3160 (w),  
(charakt.) 3122 (w), 2968 (w), 2906 (vw), 1576 (w), 1350 (vs), 1228  
(s), 1198 (br;vs), 1138 (s), 1060 (vs), 948 (vw), 924 (vw),  
842 (w), 794 (w), 742 (m), 654 (m), 616 (s).



<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm}$  = 9.08 (s; 1H; H-2), 7.72  
(s; 1H; H-5), 7.66 (s; 1H; H-4), 4.68 (s; 1H; OH), 4.12  
(t; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.02 Hz; 2H; H-1'), 3.83 (s; 3H; H-1''), 3.41 (t;  
<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=5.99 Hz; 2H; H-3'), 1.92 (t; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=6.43 Hz; 2H; H-  
2').

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta/\text{ppm}$  = 137.1 (s; C-2), 124.0 (s; C-  
4), 122.8 (s; C-5), 119.9 (quart; <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub>=322 Hz; CF<sub>3</sub>), 57.5  
(s; C-3'), 46.7 (s; C-1'), 36.1 (s; C-1''), 32.7 (s; C-2').

### 6.2.2. 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)-amid (DBA330)



0.88 g (4.25 mmol) 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **97** wurden in 5 mL Wasser gelöst und mit 1.34 g (4.67 mmol, 1.10 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid versetzt. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt, wobei sich eine zweite, leicht gelbliche Phase ausbildete. Das zweiphasige Gemisch wurde mit zweimal 10 mL Ethylacetat extrahiert und die organische Phase mit 20 mL und zweimal 5 mL Wasser halogenidfrei gewaschen. Die organische Phase wurde am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit und der Rückstand für 10 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

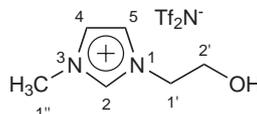
Ausbeute: 1.02 g (3.48 mmol, 82 %)

Habitus: gelbes Öl

Summenformel:  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$

Exakte Masse: 407.00 ( $\text{K}^+$ : 127.09,  $\text{A}^-$ : 279.92) amu

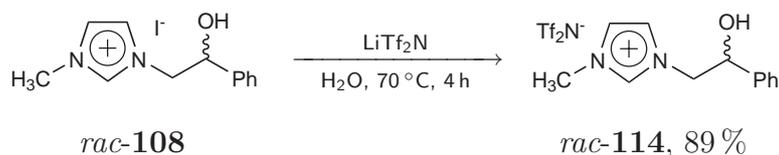
FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3516$  (br;w), 3162 (w), 3124 (w), 2964 (vw), 2898 (vw), 2364 (vw), 1576 (w), 1568 (w), 1456 (w), 1352 (vs), 1194 (br;vs), 1138 (s), 1060 (s), 946 (vw), 874 (vw), 842 (w), 794 (w), 742 (m), 702 (vw), 652 (m), 618 (s).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.06$  (s; 1H; H-2), 7.69 (s; 1H; H-4/H-5), 7.67 (s; 1H; H-4/H-5), 5.13 (s; 1H; OH). 4.19 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.26$  Hz; 2H; H-1'), 3.85 (s; 3H; H-1''), 3.71 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.26$  Hz; 2H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 136.9$  (s; C-2), 123.4 (s; C-4/C-5), 122.7 (s; C-4/C-5), 119.5 (quart;  $^1\text{J}_{\text{C,F}}=322$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 59.3 (s; C-2'), 51.7 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1').

### 6.2.3. 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid (DBA213)



1.00 g (3.03 mmol) 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid *rac*-108 und 960 mg (3.34 mmol, 1.10 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid wurden in 10 mL Wasser bei 70 °C für 4 h gerührt. Das Gemisch wurde mit 10 mL Ethylacetat extrahiert und die organische Phase zweimal mit je 5 mL Wasser gewaschen. Das Lösemittel der organischen Phase wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand für 3 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.30 g (2.69 mmol, 89 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$

Exakte Masse: 483.04 ( $\text{K}^+$ : 203.12,  $\text{A}^-$ : 279.92) amu

Schmelzpunkt: 44 °C

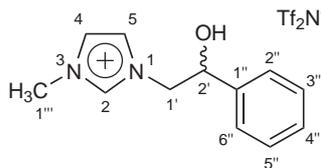
API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 203.1$  ( $\text{K}^+$ ).

(pos., charakt.)

ESI HRMS:  $m/z/\text{amu} = 203.118 \pm 0.0015$  (berechnet 203.1184)

(pos.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3518$  (br;s), 3160 (m), 3122 (m), 3102 (m), 3038 (w), 2964 (w), 1566 (m), 1496 (w), 1456 (m), 1430 (w), 1352 (vs), 1206 (br;vs), 1140 (vs), 1090 (m), 1058 (vs), 922 (vw), 892 (w), 832 (w), 792 (m), 742 (m), 704 (m), 654 (m), 618 (vs).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.05$  (s; 1H; H-2), 7.66 (s; 2H; H-4, H-5), 7.44-7.27 (m; 5H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.98 (d;  $^3J_{\text{H,H}}=4.24$  Hz; 1H; OH), 4.97-4.89 (m; 1H; H-2'), 4.41 (dd;  $^2J_{\text{H,H}}=13.74$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}}=2.92$  Hz; 1H; H-1'a), 4.22 (dd;  $^2J_{\text{H,H}}=13.74$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}}=8.77$  Hz; 1H; H-1'b), 3.86 (s; 3H; H-1''').

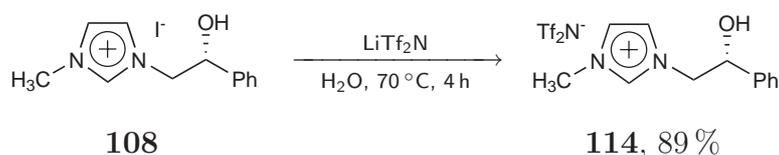
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 141.2$  (s; C-1''), 137.0 (s; C-2), 128.3 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.8 (s; C-4''), 126.0 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 123.1 (s; C-4, C-5), 119.5 (quart;  $^1J_{\text{C,F}}=321$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 70.7 (s; C-2'), 55.7 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''').

#### Röntgenstrukturanalyse:

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$
Molmasse	$481.39 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallklasse, Raumgruppe	monoklin, $\text{P2}_1/\text{n}$
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 8.3331(6) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.4906(12) \text{ \AA}$ , $\beta = 103.651(4)^\circ$ $c = 15.4749(12) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$1941.1(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Errechnete Dichte	$1.647 \text{ g m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.363 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	976
Kristallabmessungen	$0.4 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}$
$\Theta$ -Bereich der Datensammlung	1.89 bis $27.00^\circ$
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ , $-18 \leq k \leq 19$ , $-14 \leq l \leq 19$
gesammelte Reflexe / unabhängige	9229 / 4231 [ $\text{R}(\text{int}) = 0.0588$ ]
Beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2421

Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / restraints / Parameter	4231 / 0 / 333
Goodness-of-fit für $F^2$	0.919
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0458, wR2 = 0.0841
R-Indices	R1 = 0.1067, wR2 = 0.0965
Restelektronendichte	0.366 und -0.388 e Å <sup>-3</sup>

#### 6.2.4. (R)-1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid (DBA230)



(*R*)-1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)-amid **114** wurde analog zu Abschnitt 6.2.3 aus 2.20 g (7.66 mmol, 1.10 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid und 2.30 g (6.97 mmol) (*R*)-1-(2-hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid **108** dargestellt.

Ausbeute: 2.99 g (6.19 mmol, 89 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>

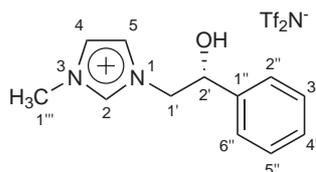
Exakte Masse: 483.04 (K<sup>+</sup>: 203.12, A<sup>-</sup>: 279.92) amu

Opt. Rotation: ( $\lambda=589$  nm, 1.42 g/100 mL)  $\alpha_D^{20}/^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} = -36.8$

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 203.1$  (K<sup>+</sup>).

(pos., charakt.)

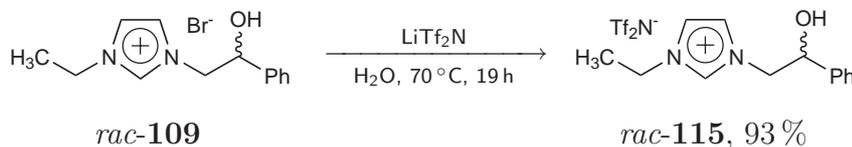
FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3526$  (br;m), 3160 (w), (charakt.) 3122 (w), 2964 (vw), 2360 (vw), 1568 (m), 1456 (m), 1352 (vs), 1198 (br;vs), 1140 (s), 1082 (w), 1058 (s), 834 (w), 790 (w), 740 (m), 704 (m), 654 (m), 616 (s).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.05$  (s; 1H; H-2), 7.68-7.63 (m; 2H; H-4, H-5), 7.25-7.43 (m; 5H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.99 (d;  $^3J_{\text{H,H}}=4.38$  Hz; 1H; OH), 4.97-4.87 (m; 1H; H-2'), 4.40 (dd;  $^3J_{\text{H,H}}=3.07$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}}=13.74$  Hz; 1H; H-1'a), 4.21 (dd;  $^3J_{\text{H,H}}=8.62$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}}=13.74$  Hz; 1H; H-1'b), 3.86 (t; 3H; H-1''').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 141.2$  (s; C-1''), 137.0 (s; C-2), 128.3 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.8 (s; C-4''), 126.0 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 123.0 (s; C-4, C-5), 119.5 (quart;  $^1J_{\text{C,F}}=321$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 70.7 (s; C-2'), 55.7 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''').

### 6.2.5. 1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid (DBA209)



In 25 mL Wasser wurden 3.00 g (10.1 mmol) 1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid *rac-109* und 3.16 g (11.0 mmol, 1.09 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid für 19 h bei 70 °C gerührt. Die zweiphasige Mischung wurde mit 150 mL Ethylacetat extrahiert und die organische Phase zweimal mit 40 mL Wasser gewaschen. Das Lösemittel der organischen Phase wurde unter verminderem Druck entfernt und der Rückstand für 3 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.69 g (9.43 mmol, 93 %)

Habitus: leicht gelbes Öl

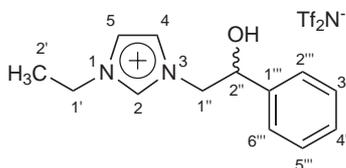
Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$

Exakte Masse: 497.05 ( $K^+$ : 217.13,  $A^-$ : 279.92) amu

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 217.1$  ( $K^+$ ).  
(pos., charakt.)

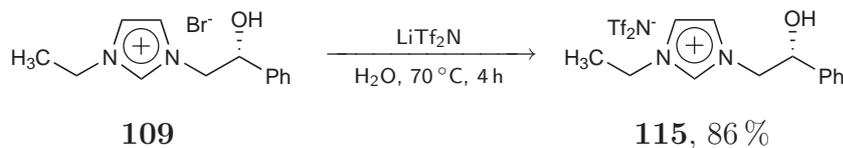
ESI HRMS:  $m/z/\text{amu} = 217.134 \pm 0.0015$  (berechnet 217.1341)  
(pos.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3524$  (br;w), 3154 (w),  
(charakt.) 3116 (w), 3094 (w), 2992 (w), 1706 (vw), 1564 (w), 1496  
(vw), 1454 (w), 1352 (s), 1198 (br;vs), 1138 (s), 1058 (s),  
834 (vw), 790 (w), 742 (w), 702 (w), 616 (s).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 9.09$  (s; 1H; H-2), 7.77-  
7.74 (m; 1H; H-4/H-5), 7.71-7.67 (m; 1H; H-4/H-5),  
7.26-7.41 (m; 5H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.99 (d;  $^3J_{\text{H,H}}=4.24$  Hz; 1H;  
OH), 4.99-4.91 (m; 1H; H-2''), 4.40 (dd;  $^3J_{\text{H,H}}=3.07$  Hz,  
 $^2J_{\text{H,H}}=13.7$  Hz; 1H; H-1''a), 4.21 (dd;  $^3J_{\text{H,H}}=8.62$  Hz,  
 $^2J_{\text{H,H}}=13.7$  Hz; 1H; H-1''b), 4.20 (quart;  $^3J_{\text{H,H}}=7.31$  Hz;  
2H; H-1'), 1.39 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=7.31$  Hz; 3H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ : (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 141.2$  (s; C-1'''), 136.2 (s;  
C-2), 128.3 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.8 (s; C-4'''), 125.9 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  
123.2 (s; C-4), 121.6 (s; C-5), 119.5 (quart;  $^1J_{\text{C,F}}=321$  Hz;  
 $\text{CF}_3$ ), 70.7 (s; C-2''), 55.8 (s; C-1''), 44.2 (s; C-1'), 15.5 (s;  
C-2').

**6.2.6. (R)-1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid (DBA231)**


Die Verbindung (*R*)-1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **115** wurde analog zu Abschnitt 6.2.3 aus 1.81 g (6.29 mmol, 1.10 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid und 1.70 g (5.72 mmol) (*R*)-1-Ethyl-3-(2-hydroxy-2-phenylethyl)imidazoliumbromid **109** bei einer Reaktionsdauer von 4 h dargestellt.

Ausbeute: 2.45 g (4.93 mmol, 86 %)

Habitus: farbloses Öl

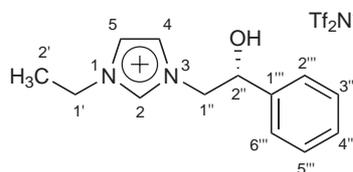
Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$

Exakte Masse: 497.05 ( $\text{K}^+$ : 217.13,  $\text{A}^-$ : 279.92) amu

Opt. Rotation: ( $\lambda=589\text{ nm}$ , 1.87 g/100 mL)  $\alpha_D^{20}/^\circ\text{ cm}^2\text{ g}^{-1} = -34.9$

API-ES MS:  $m/z/\text{amu} = 217.1$  ( $\text{K}^+$ ).  
(pos., charakt.)

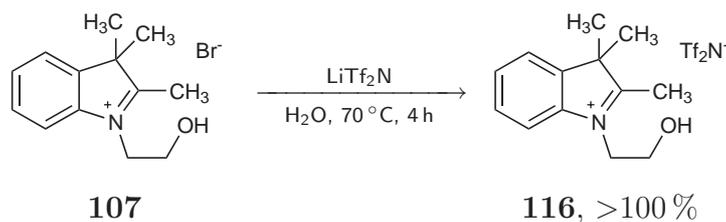
FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3526$  (br;m), 3152 (w),  
(charakt.) 3116 (w), 2990 (vw), 2358 (vw), 2330 (vw), 1564 (m),  
1456 (m), 1352 (vs), 1198 (br;vs), 1138 (s), 1058 (s), 834  
(w), 790 (w), 742 (m), 702 (m), 616 (s).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta/\text{ppm} =$  Das NMR-Spektrum ist identisch mit dem der racemischen Substanz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ /ppm = 141.2 (s; C-1'''), 136.2 (s; C-2), 128.3 (s; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.8 (s; C-4'''), 125.9 (s; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123.2 (s; C-4), 121.6 (s; C-5), 119.5 (quart;  $^1\text{J}_{\text{C,F}}=321$  Hz; CF<sub>3</sub>), 70.7 (s; C-2''), 55.8 (s; C-1''), 44.2 (s; C-1'), 15.5 (s; C-2').

### 6.2.7. 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indoliumbis(trifluormethansulfon)amid (DBA327)



2.00 g (7.04 mmol) 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indoliumbromid **107** wurden in 10 mL Wasser gelöst und mit 2.22 g (7.74 mmol, 1.10 eq) Lithiumbis-(trifluormethansulfon)amid versetzt. Die Mischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine untere, trübe Phase bildete. Es wurde für weitere 4 h bei 70 °C gerührt, wonach eine blass rosa, fast klare untere Phase erhalten wurde. Die erkaltete Mischung wurde zweimal mit je 10 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinten organischen Phasen zweimal mit je 5 mL und einmal mit 3 mL Wasser halogenidfrei gewaschen. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand für 5 h bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.10 g (>100%)

Habitus: rötliches Öl

Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>

Exakte Masse: 484.06 (K<sup>+</sup>: 204.14, A<sup>-</sup>: 279.92) amu

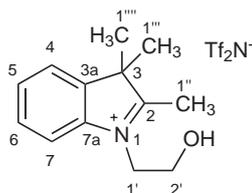
API-ES MS:  $m/z$ /amu = 204.1 (K<sup>+</sup>).

(pos., charakt.)

ESI HRMS:  $m/z$ /amu = 204.139 ± 0.0015 (berechnet 204.1388)

(pos.)

FT-IR: (Film, NaCl-Scheiben)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3538$  (br;s), 3110 (w), 3066 (w), 2982 (m), 2940 (m), 2892 (w), 2590 (vw), 2360 (vw), 1934 (vw), 1848 (vw), 1802 (vw), 1628 (m), 1608 (m), 1596 (m), 1482 (s), 1462 (s), 1348 (br;s), 1206 (br;s), 1140 (s), 1058 (s), 994 (w), 936 (w), 874 (w), 792 (m), 764 (s), 742 (s), 682 (w), 654 (s), 618 (vs).

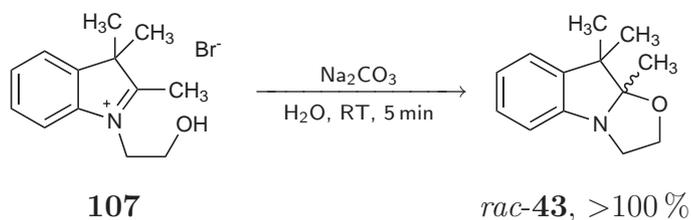


$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 7.99\text{-}7.90$  (m; 1H; H-7), 7.87-7.79 (m; 1H; H-4), 7.66-7.57 (m; 2H; H-5, H-6), 4.59 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.12$  Hz; 2H; H-1'), 3.88 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=5.12$  Hz; 2H; H-2'), 2.81 (s; 3H; H-1''), 1.55 (s; 6H; H-1''', H-1''''). Das OH-Signal war aufgrund sehr schnellen Austauschs auf ca. 1 ppm verbreitert und daher nicht genau lokalisierbar.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ : (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 197.8$  (s; C-2), 141.8 (s; C-3a), 141.1 (s; C-7a), 129.3 (s; C-6), 128.8 (s; C-5), 123.4 (s; C-4), 119.5 (quart;  $^1J_{\text{C,F}}=321$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 115.6 (s; C-7), 57.8 (s; C-2'), 54.3 (s; C-3), 50.3 (s; C-1'), 22.0 (s; C-1''', C-1''''), 14.3 (s; C-1'').

## 7. Schaltbarkeit hydroxyfunktionalisierter Indoliumsalze

### 7.1. 3a,4,4-Trimethyloxazolidino[3,2-a]indolin (DBA305)



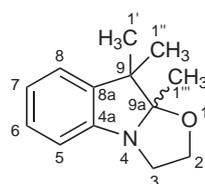
Zu 500 mg (1.76 mmol) 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3*H*-indoliumbromid **107** in 5 mL Wasser wurden unter Rühren tropfenweise 187 mg (1.76 mmol, 1.00 eq) Natriumcarbonat in 5 mL Wasser gegeben, wobei sofort eine Trübung auftrat. Die trübe Mischung wurde dreimal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 5 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt zersetzte sich partiell innerhalb einiger Stunden.

Ausbeute: 0.41 g (>100 %)

Habitus: farbloses Öl

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO

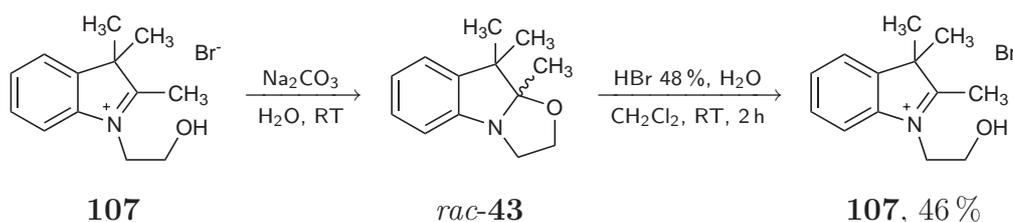
Exakte Masse: 203.13 amu



<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm = 7.13-7.03 (m; 2H; H-5, H-6), 6.88-6.76 (m; 2H; H-7, H-8), 3.80-3.63 (m; 2H; H-2/3), 3.53-3.40 (m; 1H; H-2/3), 3.39-3.26 (m; 1H; H-2/3), 1.32 (s; 3H; H-1'/H-1''), 1.27 (s; 3H; H-1'/H-1''), 1.08 (s; 3H; H-1''').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 150.8$  (s; C-4a), 139.5 (s; C-8a), 127.2 (s; C-5/6), 122.1 (s; C-5/6), 120.1 (s; C-7/8), 111.7 (s; C-7/8), 108.1 (s; C-9a), 62.3 (s; C-2/3), 49.2 (s; C-2/3), 46.2 (s; C-9), 27.7 (s; C-1'''), 20.5 (s; C-1'/C-1''), 17.0 (s; C-1'/C-1''),

## 7.2. 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indoliumbromid (DBA325)



500 mg (1.76 mmol) 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indoliumbromid **107** wurden in 5 mL Wasser gelöst und tropfenweise mit 187 mg (1.76 mmol, 1.00 eq) Natriumcarbonat in 5 mL Wasser versetzt, wobei sich eine Trübung einstellte. Die Mischung wurde für 15 min gerührt und dreimal mit je 5 mL Dichlormethan extrahiert. Zu der organischen Phase wurden 95.5  $\mu\text{L}$  (142 mg, 1.76 mmol, 1.00 eq) 48%iger Bromwasserstoffsäure zugegeben und gerührt, worauf sich eine Trübung einstellte. Es wurde für 15 min gerührt, 5 mL Wasser zugesetzt und für weitere 90 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische zweimal mit je 5 mL Wasser extrahiert. Die wässrigen Phasen wurden vereinigt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein gelbliches Öl zurückblieb. Dieses wurde mit 5 mL Aceton versetzt und auf einem Eisbad gerührt, wobei über 30 min feiner, farbloser Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und im Membranpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.23 g (0.81 mmol, 46 %)

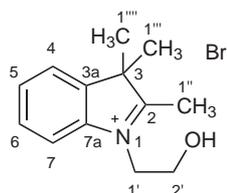
Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BrNO}$

Exakte Masse: 283.06 ( $\text{K}^+$ : 204.14,  $\text{A}^-$ : 78.92) amu

Schmelzpunkt: 190 °C (Literatur: 195 °C [2])

FT-IR: (CsI)  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3290$  (s), 3258 (br;s), 3060 (w), 3026 (m), 3016 (w), 2972 (m), 2932 (m), 2870 (m), 2462 (w), 1626 (m), 1608 (m), 1590 (m), 1482 (s), 1466 (s), 1404 (m), 1380 (m), 1368 (m), 1304 (m), 1272 (m), 1128 (m), 1094 (s), 1074 (s), 1062 (s), 996 (m), 944 (m), 876 (m), 780 (vs), 680 (m), 606 (m), 584 (m), 492 (m), 454 (s).



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 8.00\text{-}7.93$  (m; 1H; H-7), 7.88-7.81 (m; 1H; H-4), 7.64-7.56 (m; 2H; H-5, H-6), 4.60 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=4.82$  Hz; 2H; H-1'), 3.87 (t;  $^3J_{\text{H,H}}=4.82$  Hz; 2H; H-2'), 2.83 (s; 3H; H-1''), 1.54 (s; 6H; H-1''', H-1'''). Das OH-Signal war aufgrund sehr schnellen Austauschs auf ca. 1 ppm verbreitert und daher nicht genau lokalisierbar.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta/\text{ppm} = 197.7$  (s; C-2), 141.8 (s; C-3a), 141.1 (s; C-7a), 129.3 (s; C-6), 128.8 (s; C-5), 123.4 (s; C-4), 115.6 (s; C-7), 57.8 (s; C-2'), 54.2 (s; C-3), 50.3 (s; C-1'), 22.0 (s; C-1''', C-1'''), 14.4 (s; C-1'').

# Teil VIII.

## Anhang

### A. Glossar

ARING .....	acoustic ringing
COD .....	Cyclooctadien
COSY .....	COrrrelation SpectroscopY
CPMG .....	CARR-PURCELL-MEIBOOM-GILL
DABCO .....	Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBU .....	1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en
DMSO .....	Dimethylsulfoxid
DOSY .....	diffusion ordered spectroscopy
FID .....	free induction decay
HMBC .....	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC .....	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOESY .....	Heteronuclear OVERHAUSER effect spectroscopy
IL .....	ionic liquid, ionische Flüssigkeit
LED .....	Longitudinal EDDY current Delay
MRI .....	magnetic resonance imaging
NMR .....	nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
NOE .....	nuclear Overhauser effect
PGSE .....	Pulsed Gradient Spin Echo
PHIP .....	para-hydrogen induced polarization
RIDE .....	ring down eliminate
RT .....	Raumtemperatur
RTIL .....	room temperature ionic liquid

STE .....	STimulated Echo
Tf .....	Triflyl, $\text{CF}_3\text{SO}_2^-$
THF .....	Tetrahydrofuran
TMS .....	Tetramethylsilan
WATERGATE .....	WATER suppression by GrAdient Tailored Excitation

## B. Literatur

- [1] E. L. Zaitseva, A. L. Prokhoda, L. Kurkovsk, R. R. Shifrina, N. S. Kardash, D. A. Drapkina, V. A. Krongauz, „Synthesis of methacryloyloxyethyl derivatives of spiropyranes of indoline series“, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1973**, *9*, 1233–1239.
- [2] F. M. Raymo, S. Giordani, A. J. P. White, D. J. Williams, „Digital processing with a three-state molecular switch“, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4158–4169.
- [3] S.-T. Lin, M.-F. Ding, C.-W. Chang, S.-S. Lue, „Nuclear magnetic resonance spectroscopic study on ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts“, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9441–9446.
- [4] K. M. Dieter, C. J. Dymek, N. E. Heimer, J. W. Rovang, J. S. Wilkes, „Ionic structure and interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-AlCl<sub>3</sub> molten-salts“, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2722–2726.
- [5] S. T. Handy, M. Okello, „The 2-position of imidazolium ionic liquids: Substitution and exchange“, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1915–1918.
- [6] A. G. Avent, P. A. Chaloner, M. P. Day, K. R. Seddon, T. Welton, „Evidence for hydrogen bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its implications for room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids“, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3405–3413.
- [7] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, „A highly efficient synthetic procedure for deuterating imidazoles and imidazolium salts“, *Chem. Commun.* **2001**, 367–368.
- [8] T. Welton, „Ionic liquids in catalysis“, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459–2477.
- [9] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, „Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis“, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3691.
- [10] D. B. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, „Ionic liquids: Applications in catalysis“, *Catal. Today* **2002**, *74*, 157–189.
- [11] P. Wasserscheid, W. Keim, „ Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse “, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3773–3789.

- 
- [12] T. Welton, „Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis“, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- [13] R. Sheldon, „Catalytic reactions in ionic liquids“, *Chem. Commun.* **2001**, 2399–2407.
- [14] P. Wasserscheid, T. Welton (Editors), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [15] P. T. Anastas, T. C. Williamson, „Green chemistry: An overview“, *ACS Symp. Ser.* **1996**, *626*, 1–17.
- [16] J. H. Clark, „Green chemistry: Challenges and opportunities“, *Green Chem.* **1999**, *1*, 1–8.
- [17] T. Collins, „Toward sustainable chemistry“, *Science* **2001**, *291*, 48–49.
- [18] R. Alley, T. Berntsen, N. L. Bindoff, Z. Chen, A. Chidthaisong, P. Friedlingstein, J. Gregory, G. Hegerl, M. Heimann, B. Hewitson, B. Hoskins, F. Joos, J. Jouzel, V. Kattsov, U. Lohmann, M. Manning, T. Matsuno, M. Molina, N. Nicholls, J. Overpeck, D. Qin, G. Raga, V. Ramaswamy, J. Ren, M. Rusticucci, S. Solomon, R. Somerville, T. F. Stocker, P. Stott, R. J. Stouffer, P. Whetton, R. A. Wood, D. Wratt, „Climate change 2007: The physical science basis“, Technical report, Intergovernmental Panel on Climate Change, Genf, **2007**.
- [19] A. Gore, *An Inconvenient Truth*, Rodale Books, New York, **2006**.
- [20] S. Chowdhury, R. S. Mohan, J. L. Scott, „Reactivity of ionic liquids“, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363–2389.
- [21] J. Dupont, J. Spencer, „1,3-Dialkylimidazoliumsalze: Ionische Flüssigkeiten, aber keine unschuldigen Solventien“, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5408–5409, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *40*, 5296–5297.
- [22] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, 1800.
- [23] J. Yoke, J. F. Weiss, G. Tollin, „Reactions of triethylamine with copper(I) and copper(II) halides“, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1210–1212.
- [24] R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, „Raman spectra of molten aluminum-chloride – 1-butylpyridinium chloride systems at ambient-temperatures“, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2728–2729.

- [25] P. C. Trulove, R. A. Osteryoung, „Proton speciation in ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids“, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3980–3985.
- [26] J. L. E. Campbell, K. E. Johnson, „Speciation of the proton in ambient-temperature molten salts“, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3809–3815.
- [27] T. A. Zawodzinski Jr., R. A. Osteryoung, „Oxide and hydroxide species formed on addition of water in ambient-temperature chloroaluminate melts. An O-17 NMR study“, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2842–2847.
- [28] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, „Dialkylimidazolium chloroaluminate melts – A new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis“, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264.
- [29] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, „Friedel crafts reactions in ambient-temperature molten salt“, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480–483.
- [30] T. A. Zawodzinski Jr., R. A. Osteryoung, „Aspects of the chemistry of water in ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids: Oxygen-17 NMR studies“, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2920–2.
- [31] S. G. Lee, „Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications“, *Chem. Commun.* **2006**, 1049–1063.
- [32] J. H. Davis, „Task-specific ionic liquids“, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072–1077.
- [33] L. P. N. Rebelo, J. N. C. Lopes, J. M. S. S. Esperanca, E. Filipe, „On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids“, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6040–6043.
- [34] K. Swiderski, A. McLean, C. M. Gordon, D. H. Vaughan, „Estimates of internal energies of vaporisation of some room temperature ionic liquids“, *Chem. Commun.* **2004**, 2178–2179.
- [35] D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. De Long, P. C. Trulove, „Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts“, *Green Chem.* **2003**, *5*, 724–727.
- [36] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, „The distillation and volatility of ionic liquids“, *Nature* **2006**, *439*, 831–834.

- [37] J. P. Armstrong, C. Hurst, R. G. Jones, P. Licence, K. R. J. Lovelock, C. J. Satterley, I. J. Villar-Garcia, „Vapourisation of ionic liquids“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 982–990.
- [38] B. A. DaSilveira, L. S. Santos, F. M. Nachtigall, M. N. Eberlin, J. Dupont, „On the species involved in the vaporization of imidazolium ionic liquids in a steam-distillation-like process“, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7409–7412, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7251–7254.
- [39] F. C. Gozzo, L. S. Santos, R. Augusti, C. S. Consorti, J. Dupont, M. N. Eberlin, „Gaseous supramolecules of imidazolium ionic liquids: Magic numbers and intrinsic strengths of hydrogen bonds“, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6187–6193.
- [40] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, „Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation“, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156–164.
- [41] C. Tran, S. Lacerda, D. Oliveira, „Absorption of water by room-temperature ionic liquids: Effect of anions on concentration and state of water“, *Appl. Spectrosc.* **2003**, *57*, 152–157.
- [42] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, „Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts“, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [43] A. R. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner, A. I. Cooper, K. A. Johnson, „In situ crystallization of ionic liquids with melting points below  $-25^{\circ}\text{C}$ “, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 742–745.
- [44] W. Xu, E. Cooper, C. Angell, „Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures and fragilities“, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6170–6178.
- [45] K. Binnemans, „Ionic liquid crystals“, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148–4204.
- [46] J. Y. Z. Chiou, J. N. Chen, J. S. Lei, I. J. B. Lin, „Ionic liquid crystals of imidazolium salts with a pendant hydroxyl group“, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2972–2977.

- [47] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, „The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals“, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133–2139.
- [48] R. Hagiwara, Y. Ito, „Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions“, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 221–227.
- [49] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, „Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion“, *Chem. Commun.* **2001**, 1430–1431.
- [50] K. Harris, M. Kanakubo, L. Woolf, „Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquids 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide“, *J. Chem. Eng. Data.* **2007**, aSAP.
- [51] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, „Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species“, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16593–16600.
- [52] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, „Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids“, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275–2287.
- [53] C. Reichardt, „Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators“, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [54] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [55] C. Reichardt, „Polarity of ionic liquids empirically determined by means of solvatochromic pyridinium *N*-phenolate betaine dye“, *Green Chem.* **2005**, *7*, 339–351.
- [56] M. J. Earle, B. S. Engel, K. R. Seddon, „Keto-enol tautomerism as a polarity indicator in ionic liquids“, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 149–150.
- [57] M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, „Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes“, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 433–435.

- [58] J. Kumelan, I. P. S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer, „Solubility of CO<sub>2</sub> in the ionic liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N]“, *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 1396–1401.
- [59] J. Kumelan, A. P. S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer, „Solubility of CO<sub>2</sub> in the ionic liquids [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] and [bmim][PF<sub>6</sub>]“, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1802–1807.
- [60] O. C. Andre, D. P. J, L. Gabor, „Carbon monoxide solubility in ionic liquids: determination, prediction and relevance to hydroformylation“, *Chem. Commun.* **2004**, 1070–1.
- [61] J. Kumelan, A. P. S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer, „Solubility of CO in the ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]“, *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *228*, 207–211.
- [62] P. J. Dyson, G. Laurency, C. A. Ohlin, J. Vallance, T. Welton, „Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation“, *Chem. Commun.* **2003**, 2418–2419.
- [63] J. Kumelan, A. P. S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer, „Solubility of H<sub>2</sub> in the ionic liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N]“, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1364–1367.
- [64] J. Kumelan, A. P. S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer, „Solubility of H<sub>2</sub> in the ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]“, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 11–14.
- [65] G. Drake, T. Hawkins, A. Brand, L. Hall, M. Mckay, A. Vij, I. Ismail, „Energetic, low-melting salts of simple heterocycles“, *Prop. Expl. Pyrotech.* **2003**, *28*, 174–180.
- [66] W. Ogihara, M. Yoshizawa, H. Ohno, „Novel ionic liquids composed of only azole ions“, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1022–1023.
- [67] C. F. Ye, J. C. Xiao, B. Twamley, J. M. Shreeve, „Energetic salts of azotetrazolate, iminobis(5-tetrazolate) and 5,5'-bis(tetrazolate)“, *Chem. Commun.* **2005**, 2750–2752.
- [68] H. Xue, Y. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, „Energetic azolium azolate salts“, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5068–5072.
- [69] A. R. Katritzky, S. Singh, K. Kirichenko, M. Smiglak, J. D. Holbrey, W. M. Reichert, S. K. Spear, R. D. Rogers, „In search of ionic liquids incorporating azolate anions“, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4630–4641.

- [70] A. Katritzky, H. Yang, D. Zhang, K. Kirichenko, M. Smiglak, J. Holbrey, W. Reichert, R. Rogers, „Strategies toward the design of energetic ionic liquids: Nitro- and nitrile-substituted N,N'-dialkylimidazolium salts“, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 349–358.
- [71] M. Smiglak, W. Reichert, J. Holbrey, J. Wilkes, L. Sun, J. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. Katritzky, R. Rogers, „Combustible ionic liquids by design: Is laboratory safety another ionic liquid myth?“, *Chem. Commun.* **2006**, 2554–2556.
- [72] H. Ohno (Editor), *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2005**.
- [73] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki, „Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide“, *Chem. Lett.* **2000**, 922–923.
- [74] U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, „Water-induced accelerated ion diffusion: Voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(s)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids“, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009–1015.
- [75] J. Fuller, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, „The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: Electrochemical couples and physical properties“, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3881–3886.
- [76] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, „Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids“, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9142–9147.
- [77] A. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, „Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures“, *Chem. Commun.* **2003**, 70–71.
- [78] A. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed, V. Tambyrajah, Patent, **2001**, pCT/GB01/04306.

- [79] A. P. Abbott, C. A. Eardley, N. S. Farley, A. Pratt, „Novel room temperature molten salts for aluminium electrodeposition“, *Trans Inst. Metal Finish.* **1999**, *77*, 26.
- [80] L. Xiao, K. E. Johnson, „Ionic liquids derived from trialkylsulfonium bromides: Physicochemical properties and potential applications“, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 491–498.
- [81] M. Ma, K. E. Johnson, „Some physicochemical characteristics of molten-salts derived from trimethylsulfonium bromide“, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 593–598.
- [82] Z. Fei, D. Zhao, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, „Brønsted acidic ionic liquids and their zwitterions: Synthesis, characterization and  $pK_a$  determination“, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4886–4893.
- [83] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, „CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid“, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926–927.
- [84] J. Fraga-Dubreuil, J. Bazureau, „Grafted ionic liquid-phase-supported synthesis of small organic molecules“, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6097–6100.
- [85] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, „Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: 1-alkyl(alkyl ether)-3-methylimidazolium perfluoroalkyltrifluoroborate“, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6581–6591.
- [86] J. Pernak, K. Sobaszekiewicz, J. Foksowicz-Flaczyk, „Ionic liquids with symmetrical dialkoxymethyl-substituted imidazolium cations“, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3479–3485.
- [87] J. Davis, James H., „Functionalized ionic liquids, and methods of use thereof“, Patent, **2003**, WO03086605, US2004035293 und weitere.
- [88] M. Schmidt, N. Ignatyev, U. Heider, P. Sartori, A. Kucheryna, „Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkansulfonsäureestern und deren Salzen“, Patent, **2003**, WO03053918A2.
- [89] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, „Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids“, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965–967.

- [90] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, „Molecular states of water in room temperature ionic liquids“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192–5200.
- [91] J. Fuller, R. T. Carlin, *Proc. Electrochem. Soc.* **1999**, *98*, 227.
- [92] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, „Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids“, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2398–2399.
- [93] W. C. Guida, D. J. Mathre, „Phase-transfer alkylation of heterocycles in the presence of 18-crown-6 and potassium tert.-butoxide“, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3172–3176.
- [94] B. Pilarski, „A new method for *N*-alkylation of imidazoles and benzimidazoles“, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1078–1080.
- [95] E. Alcalde, M. Alemany, M. Gisbert, „Heterocyclic betaines. 30. A direct synthetic approach to novel quadrupolar [1(4)]azolophanes“, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 15171–15188.
- [96] M. A. Phillips, „The formation of 2-substituted benziminazoles“, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2393.
- [97] J. Ding, D. W. Armstrong, „Chiral ionic liquids: Synthesis and applications“, *Chirality* **2005**, *17*, 281–292.
- [98] C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A. C. Gaumont, J. C. Plaquevent, „Ionic liquids and chirality: Opportunities and challenges“, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3081–3093.
- [99] R. Gausepohl, P. Buskens, J. Kleinen, A. Bruckmann, C. W. Lehmann, J. Klankermayer, W. Leitner, „Hoch enantioselektive Aza-Baylis-Hillman-Reaktion in einem chiralen Reaktionsmedium“, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3772–3775, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3689–3692.
- [100] W. S. Miao, T. H. Chan, „Exploration of ionic liquids as soluble supports for organic synthesis. Demonstration with a Suzuki coupling reaction“, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 5003–5005.
- [101] Y. Guindon, M. Therien, Y. Girard, C. Yoakim, „Regiocontrolled opening of cyclic ethers using dimethylboron bromide“, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1680–1686.

- [102] S. K. Kang, W. S. Kim, B. H. Moon, „An effective method for the preparation of  $\omega$ -bromoalkanols from  $\alpha,\omega$ -diols“, *Synthesis* **1985**, 1161–1162.
- [103] A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [104] M. Christmann, S. Bräse, *Asymmetric Synthesis – The Essentials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [105] P. Besse, H. Veschambre, „Chemical and biological synthesis of chiral epoxides“, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8885–8927.
- [106] V. Schurig, F. Betschinger, „Metal-mediated enantioselective access to unfunctionalized aliphatic oxiranes – prochiral and chiral recognition“, *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 873–888.
- [107] H. Glas, W. R. Thiel, „Microwave assisted synthesis of chiral imidazolyl and pyrazolyl alcohols“, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5509–5510.
- [108] H. Kotsuki, H. Hayakawa, M. Wakao, T. Shimanouchi, M. Ochi, „Synthesis of novel chiral diazole ligands for enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde“, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2665–2668.
- [109] H. Kotsuki, M. Wakao, H. Hayakawa, T. Shimanouchi, M. Shiro, „Synthesis of novel chiral diazole derivative ligands for the enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde“, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8915–8920.
- [110] J. D. Holbrey, M. B. Turner, W. M. Reichert, R. D. Rogers, „New ionic liquids containing an appended hydroxyl functionality from the atom-efficient, one-pot reaction of 1-methylimidazole and acid with propylene oxide“, *Green Chem.* **2003**, *5*, 731–736.
- [111] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, „A stable crystalline carbene“, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [112] I. A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, „Electronic stabilization of nucleophilic carbenes“, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [113] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, „Essays on organometallic chemistry. Part 11. *N*-heterocyclic carbenes: State of the art in transition-metal-complex synthesis“, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12–22.

- [114] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, „Abnormal binding in a carbene complex formed from an imidazolium salt and a metal hydride complex“, *Chem. Commun.* **2001**, 2274–2275.
- [115] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, „Abnormal ligand binding and reversible ring hydrogenation in the reaction of imidazolium salts with  $\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2$ “, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473–10481.
- [116] G. Bertrand (Editor), *Carbene Chemistry. From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents*, CRC Press, Boca Raton, **2002**.
- [117] W. A. Herrmann, C. Kocher, „*N*-Heterocyclische Carbene“, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2163–2187.
- [118] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, „On the question of stability, conjugation, and aromaticity in imidazol-2-ylidenes and their silicon analogs“, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023–2038.
- [119] V. K. Aggarwal, I. Emme, A. Mereu, „Unexpected side reactions of imidazolium-based ionic liquids in the base-catalysed Baylis-Hillman reaction“, *Chem. Commun.* **2002**, 1612–1613.
- [120] B. Gorodetsky, T. Ramnial, N. Branda, J. Clyburne, „Electrochemical reduction of an imidazolium cation: A convenient preparation of imidazol-2-ylidenes and their observation in an ionic liquid“, *Chem. Commun.* **2004**, 1972–1973.
- [121] R. A. Olofson, J. S. Michelmay, W. R. Thompson, „Heterocyclic nitrogen ylides“, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1865–1866.
- [122] J. L. Wong, J. H. Keck Jr., „Positional reactivities and mechanisms of deuteration of 1-methylimidazole in pD and -D<sub>0</sub> regions – reinvestigation of kinetics of H-2 exchange in imidazole“, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2398–2403.
- [123] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, „Formation and stability of *N*-heterocyclic carbenes in water: The carbon acid pK<sub>a</sub> of imidazolium cations in aqueous solution“, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366–4374.
- [124] Y. J. Kim, A. Streitwieser, „Basicity of a stable carbene, 1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidene, in THF“, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5757–5761.

- [125] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, „Stable carbenes as strong bases“, *Chem. Commun.* **1995**, 1267–1268.
- [126] M. Eigen, „Protonenübertragung, Säure-Base-Katalyse und enzymatische Hydrolyse. Teil I: Elementarvorgänge“, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 489–508, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 1–19.
- [127] L. S. Ott, M. L. Cline, M. Deetlefs, K. R. Seddon, R. G. Finke, „Nanoclusters in ionic liquids: Evidence for *N*-heterocyclic carbene formation from imidazolium-based ionic liquids detected by H-2 NMR“, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5758–5759.
- [128] C. Hardacre, S. McMath, M. Nieuwenhuyzen, D. Bowron, A. Soper, „Liquid structure of 1, 3-dimethylimidazolium salts“, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, S159–S166.
- [129] P. L. Arnold, M. Rodden, K. M. Davis, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, „Asymmetric lithium(I) and copper(II) alkoxy-*N*-heterocyclic carbene complexes: crystallographic characterisation and lewis acid catalysis“, *Chem. Commun.* **2004**, 1612–1613.
- [130] P. Arnold, M. Rodden, C. Wilson, „Thermally stable potassium *N*-heterocyclic carbene complexes with alkoxide ligands, and a polymeric crystal structure with distorted, bridging carbenes“, *Chem. Commun.* **2005**, 1743–1745.
- [131] P. L. Arnold, S. T. Liddle, „Regioselective C-H activation of lanthanide-bound *N*-heterocyclic carbenes“, *Chem. Commun.* **2005**, 5638–5640.
- [132] J. Ashby, D. Griffiths, „Methyl iodide as a cyclodeaminating agent“, *Synthesis* **1975**, 511–512.
- [133] P. G. Jessop, D. J. Heldebrant, X. W. Li, C. A. Eckert, C. L. Liotta, „Reversible nonpolar-to-polar solvent“, *Nature* **2005**, *436*, 1102–1102.
- [134] D. J. Heldebrant, P. G. Jessop, C. A. Thomas, C. A. Eckert, C. L. Liotta, „The reaction of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) with carbon dioxide“, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5335–5338.
- [135] R. R. Ernst, „Kernresonanz-Fourier-Transformations-Spektroskopie“, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 817–836, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 805–823.

- [136] R. Freeman, „A short history of NMR“, *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, *31*, 1004–1005.
- [137] S. Berger, B. S., *200 and More NMR Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [138] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1999**.
- [139] H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, „Zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Grundlagen und Übersicht über die Experimente“, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 507–554, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 490–536.
- [140] Fortsetzungsbände: *Annu. Rep. NMR. Spectros.*
- [141] E. M. Haacke, R. W. Brown, M. L. Thompson, R. Venkatesan, *Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [142] V. I. Bakhmutov, *Practical Nuclear Magnetic Resonance Relaxation for Chemists*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2004**.
- [143] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, „Diffusions-NMR-Spektroskopie in der Supramolekularen und Kombinatorischen Chemie: ein alter Parameter – neue Erkenntnisse“, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524–560, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520–554.
- [144] C. S. Johnson, „Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: Principles and applications“, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203–256.
- [145] A. Einstein, „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“, *Anal. Phys.* **1905**, *17*, 549–560.
- [146] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, „Spin diffusion measurements – spin echoes in presence of a time-dependent field gradient“, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.
- [147] D. H. Wu, A. Chen, C. S. Johnson, „Flow imaging by means of 1D pulsed-field-gradient NMR with application to electroosmotic flow“, *J. Magn. Reson., Ser A* **1995**, *115*, 123–126.

- 
- [148] S. J. Gibbs, C. S. Johnson, „A PFG NMR experiment for accurate diffusion and flow studies in the presence of eddy currents“, *J. Magn. Reson.* **1991**, *93*, 395–402.
- [149] D. H. Wu, A. D. Chen, C. S. Johnson, „An improved diffusion-ordered spectroscopy experiment incorporating bipolar gradient pulses“, *J. Magn. Reson., Ser A* **1995**, *115*, 260–264.
- [150] M. Gueron, P. Plateau, M. Decorps, „Solvent signal suppression in NMR“, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1991**, *23*, 135–209.
- [151] M. Piotto, V. Saudek, V. Sklenar, „Gradient-tailored excitation for single-quantum NMR-spectroscopy of aqueous-solutions“, *J. Biomol. NMR* **1992**, *2*, 661–665.
- [152] S. L. Patt, B. Sykes, „Water eliminated fourier-transform NMR-spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3182–3184.
- [153] R. K. Gupta, „Dynamic range problem in fourier-transform NMR - modified WEFT pulse sequence“, *J. Magn. Reson.* **1976**, *24*, 461–465.
- [154] C. T. W. Moonen, P. C. M. Van Zijl, „Highly effective water suppression for in vivo proton NMR-spectroscopy (DRYSTEAM)“, *J. Magn. Reson.* **1990**, *88*, 28–41.
- [155] P. C. M. Van Zijl, C. T. W. Moonen, „Complete water suppression for solutions of large molecules based on diffusional differences between solute and solvent (DRYCLEAN)“, *J. Magn. Reson.* **1990**, *87*, 18–25.
- [156] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. D. Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, „NMR nomenclature. nuclear spin properties and conventions for chemical shifts“, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [157] D. L. VanderHart, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance* **1996**, *5*, 2938.
- [158] P. C. M. Van Zijl, S. Sukumar, M. O. Johnson, P. Webb, R. E. Hurd, „Optimized shimming for high-resolution NMR using 3-dimensional image-based field-mapping“, *J. Magn. Reson., Ser A* **1994**, *111*, 203–207.
- [159] H. Barjat, P. B. Chilvers, B. K. Fetler, T. J. Horne, G. A. Morris, „A practical method for automated shimming with normal spectrometer hardware“, *J. Magn. Reson.* **1997**, *125*, 197–201.

- [160] S. Sukumar, M. O. Johnson, R. E. Hurd, P. C. M. Van Zijl, „Automated shimming for deuterated solvents using field profiling“, *J. Magn. Reson.* **1997**, *125*, 159–162.
- [161] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR Spectroscopy of the Non-Metallic Elements*, Wiley, Chichester, **1997**.
- [162] B. K. Carpenter, *Determination of Organic Reaction Mechanisms*, John Wiley & Sons, Hoboken, **1984**.
- [163] R. A. Pascal, M. W. Baum, C. K. Wagner, L. R. Rodgers, D. S. Huang, „Measurement of deuterium kinetic isotope effects in organic and biochemical reactions by natural abundance deuterium NMR spectroscopy“, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6477–6482.
- [164] D. A. Singleton, A. A. Thomas, „High-precision simultaneous determination of multiple small kinetic isotope effects at natural abundance“, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9357–9358.
- [165] D. A. Singleton, M. J. Szymanski, „Simultaneous determination of intermolecular and intramolecular C-13 and H-2 kinetic isotope effects at natural abundance“, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9455–9456.
- [166] P. S. Belton, I. J. Cox, R. K. Harris, „Experimental sulphur-33 nuclear magnetic resonance spectroscopy“, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1985**, *81*, 63–75.
- [167] T. Umecky, M. Kanakubo, Y. Ikushima, „Self-diffusion coefficients of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with pulsed-field gradient spin-echo NMR technique“, *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *228-229*, 329–333.
- [168] R. Giernoth, D. Bankmann, „Magnetic resonance spectroscopy in ionic liquids“, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2007**, DOI: 10.1016/j.pnmrs.2007.02.007.
- [169] P. C. Trulove, D. K. Sukumaran, R. A. Osteryoung, „NMR studies of the proton equilibrium in basic ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids“, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4396–401.
- [170] R. A. Mantz, P. C. Trulove, R. T. Carlin, T. L. Theim, R. A. Osteryoung, „Gutmann acceptor properties of LiCl, NaCl, and KCl buffered ambient-

- temperature chloroaluminate ionic liquids“, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1227–1232.
- [171] N. Papageorgiou, F.-P. Emmenegger, „The effect of cosolvents and additives on the electrochemical properties of [(Me)<sub>3</sub>PhN][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] melts“, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 245–252.
- [172] C. K. Larive, M. Lin, B. J. Piersma, W. R. Carper, „Diffusion ordered spectroscopy of room-temperature chloroaluminate melts“, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12409–12412.
- [173] W. R. Carper, G. J. Mains, B. J. Piersma, S. L. Mansfield, C. K. Larive, „C-13 NMR relaxation and h-1 diffusion (DOSY) studies of an acidic chloroaluminate melt“, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4724–4728.
- [174] C. K. Larive, M. Lin, B. S. Kinnear, B. J. Piersma, C. E. Keller, W. R. Carper, „C-13 and Al-27 NMR relaxation, viscosity, and H-1 diffusion studies of an ethylaluminum dichloride melt“, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1717–1723.
- [175] A. Durazo, M. M. Abu-Omar, „Deuterium NMR spectroscopy is a versatile and economical tool for monitoring reaction kinetics in ionic liquids“, *Chem. Commun.* **2002**, 66–67.
- [176] G. S. Owens, A. Durazo, M. M. Abu-Omar, „Kinetics of MTO-catalyzed olefin epoxidation in ambient temperature ionic liquids: UV/VIS and H-2 NMR study“, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3053–3059.
- [177] A. Lyčka, R. Doleček, P. Šimůnek, V. Macháček, „15N NMR spectra of some ionic liquids based on 1,3-disubstituted imidazolium cations“, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 521–523.
- [178] S. Brenna, T. Posset, J. Furrer, J. Blümel, „14N NMR and two-dimensional suspension 1H and 13C HRMAS NMR spectroscopy of ionic liquids immobilized on silica“, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2880–2888.
- [179] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, „Pulsed-gradient spin-echo H-1 and F-19 NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids“, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4603–4610.

- [180] J.-F. Huang, P.-Y. Chen, I.-W. Sun, S. P. Wang, „NMR evidence of hydrogen bonding in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room temperature ionic liquid“, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *320*, 7–11.
- [181] D. Nama, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, T. J. Geldbach, P. J. Dyson, „H-1, F-19-HOESY and PGSE diffusion studies on ionic liquids: The effect of co-solvent on structure“, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1907–1911.
- [182] A. Mele, G. Romanò, M. Giannone, E. Ragg, G. Fronza, G. Raos, V. Marcon, „The local structure of ionic liquids: cation-cation NOE interactions and internuclear distances in neat [BMIM][BF<sub>4</sub>] and [BDMIM][BF<sub>4</sub>]“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1123–1126.
- [183] G. Crank, A. Mursyidi, „Photochemistry of heterocyclics 3. Photolysis of various 2-substituted benzimidazoles“, *Aust. J. Chem.* **1982**, *35*, 775–784.
- [184] E. R. Cole, G. Crank, E. Lye, „Photochemistry of heterocycles 2. Photolysis of benzimidazole and its 2-alkyl derivatives“, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 2675–2684.
- [185] S. J. Dominianni, T. T. Yen, „Oral hypoglycemic agents – discovery and structure-activity-relationships of phenacylimidazolium halides“, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2301–2306.
- [186] S. Arenz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [187] Solvent Innovation GmbH, persönliche Mitteilung.
- [188] X. He, T. H. Chan, „New non-volatile and odorless organosulfur compounds anchored on ionic liquids. Recyclable reagents for swern oxidation“, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3389–3394.
- [189] Z. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, „Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: Aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyl-trifluoroborates“, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 752–766.
- [190] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y. M. Tan, T. Welton, J. A. Zora, „Hydrogen-bonding in imidazolium salts and its implications for ambient-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids“, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3467–3472.

- [191] A. V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, „Das nichtkoordinierende Anion  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ , koordiniert an  $\text{Yb}^{2+}$ : ein strukturell charakterisierter  $\text{Tf}_2\text{N}$ -Komplex aus der ionischen Flüssigkeit [mppy][ $\text{Tf}_2\text{N}$ ]“, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5621–5624, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5485–5488.
- [192] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, „Gaussian 03, Revision C.02“, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [193] S. Meiboom, D. Gill, „Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times“, *Rev. Sci. Instrum.* **1958**, *29*, 688–691.
- [194] P. Lopez, F. Mendez, „Fukui function as a descriptor of the imidazolium protonated cation resonance hybrid structure“, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1781–1783.
- [195] A. Berkessel, E. Ashkenazi, M. R. M. Andreae, „Discovery of novel homogeneous rare earth catalysts by IR-thermography: epoxide opening with alcohols and Baeyer-Villiger oxidations with hydrogen peroxide“, *Appl. Catal., A* **2003**, *254*, 27–34.
- [196] R. H. Grubbs (Editor), *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [197] W. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, G. Artus, „*N*-heterocyclic carbenes: Generation under mild conditions and formation of group 8-10

transition metal complexes relevant to catalysis“, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780.

- [198] J. C. Garrison, W. J. Youngs, „Ag(I) *N*-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, structure and application“, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978–4008.
- [199] F. Yi, Y. Peng, G. Song, „Microwave-assisted liquid-phase synthesis of methyl 6-amino-5-cyano-4-aryl-2-methyl-4*H*-pyran-3-carboxylate using functional ionic liquid as soluble support“, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3931–3933.
- [200] M. Kumano, T. Yabutani, J. Motonaka, Y. Mishima, „Recovery and extraction of heavy metal ions using ionic liquid as green solvent“, *Int. J. Mod. Phys. B* **2006**, *20*, 4051–4056.
- [201] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, R. D. Rogers, „Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>: Synthesis, characterization, and extraction studies“, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2523–2529.
- [202] R. Germani, M. V. Mancini, G. Savelli, N. Spreti, „Mercury extraction by ionic liquids: Temperature and alkyl chain length effect“, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1767–1769.
- [203] D. Parker, „NMR determination of enantiomeric purity“, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441–1457.
- [204] R. S. Lipsitz, N. Tjandra, „Residual dipolar couplings in NMR structure analysis“, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2004**, *33*, 387–413.
- [205] C. M. Thiele, „Use of RDCs in rigid organic compounds and some practical considerations concerning alignment media“, *Conc. Magn. Res., A* **2007**, *30*, 65–80.
- [206] J. W. Emsley, J. C. Lindon, *NMR Spectroscopy using liquid crystal solvents*, Pergamon Press, Oxford, **1975**.
- [207] J. Fraga-Dubreuil, J. Bazureau, „Efficient combination of task-specific ionic liquid and microwave dielectric heating applied to one-pot three component synthesis of a small library of 4-thiazolidinones“, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6121–6130.

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten Beiträge zur Entwicklung neuer hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten, zur Verbesserung der Synthesewege bekannter Verbindungen und zur Isotopenmarkierung imidazoliumbasierter ILs geleistet werden.

Für die einzelnen Schritte – Aufbau des Grundgerüsts, zweifache Alkylierung und Anionenmetathese – der Synthese der ionischen Flüssigkeiten wurden Verfahren erarbeitet oder optimiert, welche für ein breites Substanzspektrum genutzt werden konnten.

Die Acidität sowohl unfunctionalisierter als auch hydroxyfunktionalisierter Imidazoliumsalze bzw. ionischer Flüssigkeiten wurde durch H/D-Austauschexperimente untersucht. Anhand der Ergebnisse konnten Verfahren zur Synthese selektiv oder vollständig deuterierter ionischer Flüssigkeiten entwickelt werden.

Bei Untersuchungen zur Deprotonierung hydroxyfunktionalisierter Imidazoliumsalze bzw. ionischer Flüssigkeiten konnte die von Imidazo[5,1-b]benzothiazol-2-ium- und 3*H*-Indoliumsalzen bekannte Zyklisierungsreaktion zu ungeladenen trizyklischen Verbindungen nicht beobachtet werden. Die dargestellten Verbindungen eignen sich somit nicht als ladungsschaltbare ionische Flüssigkeiten.

Durch die Evaluierung und Nutzung NMR-spektroskopischer Methoden in unverdünnten ionischen Flüssigkeiten konnten die gefundenen Reaktivitäten genauer untersucht und bestätigt werden. Dazu konnten eindimensionale  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{19}\text{F}$ -Spektroskopie, NOE-Experimente sowie zweidimensionale Korrelationspektroskopie und diffusionseditierte  $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$ -Spektroskopie eingesetzt werden.

## Zusammenfassung in englischer Sprache (abstract)

In this work, new hydroxy functionalized ionic liquids, optimized synthetic routes to unfunctionalized ionic liquids and methods for isotopic exchange on imidazolium ionic liquids are described.

For each of the steps of the syntheses – assembly of the core structure, twofold alkylation and anion metathesis – methods have been developed which could be applied to a range of substances.

Investigations on the acidity of unfunctionalized as well as hydroxyfunctionalized imidazolium salts and ionic liquids were performed by means of H/D-exchange experiments. Based on the results, methods for the synthesis of selectively or completely deuterated ionic liquids were developed.

Deprotonation experiments on the synthesized hydroxyfunctionalized salts did not

yield the uncharged tricyclic structures known for imidazo[5,1-b]benzothiazol-2-ium- and 3*H*-indolium salts. Therefore, these salts do not lend themselves to applications as charge switchable solvents.

High resolution NMR spectroscopic methods were evaluated and applied to undiluted ionic liquids to further investigate and support the results obtained regarding IL reactivities. Onedimensional  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  and  $^{19}\text{F}$ -spectroscopy as well as NOE and correlations experiments and diffusion ordered  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  spectroscopy could be applied successfully.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Privatdozenten Dr. Ralf Giernoth betreut worden.

Köln, den 26.04.2007

.....  
(Dennis Bankmann)

### **Bereits erfolgte Teilpublikationen dieser Arbeit**

- NMR-Spektroskopie in ionischen Flüssigkeiten  
R. Giernoth, D. Bankmann, N. Schlörer, „High Performance NMR In Ionic Liquids“, *Green Chem.* **2005**, *7*, 279–282.
- DOSY-Lösemittelunterdrückung in ionischen Flüssigkeiten  
R. Giernoth, D. Bankmann, „Application Of Diffusion-ordered Spectroscopy (DOSY) As A Solvent Signal Filter For Nmr In Neat Ionic Liquids“, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4529–4532.
- H/D-Austausch am Imidazoliumring  
R. Giernoth, D. Bankmann, „Transition-metal Free Ring Deuteration Of Imidazolium Ionic Liquid Cations“, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4293–4296.
- Review: NMR und ESR-Spektroskopie in ionischen Flüssigkeiten  
R. Giernoth, D. Bankmann, „Magnetic Resonance Spectroscopy in Ionic Liquids“, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*,  
10.1016/j.pnmrs.2007.02.007.
- H/D-Austauschscreening und Synthese perdeuterierter ILs  
R. Giernoth, D. Bankmann, „Synthesis of Perdeuterated Imidazolium Ionic Liquids by Alkylation and H/D-exchange“, *Green Chem.*, eingereicht.
- Synthese hydroxyfunktionalisierter ILs und zugehörige Kristallstrukturen  
R. Giernoth, D. Bankmann, J. Neudörfl, in Vorbereitung.

## *Persönliche Daten*

---

Name: Dennis Oliver Bankmann  
Geburtsdatum: 24.01.1980  
Geburtsort: Bergisch Gladbach  
Anschrift: Mendelssohnstr. 29  
51375 Leverkusen

## *Bildungsweg*

---

*August 1986 - Juni 1990* Gemeinschaftsgrundschule Concordiaweg  
Concordiaweg 20  
51467 Bergisch Gladbach

*August 1990 - Juni 1999* Städtisches Freiherr-vom-Stein-Gymnasium  
Morsbroicher Str. 77  
51375 Leverkusen

*Juli 1999 - Mai 2000* Grundwehrdienst

*April 2000 - Mai 2004* Studium der Chemie an der Universität zu Köln

*Mai 2002* Diplomchemiker-Vorprüfung  
*Oktober 2003* Diplomchemiker-Hauptprüfung  
*November 2003 - Mai 2004* Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Frau Prof. Dr. P. Swiderek  
Arbeitsthema: „Nachweis elektroneninduzierter Reaktionen in dünnen Molekülfilmen mittels thermischer Desorption“

*Mai 2004* Diplom in Chemie mit der Gesamtnote „mit Auszeichnung“

*Juni 2004 - Juli 2007* Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Giernoth  
Arbeitsthema: „Untersuchungen zur Reaktivität imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten“

.....  
(Dennis Bankmann)