

# **Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten für die Katalyse**

**Inaugural-Dissertation**

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

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Matthias S. Krumm  
aus Bergisch Gladbach

Köln 2007

Berichterstatter:

Priv.-Doz. Dr. R. Giernoth

Prof. Dr. A. Berkessel

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 20.11.2007

Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens endet nicht mit einem Schlußpunkt, sondern mit einem Fragezeichen.

Ein Plus an Wissen bedeutet ein Plus an Fragestellungen, und jede von ihnen wird immer wieder von neuen Fragestellungen abgelöst.

---

Hermann Hesse

meinen Eltern

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2004 bis Oktober 2007 am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. Ralf Giernoth.

Ganz besonders danken möchte ich meinen Eltern, die mich während des Studiums, sowie in der Promotionszeit unterstützt und begleitet haben. Ebenso großer Dank gilt meiner Freundin Mandy Bergner. Ohne sie wäre dies alles nicht möglich gewesen.

Meinem Doktorvater Herrn Privatdozent Dr. Ralf Giernoth möchte ich für die stete Unterstützung und Betreuung seit meiner Diplomarbeit und die Stellung eines ebenso herausfordernden wie interessanten Themas danken.

Herrn Prof. Dr. Albrecht Berkessel danke ich für die Bereitstellung der hervorragenden Rahmenbedingungen am Institut, sowie die Begutachtung dieser Arbeit.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Berkessel danke ich für die tolle Atmosphäre inner- und ausserhalb des Institutes.

Besonderer Dank gilt den Mitgliedern des Arbeitskreises Giernoth, Dr. Dennis Bankmann, meinem Laborkollegen Sven Arenz und Marcel Treskow. Der fachliche Austausch und manche außeruniversitären Aktivitäten haben die Zeit der Promotion sehr bereichert. Dr. Dennis Bankmann, Dr. Daniel Hüttenhain, Sven Arenz und Katharina Müller danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Meiner Praktikantin Alex Manka möchte ich für ihre tatkräftige Unterstützung danken.

Den Mitarbeitern des Instituts für organische Chemie, insbesondere Herrn Dr. Klug, Frau Susanne Geuer, Frau Monika Boyo, Herrn Sarwar Aziz, Herrn Dietmar Rutsch, Herrn Herbert Hartmann und seinem Team danke ich für die Hilfe bei allen organisatorischen, technischen und anderen Fragen. Bedanken möchte mich auch bei den analytischen Abteilungen: Der NMR-Abteilung mit Herrn Dr. Nils Schlörer und Frau Katrin König und der röntgenkristallographischen Abteilung mit Herrn Dr. Hans Lex und Herrn Dr. Jörg Neudörfl. Für die Elementaranalysen und GC-MS-Messungen danke ich Herrn Christof Schmitz, sowie Herrn Sarwar Aziz für die Beratung in HPLC-Fragen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Zusammenfassung</b>	<b>11</b>
1.1 Synthese funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten . . . . .	11
1.2 Anbindung eines Organokatalysators an ionische Flüssigkeiten . . . . .	13
1.3 Versuche zur Verwendung prolinfunktionalisierter ILs in der Katalyse . . . . .	13
1.4 Cer-vermittelte Oxidationsreaktionen . . . . .	14
1.5 Koordinationsverhalten von 1,3-Diketonen an Cer(III) . . . . .	15
<b>2 Einleitung</b>	<b>17</b>
<b>I Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten</b>	<b>19</b>
<b>3 Kenntnisstand</b>	<b>21</b>
3.1 Ionische Flüssigkeiten . . . . .	21
3.1.1 Aufbau ionischer Flüssigkeiten . . . . .	21
3.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten . . . . .	22
3.1.3 Synthese ionischer Flüssigkeiten . . . . .	24
3.1.3.1 Synthese unfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten . . . . .	24
3.1.3.2 Synthese funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten . . . . .	24
3.1.4 Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten . . . . .	25
3.1.5 Green Chemistry . . . . .	27
3.2 Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten . . . . .	28
3.3 Organokatalytische Reaktionen . . . . .	34
3.3.1 Prolin-katalysierte Aldolreaktion . . . . .	34
3.3.2 Organokatalytische Hetero-Diels-Alder-Reaktion . . . . .	37
<b>4 Zielsetzung und Konzeption</b>	<b>39</b>
<b>5 Durchführung und Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>41</b>
5.1 Synthese funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten . . . . .	41
5.1.1 Synthese hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten . . . . .	41
5.1.1.1 Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid . . . . .	41

5.1.1.2	Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	41
5.1.1.3	Versuch zur Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat . . . . .	42
5.1.2	Versuch zur Synthese aminofunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten	43
5.1.3	Synthese amidfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten . . . . .	43
5.1.3.1	Synthese amidfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten mit Kationen auf Imidazolium-Basis . . . . .	44
5.1.3.2	Synthese amidfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten mit Kationen auf Butylimidazol-Basis . . . . .	47
5.1.3.3	Synthese von amidfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten mit Kationen auf Methylpyrrolidinbasis . . . . .	48
5.1.3.4	Synthese von amidfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten mit Kationen auf 4-Methylpyridiniumbasis . . . . .	50
5.2	Anbindung von Prolin an funktionalisierte ionische Flüssigkeiten . . .	54
5.2.1	Anbindung von Prolin an hydroxyfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten . . . . .	54
5.2.2	Anbindung von Prolin an Amid-funktionalisierte ionische Flüssigkeiten	58
5.3	Einsatz IL-immobilisierter Prolinderivate in der organischen Katalyse .	61
5.3.1	Organokatalytische direkte Aldolreaktion . . . . .	61
5.3.2	Hetero-Diels-Alder-Reaktion . . . . .	63
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	63
<b>II Cer-vermittelte Oxidationsreaktionen</b>		<b>65</b>
<b>6 Kenntnisstand</b>		<b>67</b>
6.1	Cer-vermittelte Oxidationsreaktionen . . . . .	67
6.2	Cer-katalysierte Oxidationsreaktionen . . . . .	70
6.3	Koordination von $\beta$ -Diketonen an Seltenerdmetalle . . . . .	75
<b>7 Zielsetzung und Konzeption</b>		<b>77</b>
<b>8 Durchführung und Diskussion der Ergebnisse</b>		<b>79</b>
8.1	Versuche zur Cer(III)-katalysierten $\alpha$ -Hydroxylierung von $\beta$ -Diketonen	79

8.2	Versuche zur katalytischen Oxidation von Hydrochinon zu Benzochinon	81
8.3	Untersuchungen zur Koordination von $\beta$ -Diketonen an Cer(III)	84
8.3.1	DFT-Berechnungen	85
8.3.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Koordination von $\beta$ -Diketonen an Ce(III)	89
8.3.3	Untersuchungen zur Komplexbildung von Cer(III) durch $\beta$ -Diketone mittels UV-Spektroskopie	96
8.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	103
<b>9</b>	<b>Ausblick</b>	<b>105</b>
9.1	Organokatalytisch aktive ILs	105
9.2	Cer-vermittelte Oxidationsreaktionen	106
<b>III</b>	<b>Experimentaltteil</b>	<b>109</b>
<b>10</b>	<b>Allgemeine experimentelle Bedingungen</b>	<b>111</b>
<b>11</b>	<b>Synthese funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten</b>	<b>117</b>
11.1	Synthese hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten	117
11.1.1	1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid	117
11.1.2	1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)-amid	118
11.2	Versuche zur Synthese aminofunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten	120
11.2.1	1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid	120
11.3	Synthese amidfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten	121
11.3.1	1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumbromid	121
11.3.2	1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumchlorid	122
11.3.3	1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat	124
11.3.4	1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid	125
11.3.5	1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumoctylsulfat	126
11.3.6	1-Butylimidazol	127
11.3.7	1-(2-Amidoethyl)-3-butyl-imidazoliumchlorid	128
11.3.8	1-(2-Amidoethyl)-3-butyl-imidazoliumtetrafluoroborat	130
11.3.9	1-(2-Amidoethyl)-3-butyl-imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid	131

11.3.10	1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumchlorid . . . . .	132
11.3.11	1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumtetrafluoroborat . . . . .	134
11.3.12	1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethansulfon)- amid . . . . .	135
11.3.13	1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumchlorid . . . . .	137
11.3.14	1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumtetrafluoroborat . . . . .	139
11.3.15	1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumbis(trifluormethansulfon)amid	141
11.4	Anbindung von Prolin an funktionalisierte ionische Flüssigkeiten . . .	143
11.4.1	Anbindung von Prolin an hydroxyfunktionalisierte ionische Flüssig- keiten . . . . .	143
11.4.1.1	Synthese von ( <i>S</i> )-1-Methyl-3-(2-(pyrrolidin-2-carbonyloxy)- ethyl)imidazoliumbromid . . . . .	143
11.4.1.2	Synthese von ( <i>S</i> )-1-Methyl-3-(2-(pyrrolidin-2-carbonyloxy)- ethyl)imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . . . .	144
11.4.1.3	Synthese von 1-(2-(2-( <i>tert.</i> -Butoxycarbonylamino)acetoxy)- ethyl)-3-methylimidazoliumbromid . . . . .	146
11.4.1.4	Synthese von 1-(2-(2-( <i>tert.</i> -Butoxycarbonylamino)acetoxy)- ethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid . . .	147
11.4.1.5	Synthese von ( <i>S</i> )-1-(2-(2-(1-( <i>tert.</i> -Butoxycarbonyl)pyrrolidin- 2-carboxamido)acetoxy)ethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluor- methansulfon)amid . . . . .	149
11.4.2	Versuche zur Anbindung von Prolin an amidfunktionalisierte ioni- sche Flüssigkeiten . . . . .	150
11.4.2.1	Synthese von ( <i>S</i> )-1-(2-(1-( <i>tert.</i> -Butoxycarbonyl)pyrrolidin-2- carboxamido)-2-oxoethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluorme- thansulfon)amid . . . . .	150
11.4.2.2	Synthese von ( <i>S</i> )- <i>tert.</i> -Butyl-2-(2-chloracetylcarbamoyl)pyrro- lidin-1-carboxylat . . . . .	151
<b>12</b>	<b>Katalyseexperimente mit IL-gebundenen Prolinderivaten</b>	<b>155</b>
12.1	Direkte katalytische Aldolreaktion . . . . .	155
12.1.1	Allgemeine Vorschrift für die direkte katalytische Aldolreaktion von <i>p</i> -Nitrobenzaldehyd und Aceton . . . . .	155

12.2	Hetero-Diels-Alder Reaktion . . . . .	157
12.2.1	Synthese von ( <i>E</i> )-4-Phenylbutan-2-on-3-ensäuremethylester . . . . .	157
12.2.2	Allgemeine Vorschrift für die Hetero-Diels-Alder-Reaktion von 3-Methylbutyraldehyd und ( <i>E</i> )-4-Phenylbutan-2-on-3-ensäuremethylester mit anschließender Oxidation durch Pyridiniumchlorochromat . . . . .	159
12.2.3	Allgemeine Vorschrift für die Experimente zur Hetero-Diels-Alder-Reaktion von 3-Methylbutyraldehyd und ( <i>E</i> )-4-Phenylbutan-2-on-3-ensäuremethylester mit anschließender Oxidation durch CAN . . . . .	160
<b>13</b>	<b>Versuche zu Cer-vermittelten Oxidationsreaktionen</b>	<b>163</b>
13.1	Allgemeine Vorschrift für die Versuche zur Cer-katalysierten Oxidation von Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester . . . . .	163
13.2	Allgemeine Vorschrift der Versuche zur Cer-vermittelten Oxidation von Hydrochinon zu Benzochinon . . . . .	164
<b>14</b>	<b>DFT-Berechnungen zur Komplexierung von Cer(III) durch <math>\beta</math>-Diketone</b>	<b>167</b>
<b>15</b>	<b>Spektroskopische Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von <math>\beta</math>-Diketonen an Cer(III)</b>	<b>169</b>
15.1	NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexierung von Cer(III) durch $\beta$ -Diketone. . . . .	169
15.1.1	Experimente zur Koordination von Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester an Cer(III) . . . . .	169
15.1.1.1	$^{17}\text{O}$ -NMR-Experimente . . . . .	170
15.1.1.2	$^{13}\text{C}$ -NMR-Titration . . . . .	170
15.1.1.3	Zeitabhängige $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente . . . . .	170
15.1.1.4	VT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente . . . . .	170
15.1.2	Experimente zur Koordination von 3- <i>tert.</i> -Butylpentan-2,4-dion an Cer(III) . . . . .	171
15.1.2.1	$^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente . . . . .	171
15.1.2.2	Zeitabhängige $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente . . . . .	171
15.2	UV-spektroskopische Untersuchungen zur Koordination von $\beta$ -Diketonen an Cer(III) . . . . .	172

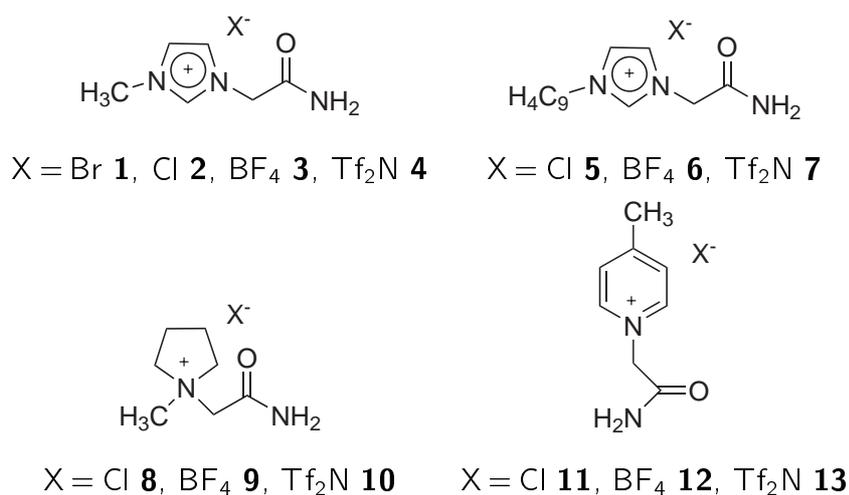
---

15.2.1	Experimente zur Koordination von Cyclopentan-2-oncarbonsäure-ethylester an Cer(III) . . . . .	172
15.2.2	Experimente zur Koordination von 3- <i>tert.</i> -Butylpentan-2,4-dion an Cer(III) . . . . .	173
	<b>IV Anhang</b>	<b>175</b>
	<b>16 Abkürzungen</b>	<b>177</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>179</b>
16.1	Zusammenfassung im Sinne der Promotionsordnung der Universität zu Köln . . . . .	193

# 1 Zusammenfassung

## 1.1 Synthese funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden grundlegende Themenbereiche auf dem Gebiet der funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten bearbeitet. Die Synthese von ionischen Flüssigkeiten, die für die Verknüpfung mit Katalysatoren geeignet waren, stand hierbei im Vordergrund. Es konnte eine Reihe von amidfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten synthetisiert werden. In Abbildung 1.1 und Tabelle 1.1 sind diese dargestellt und die Ergebnisse zusammengefasst. Unter den dargestellten ionischen Flüssigkeiten befinden sich sechs bei Raumtemperatur flüssige Substanzen (RTILs, von engl.: „room temperature ionic liquids“).



**Abbildung 1.1:** Übersicht über die Strukturen der synthetisierten ILs mit Amid-Funktionalität.

**Tabelle 1.1:** Übersicht über die synthetisierten amidfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten.

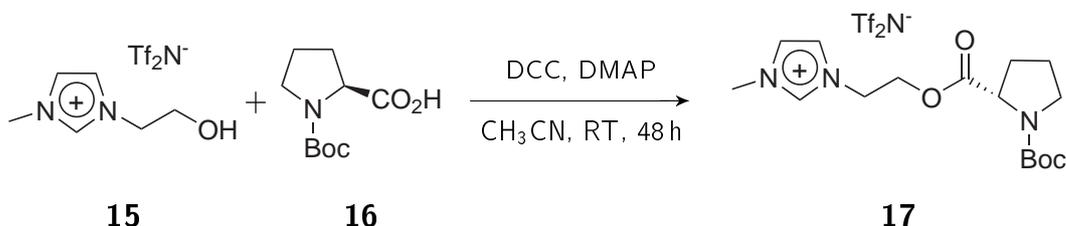
Nr.	Kation	Anion	Ausbeute [%]	Smp. [°C]
1	Imidazolium	Br <sup>-</sup>	91	182
2	Imidazolium	Cl <sup>-</sup>	41	174
3	Imidazolium	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	40	89
4	Imidazolium	Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	64	RTIL
5	Imidazolium	Cl <sup>-</sup>	39	n.b. <sup>1</sup>
6	Imidazolium	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	42	RTIL
7	Imidazolium	Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	72	RTIL
8	Pyrrolidinium	Cl <sup>-</sup>	84	134
9	Pyrrolidinium	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	72	RTIL
10	Pyrrolidinium	Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	75	RTIL
11	Pyridinium	Cl <sup>-</sup>	35	202 <sup>2</sup>
12	Pyridinium	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	89	118
13	Pyridinium	Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	26	RTIL

<sup>1</sup>stark hygroskopisch

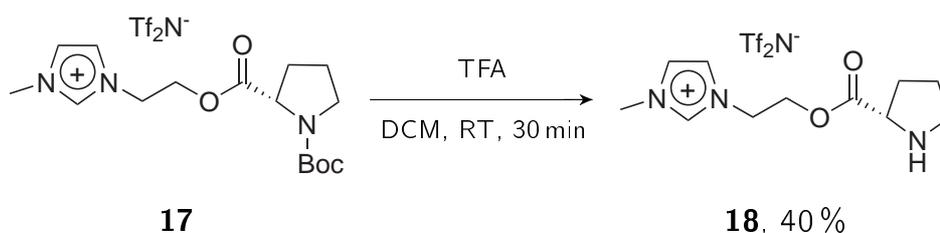
<sup>2</sup>Lit.: Ausbeute: 75 %, Schmelzpunkt: 226-227 [1], (hygroskopisch)

## 1.2 Anbindung eines Organokatalysators an ionische Flüssigkeiten

Durch Reaktion von Prolin **14** mit der hydroxyfunktionalisierten ionischen Flüssigkeit **15** konnten diese miteinander verknüpft werden (Abbildung 1.2, 1.3).



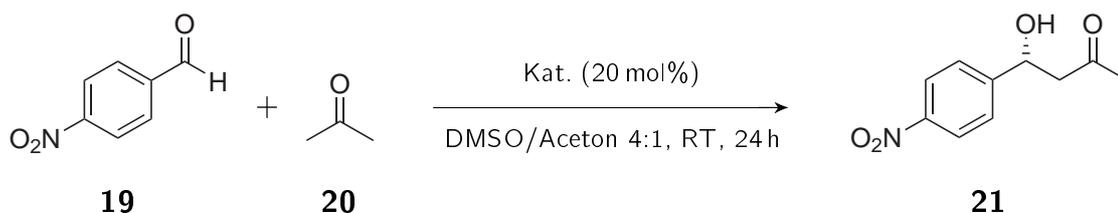
**Abbildung 1.2:** Synthese von (S)-1-(2-(1-(*tert.*-Butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carbonyloxy)ethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **17**.



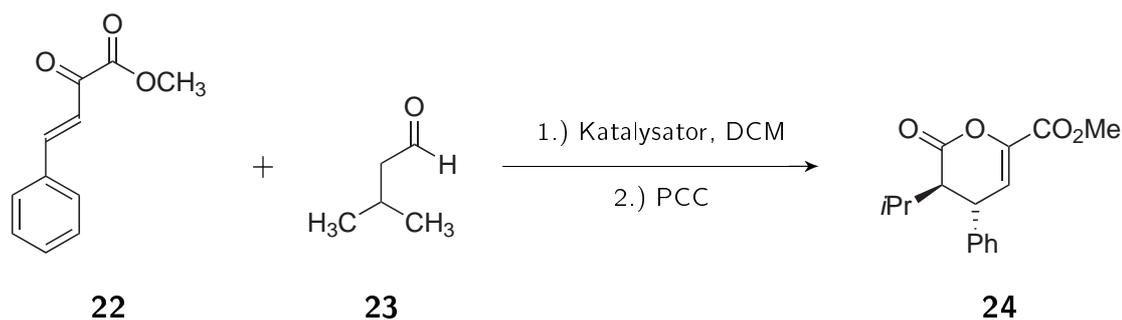
**Abbildung 1.3:** Synthese von (S)-1-Methyl-3-(2-(pyrrolidin-2-carbonyloxy)ethyl)imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **18**.

## 1.3 Versuche zur Verwendung prolinfunktionalisierter ILs in der Katalyse

Die ionische Flüssigkeit **18** wurde in der direkten Aldolreaktion von *p*-Nitrobenzaldehyd **19** und Aceton **20** (Abbildung 1.4), sowie in einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion als Katalysator getestet (Abbildung 1.5). In beiden Fällen war der Katalysator **18** nicht aktiv.



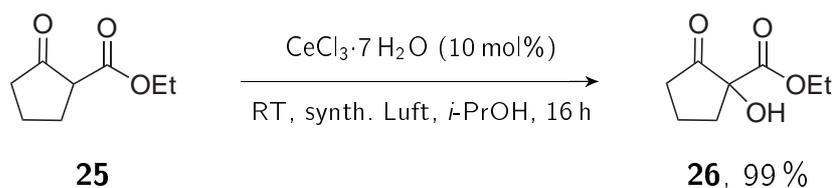
**Abbildung 1.4:** Direkte katalytische Aldolreaktion von *p*-Nitrobenzaldehyd **19** und Aceton **20**.



**Abbildung 1.5:** Testreaktion für die organokatalytische Hetero-Diels-Alder Reaktion nach *Jørgensen* [2].

## 1.4 Cer-vermittelte Oxidationsreaktionen

Des weiteren wurde die Cer-katalysierte Oxidationsreaktion von 1,3-Diketonen nach *Christoffers* untersucht (Abbildung 1.6).



**Abbildung 1.6:** Oxidationsreaktion von Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25** zu 1-Hydroxycyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **26** unter den Bedingungen von *Christoffers* [3].

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Katalyse mit  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  nicht auf der Funktion des Cer-Salzes als Lewisäure basiert. In Experimenten zum Einfluss von

Sauerstoff auf die Reaktion zeigte sich, dass die Reaktion in Abwesenheit von Sauerstoff nicht abläuft. Schon kurzer Kontakt des Reaktionsgemisches mit Luftsauerstoff führt zur Bildung des Produktes **26**.

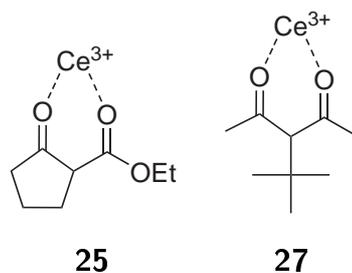
Das 1,3-Diketon 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** wurde als Ligand für Cer-vermittelte Oxidationsreaktionen getestet. Als Testsystem diente die Umsetzung von Hydrochinon **28** zu Benzochinon **29** (Abbildung 1.7). Bei der Reaktion wurde Cer(IV) als Oxidationsmittel verwendet. Der Versuch, eine katalytische Menge des Oxidationsmittels einzusetzen, gelang nicht. Ein Einfluss des Liganden **27** auf die Reaktion konnte nicht festgestellt werden.



**Abbildung 1.7:** Oxidationsreaktion von Hydrochinon **28** zu Benzochinon **29** mit 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** als Ligand.

## 1.5 Koordinationsverhalten von 1,3-Diketonen an Cer(III)

Um die Koordination von 1,3-Diketonen an Cer(III) nachzuweisen und experimentell zu untersuchen, wurden verschiedene Verfahren angewendet. DFT-Berechnungen ergaben, dass eine chelatisierende Koordination von Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25** und 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** (Abbildung 1.8) über die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen wahrscheinlich ist.



**Abbildung 1.8:** Koordination von Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25** und 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** an Cer(III).

Um diese Ergebnisse experimentell zu bestätigen, wurden NMR- und UV-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Durch <sup>17</sup>O- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie konnte keine Koordination der Liganden an Cer(III) nachgewiesen werden. Die Auswertung von UV-spektroskopischen Messungen mittels *Job*-Plots zeigte, dass 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** einen 1:1-Komplex mit Cer(III) bildet.

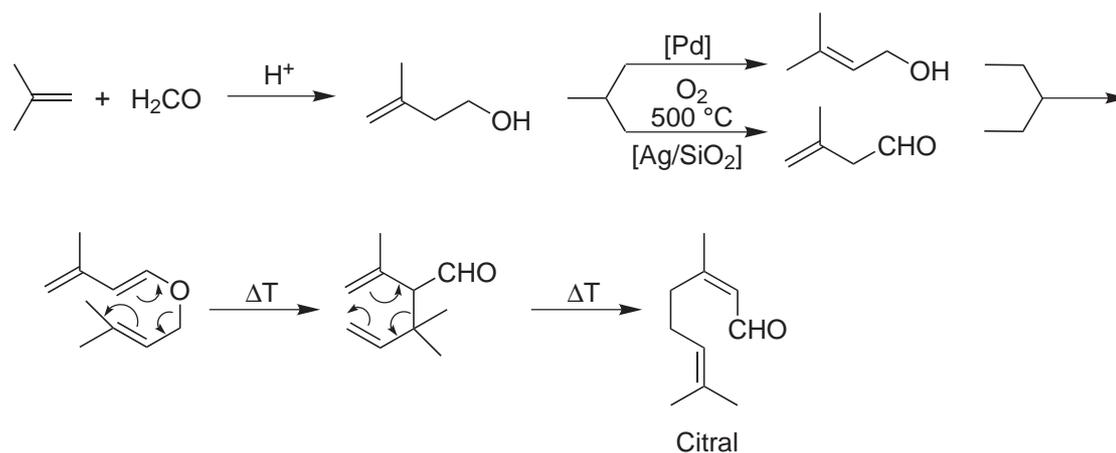
## 2 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten haben sich in vielen Bereichen des Lebens einschneidende Veränderungen für die Zukunftsplanung der Menschen manifestiert. Die begrenzten Rohstoffvorkommen gewinnen durch die rapide zunehmende Bevölkerung der Welt ständig an Bedeutung. Insbesondere der Bedarf an fossilen Rohstoffen steigt kontinuierlich. Ein globaler Handel ermöglicht vielen Ländern ein rasches wirtschaftliches Wachstum, welches wiederum zu einem höheren Ressourcenverbrauch beiträgt. Die Verwendung der Rohstoffe, sei es zur Energiegewinnung oder zur Produktion von Gütern, bedarf dadurch auf lange Sicht einer Effizienzsteigerung, wenn es nicht rapide zu Engpässen in der Versorgung kommen soll. Ebenfalls nicht außer Acht zu lassen ist die in zunehmendem Maße belastete Umwelt. Ein nachhaltiger, ressourcenschonender Umgang mit den uns zur Verfügung stehenden Rohstoffen ist daher unumgänglich [4].

Für den forschenden Chemiker ergeben sich daraus große Herausforderungen. Bei der Entwicklung von chemischen Prozessen soll einerseits der Energie- und Ressourcenverbrauch möglichst gering sein, andererseits dürfen auch ökonomische Aspekte nicht vernachlässigt werden. Verbesserungen der Effizienz chemischer Reaktionen lassen sich z.B. durch katalytische Prozesse erreichen. Sie können sowohl die benötigte Energiemenge herabsetzen, als auch zur Minimierung von Abfallmengen beitragen. Rezyklierbare Katalysatoren sind hierbei gegenüber nicht rezyklierbaren vorzuziehen. In der Homogenkatalyse kann es schwierig sein, ein Recycling zu erreichen. Eine Möglichkeit, dies zu erlangen, ist die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösemittel. Sie können in vielen Fällen in der Lage sein, homogene Katalysatoren, insbesondere Übergangsmetallkomplexe, zu fixieren. Auf diese Weise können Katalysator und Lösemittel wiedergewonnen und erneut eingesetzt werden [5, 6]. Des Weiteren bieten sich ionische Flüssigkeiten aufgrund ihres geringen Dampfdrucks als Alternative zu leichtflüchtigen konventionellen Lösemitteln an. Darüber hinaus ermöglichen ionische Flüssigkeiten durch ihren modularen Aufbau ein großes Optimierungspotential. Durch das Design von Kation und Anion einer ionischen Flüssigkeit können gewünschte Eigenschaften gezielt erreicht werden.

Zur Entwicklung fortschrittlicher chemischer Prozesse gehört auch die Nutzung erneuerbarer Quellen von Ausgangsmaterialien [7]. Dies kann im Fall der ionischen

Flüssigkeiten durch Aufbau des Lösemittels ausgehend von nachwachsenden, hochverfügbaren organischen Substanzen wie z.B. Aminosäuren oder Naturstoffen sein. Die Verwendung von Luftsauerstoff als Oxidationsmittel kann z.B. in katalytischen Prozessen eine umweltfreundliche Alternative sein. Solche Prozesse finden in der chemischen Industrie bereits Verwendung. Die Citral-Synthese der BASF AG ist ein Beispiel hierfür (Abbildung 2.1).



**Abbildung 2.1:** Reaktionsschema der Citral-Synthese der BASF AG [8, 9].

Citral ist ein wichtiges Intermediat für die Herstellung von Duftstoffen und die Synthese von Vitamin A bzw. Vitamin E. Ein Schlüsselschritt bei der Herstellung von Citral ist eine katalytische Oxidation mit Sauerstoff. Dieser Prozess ersetzte den weniger umweltfreundlichen Vorgängerprozess, in dem der Oxidationsschritt mittels stöchiometrischen Mengen  $\text{MnO}_2$  durchgeführt wurde.

Die Verbindung der drei oben genannten Themengebiete Katalyse, ionische Flüssigkeiten und Oxidation mit Sauerstoff bedeutet eine Herausforderung, mit der sich die vorliegende Arbeit befasst.

# **Teil I**

## **Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten**



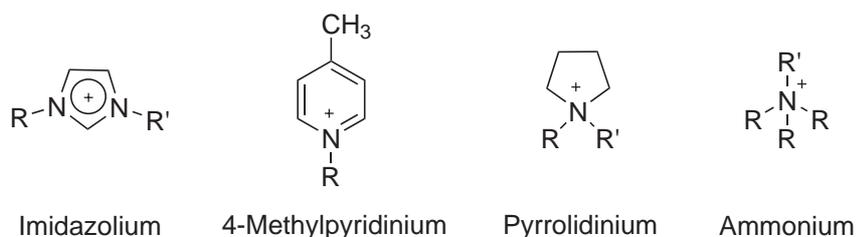
## 3 Kenntnisstand

### 3.1 Ionische Flüssigkeiten

Als ionische Flüssigkeiten (ILs, von engl.: „ionic liquids“) werden Verbindungen definiert, die vollständig aus Ionen bestehen und einen Schmelzpunkt von unter 100°C aufweisen [10–12]. Sind sie schon bei Raumtemperatur flüssig, so werden sie auch als „room temperature ionic liquids“ (RTILs) bezeichnet. Der Temperaturbereich, in dem ILs als Flüssigkeit vorliegen, kann mehrere hundert Kelvin überstreichen [13].

#### 3.1.1 Aufbau ionischer Flüssigkeiten

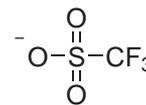
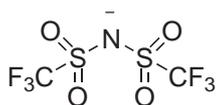
In Abbildung 3.1 und 3.2 sind häufig in der Literatur zu findende, ionisch flüssige Verbindungen bildende Kationen und Anionen dargestellt.



**Abbildung 3.1:** Strukturen von Kationen, welche häufig zur Bildung ionischer Flüssigkeiten verwendet werden.

Die Kationen werden meist durch Quaternisierung von Stickstoffheteroverbindungen generiert. Weitere bekannte Strukturen von ILs basieren auf anderen Heteroatomen, wie z.B. Schwefel oder Phosphor. Allen Strukturen gemein ist ihr unsymmetrischer Aufbau. Er wird durch Einsatz unterschiedlich langer Alkylketten als Substituenten erreicht. Durch diese konformativ flexiblen Substituenten ergeben sich kleine Gitterenthalpien und große Entropieänderungen, die zur Verminderung der Kristallisationsfähigkeit beitragen und somit zur Erniedrigung des Schmelzpunktes von ionischen Flüssigkeiten führen [14].

Als Anionen finden meist anorganische komplexe Verbindungen Verwendung (Abbildung 3.2).



Tetrafluoroborat    Bis(trifluormethansulfon)amid    Hexafluorophosphat    Triflat

**Abbildung 3.2:** Strukturen von Anionen, welche häufig zur Bildung ionischer Flüssigkeiten verwendet werden.

In zentraler Position befinden sich Heteroatome, die in vielen Fällen die negative Ladung tragen. Die schwache Koordinationsfähigkeit dieser Anionen [15] trägt ebenfalls zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes von ILs bei.

Durch den modularen Aufbau von ionischen Flüssigkeiten, der nicht nur durch die Kombinationen von verschiedenen Kationen und Anionen ermöglicht wird, sondern auch durch Variation der Substituenten, hauptsächlich des Kations, läßt sich theoretisch eine große Vielzahl verschiedener ionischer Flüssigkeiten herstellen [16].

### 3.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten besitzen eine Vielzahl von charakteristischen physikalischen und chemischen Merkmalen. Die Viskosität von ionischen Flüssigkeiten ist von Substanz zu Substanz sehr unterschiedlich. Ihre Konsistenz reicht von Viskositäten vergleichbar etwa mit Wasser, bis zu honigartiger Zähflüssigkeit [17]. Die Viskosität hängt dabei stark von der Temperatur ab. Sie lässt sich durch eine Temperaturerhöhung beträchtlich verringern. Die Polarität ionischer Flüssigkeiten ist trotz ihrer ionischen Natur im Bereich von polaren konventionellen Lösemitteln, wie Methanol anzusiedeln [18]. ILs sind also keine übermäßig polaren Verbindungen. Eine weitere nützliche physikalische Eigenschaft ist das in vielen Fällen sehr große elektrochemische Fenster. Es überstreicht bei den meisten ionischen Flüssigkeiten einen Bereich von 4-6 V [17, 19]. Dies macht sie sehr redoxstabil. Diese Eigenschaft kann für die Verwendung von ILs als Lösemittel bei solchen Reaktionen entscheidende Vorteile bieten. Gegenüber anderen Einflüssen können ionische Flüssigkeiten jedoch empfindlicher sein. Ein Beispiel hierfür ist die Instabilität von ionischen Flüssigkeiten mit Hexafluorophosphat, bzw. Tetrafluoroborat-Anionen gegen Hydrolyse [20]. Hierbei kann als Produkt

HF entstehen, welches die Handhabung von solchen Lösemitteln gefährlich macht [21]. Eine generelle Zusammenfassung der (unerwünschten) Reaktivität von ionischen Flüssigkeiten selbst gibt der Übersichtsartikel von *Mohan* und *Scott* [22]. Die geringe Stabilität einiger ILs und die daraus resultierende Zersetzung zu gefährlichen, manchmal flüchtigen Abbauprodukten [23] lassen den Schluss zu, dass man nicht allen ionischen Flüssigkeiten pauschalisierend bestimmte Eigenschaften wie z.B. geringe Toxizität zuschreiben kann.

In weiteren physikalischen Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Löslichkeit von Gasen in diesen Medien sehr hoch sein kann. Insbesondere CO<sub>2</sub> zeigt eine bemerkenswert hohe Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten im Vergleich z.B. zu N<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>. Dadurch ergibt sich unter anderem die Möglichkeit ionische Flüssigkeiten bei der Trennung von Gasmischungen einzusetzen [24, 25]. ILs besitzen einen sehr geringen Dampfdruck. Die anfangs vorherrschende Meinung, dass ionische Flüssigkeiten keinen messbaren Dampfdruck besitzen, musste jedoch revidiert werden. *Earle et al.* zeigten 2006, dass sich bestimmte ionische Flüssigkeiten bei geringen Drücken sogar destillieren lassen [26].

Der bereits oben erwähnte modulare Aufbau lässt eine große Variationsbreite bei der Synthese und Entwicklung neuer ionischer Flüssigkeiten zu. Hierbei können durch gezielte Auswahl der Eigenschaften der einzelnen Komponenten auch die Merkmale der nach der Synthese erhaltenen ILs beeinflusst werden. Wählt man z.B. Alkylreste mit längerer Kette als Substituenten, so werden die ILs hydrophober. Durch geschickte Kombination der oben genannten Möglichkeiten lassen sich so z.B. Mischbarkeiten mit verschiedenen Lösemitteln gezielt beeinflussen und somit eine zwei- oder mehrphasige Reaktionsführung erreichen [27]. Auch andere physikalische Eigenschaften, wie z.B. die Viskosität, der Schmelzpunkt oder die Dichte lassen sich anpassen [17]. Durch diese Vielzahl an Optimierungs- und Entwicklungsmöglichkeiten und die Eigenschaft, ionische Flüssigkeiten im Hinblick auf vorgegebene Anforderungen gezielt modifizieren zu können, werden ILs auch als „designer solvents“ bezeichnet [28]. Werden ionische Flüssigkeiten gezielt für eine bestimmte Aufgabe entworfen, so werden sie „task-specific ILs“ genannt (TSILs) [29, 30].

### 3.1.3 Synthese ionischer Flüssigkeiten

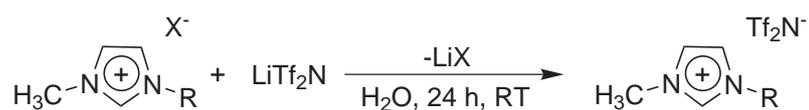
#### 3.1.3.1 Synthese unfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

Die Synthese von ionischen Flüssigkeiten erfolgt meist in zwei Schritten. Im ersten wird ein Salz durch Quaternisierung einer Stickstoffheteroverbindung wie z. B. Methylimidazol mit einem Alkylhalogenid als Alkylierungsmittel generiert (Abbildung 3.3). Diese Synthese gelingt meist in sehr hohen Ausbeuten und liefert in vielen Fällen Feststoffe. Für diese Synthese benötigt man meist kein Lösemittel, da die Ausgangsmaterialien flüssig sind und in Substanz zur Reaktion gebracht werden können [10].



**Abbildung 3.3:** Erster Schritt bei der Synthese ionischer Flüssigkeiten.

Im zweiten Schritt wird eine Anionenmetathese gegen ein zumeist schwach koordinierendes Anion durchgeführt. Das Bis(trifluormethansulfon)amidation eignet sich hierfür (Abbildung 3.4). Da die entstehenden ionischen Flüssigkeiten mit diesem Anion meist hydrophob sind, bilden sie während der Synthese mit Wasser eine zweite Phase. Auf diese Weise wird das Metathesegleichgewicht auf die Seite des Produktes verlagert. Gelingt dies, so sind die Ausbeuten auch in diesem Syntheseschritt meist sehr hoch [31].



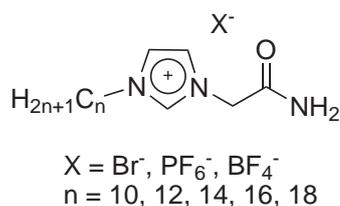
**Abbildung 3.4:** Die Anionenmetathese als zweiter Schritt bei der Synthese ionischer Flüssigkeiten.

#### 3.1.3.2 Synthese funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

Die Konzepte für die Synthese nicht-funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten können im Prinzip auch Anwendung bei der Synthese funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten finden. Es ist hier jedoch schwieriger, allgemeine Synthesevorschriften zu entwickeln, da die Einführung von funktionellen Gruppen einen großen Einfluss auf die chemischen

und physikalischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten hat. Geringe Variationen von Substituenten oder der funktionellen Gruppen können dazu führen, dass eine gänzlich neue Synthesestrategie entwickelt werden muss.

Im Jahr 2003 veröffentlichte Lee eine Studie über das flüssigkristalline Verhalten von Salzen (Abbildung 3.5) [32]. Die Substanzen mit langen Alkylketten am Imidazolium-Kation bilden supramolekulare flüssigkristalline Phasen mit ausgedehnten Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerken. Dies zeigt die besonderen Eigenschaften, die aufgrund der Aggregation über Wasserstoffbrückenbindungen der Amid-Gruppen auftreten.



**Abbildung 3.5:** Allgemeine Struktur amidfunktionalisierter Salze auf Imidazolium-Basis von Lee [32].

Solche Effekte können auch die Synthese beeinflussen, wenn z. B. Wasserstoffbrückenbindungen mit einem polaren Lösemittel auftreten. Dann verändern sich die Löslichkeit und Mischbarkeit der IL stark im Gegensatz zu einer entsprechenden nicht-funktionalisierten IL.

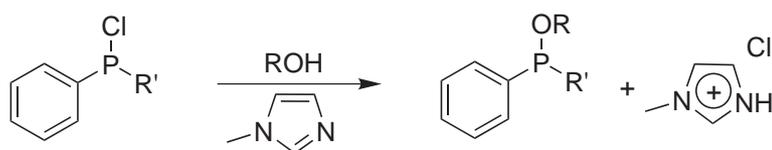
### 3.1.4 Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten

Die primäre Anwendung ionischer Flüssigkeiten ist die Verwendung als alternatives Lösemittel. In diesem Bereich konnten sie sich hauptsächlich aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften etablieren. Der Aufbau mit schwach koordinierenden Anionen macht ILs zugleich polar und schwach koordinierend, was bei Reaktionen mit kationischen Intermediaten (z. B. Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen) einen positiven Effekt haben kann [33].

In der chemischen Synthese und Prozessführung können Anwendungen gefunden werden, die es z. B. erlauben, Produkte durch Abdekantieren, Destillieren [34] oder durch Abtrennen mittels einer Polymermembran [35] aus der Reaktionslösung zu gewinnen.

Die Verwendung von ILs konnte in zahlreichen Fällen eine Optimierung des Reaktionsverlaufes bzw. der Reaktionsführung bewirken. Insbesondere in katalytischen Reaktionen scheinen ionische Flüssigkeiten zur Stabilisierung und Aktivierung von Katalysatoren beizutragen [36–38]. Wenn es um die Immobilisierung von Katalysatoren und ihre Rezyklierung geht, spielen ionische Flüssigkeiten ihre Vorteile aus. Dies kann auch in Kombination mit überkritischem CO<sub>2</sub> zur Extraktion von Produkten aus der IL geschehen [39]. In der Biokatalyse führt die Verwendung von ILs zur Erweiterung des Substratspektrums, da im Vergleich zu Reaktionen in konventionellen Lösemitteln ähnlicher Polarität keine Inaktivierung der Enzyme auftritt [40]. Ebenso finden ILs erfolgreich Anwendung in der Zweiphasen-Katalyse [41].

In technischen Anwendungen können ionische Flüssigkeiten einen maßgeblichen Beitrag sowohl zur Verbesserung in ökonomischer, als auch in ökologischer Hinsicht liefern. Als Beispiel hierfür sei die elektrochemische Metallabscheidung aus flüssiger Phase genannt [42], bei der durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösemittel auf die sonst in großer Menge eingesetzten Säuren verzichtet werden kann. Weitere Beispiele sind die Löslichkeit von Cellulose [43, 44], welche in ionischen Flüssigkeiten sehr hoch sein kann, die Verwendung von ILs als Schmiermittel [45], oder der BASIL<sup>®</sup>-Prozess der BASF [46], bei dem eine ionische Flüssigkeit durch das Abfangen bei der Reaktion entstehender Säure gebildet wird (Abbildung 3.6). Das flüssige Produkt kann leicht von der IL abgetrennt werden. Die IL wird rezykliert und als nichtionische Substanz erneut in den Reaktionskreislauf eingespeist.



**Abbildung 3.6:** Der BASIL<sup>®</sup>-Prozess der BASF als Beispiel für eine industrielle Anwendung von ionischen Flüssigkeiten.

Dieses Verfahren bietet durch den dauerhaften Einsatz bzw. das Rezyklieren der IL gegenüber konventionellen Lösemitteln Vorteile in ökologischer sowie ökonomischer Hinsicht.

Ein weiteres Beispiel für eine technische Anwendung ist der Transport von gefährlichen Gasen, welche in der Halbleiterindustrie benötigt werden. Hier kann

durch das Benutzen ionischer Flüssigkeiten als Transportmedium, in dem z.B.  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  oder  $\text{BF}_3$  gelöst werden, zur Erhöhung der Sicherheit beitragen. Das als GASGUARD<sup>®</sup> auf dem Markt befindliche System der Firma *Air Products* stellt solche ionischen Flüssigkeiten in Gasflaschen zur Verfügung. In diesen herrscht ein leichter Unterdruck; das Gas wird erst durch das Anlegen eines Vakuums aus den Flaschen entnommen, so dass die Gefahr eines ungewollten Austritts der gefährlichen Substanz minimal ist [47].

### 3.1.5 Green Chemistry

Aufgrund ihres sehr geringen Dampfdruckes können ionische Flüssigkeiten nahezu verlustfrei gehandhabt werden. Dies trägt zur Vermeidung von Umweltbelastungen durch verdampfende Lösemittel bei. Die ionische Flüssigkeit kann oftmals wiederverwendet werden. Diese umweltfreundlichen Eigenschaften von ILs können, wenn sie in chemischen Prozessen verwendet werden, bei der Evaluierung hinsichtlich der Umweltbelastung eine positive Auswirkung haben. Das führt zu einem niedrigeren E-Faktor, welcher als Maß für die Umweltfreundlichkeit herangezogen werden kann. Er ist definiert als:

$$\text{E-Faktor} = \frac{\text{gesamte Abfallmenge [kg]}}{\text{Produktmenge [kg]}} \quad (3.1)$$

Je niedriger der E-Faktor ist, desto umweltfreundlicher ist der Prozess [48]. Gerade für die Industrie sind daher ionische Flüssigkeiten eine interessante Alternative zu konventionellen Lösemitteln, wenn wirtschaftliche und umweltfreundliche Wege für ihre Synthese gefunden werden [49].

Durch die bei vielen ILs vorhandenen positiven Eigenschaften wie z.B. Nichtentflammbarkeit [50] oder geringe Toxizität werden sie oft mit dem Begriff „green chemistry“ verknüpft [51]. Nach den Prinzipien von „green chemistry“, also einer nachhaltigen Chemie, sollen chemische Prozesse und Entwicklungen ganzheitlich betrachtet werden [52, 53]. Besondere Aufmerksamkeit erfahren solche Technologien, die die Umwelt und den Energiehaushalt schonen [54]. Durch derartige Maßnahmen können sogar Kosten gespart werden. Es ist also keineswegs unwirtschaftlich, umweltfreundliche Technologien einzusetzen. In diesem Zusammenhang werden immer wieder io-

nische Flüssigkeiten als alternative Lösemittel genannt, die solche wünschenswerten Eigenschaften, wie oben bereits erwähnt, aufweisen können.

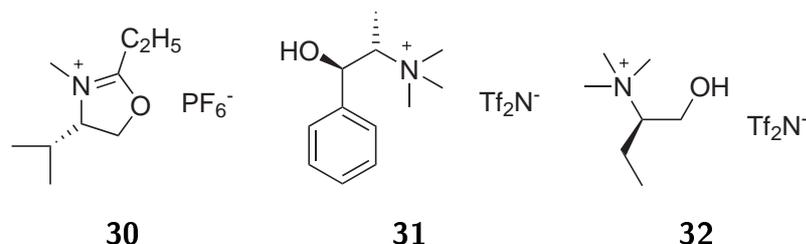
Die oben genannten Kriterien werden heute meist kritischer betrachtet. Es wird betont, dass es sich bei ionischen Flüssigkeiten nicht um eine Substanzklasse handelt, in der alle einzelnen Substanzen diese vorteilhaften Eigenschaften haben müssen, sondern dass die Bewertung der ILs gerade aufgrund der Vielfalt an möglichen Strukturen einzeln vorgenommen werden muss [55]. Untersuchungen zur Toxizität ionischer Flüssigkeiten lieferten die Erkenntnis, dass es sich keinesfalls bei allen ILs um nicht-toxische Substanzen handelt [56]. Daher wird in Zukunft ein Schwerpunkt auf der Vorhersage und Reduzierung der Toxizität durch systematische Untersuchungen von Struktur-Wirkungs-Prinzipien liegen, um sicherere ionische Flüssigkeiten zu entwickeln [57]. Die biologische Abbaubarkeit wird z.B. eines der primären Ziele hierbei werden [58–60].

## 3.2 Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten

In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele, in denen durch Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Lösemittel eine Optimierung des Reaktionsverlaufes erzielt werden konnte [61]. Der Nutzen von Standard-ILs stößt jedoch dann an seine Grenzen, wenn der Aufwand der Synthese und die Verwendung der IL im Gegensatz zur Nutzung eines kommerziell erhältlichen konventionellen Lösemittels keine großen Verbesserungen mehr liefert.

Um ionische Flüssigkeiten nicht nur hinsichtlich ihrer physikalischen, sondern auch in bezug auf ihre chemischen Eigenschaften anzupassen, lassen sich funktionelle Gruppen in ihre Strukturen einführen. So können anwendungsspezifische ionische Flüssigkeiten entwickelt werden, die in Reaktionen bestimmte Aufgaben erfüllen (TSILs).

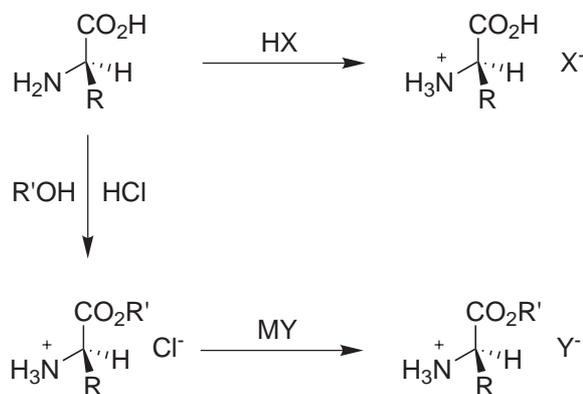
Die Funktionalisierung von Kat- oder Anion kann zur Synthese von chiralen ionischen Flüssigkeiten genutzt werden. Eine Möglichkeit, solche ILs herzustellen, ist die Nutzung von Verbindungen aus dem „chiral pool“. Beispiele für solche ionischen Flüssigkeiten sind in Abbildung 3.7 dargestellt.



**Abbildung 3.7:** Beispiele für ionische Flüssigkeiten, hergestellt aus chiralen Naturstoffen [62].

Die chiralen Kationen der ILs **30**, **31** und **32** wurden aus chiralen Naturstoffen synthetisiert. Das oxazolinbasierte Kation konnte durch mehrstufige Synthese ausgehend von der Aminosäure (*S*)-Valin synthetisiert werden, die IL **31** wurde aus Ephedrin hergestellt und IL **32** aus (*R*)-2-Aminobutan-1-ol synthetisiert [62].

Stammen die Grundstoffe aus biologisch erneuerbaren Quellen, so können auch die Kosten für die Endprodukte sinken [63, 64]. So wurden 2002 von *Bao* chirale ionische Flüssigkeiten mit Kationen basierend auf natürlichen Aminosäuren dargestellt [65]. *Kuo* setzte hingegen 2005 am Stickstoff der Aminogruppe protonierte Aminosäuren als Kation ein, indem er diese einfach mit Säuren umsetzte bzw. aus Aminosäureestern das Hydrochlorid herstellte und anschließend einen Anionenaustausch vornahm [66] (Abbildung 3.8).

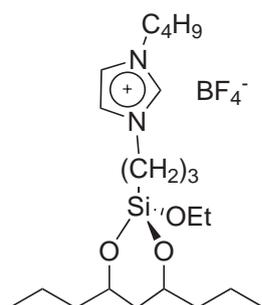


**Abbildung 3.8:** Synthese von ionischen Flüssigkeiten auf Aminosäure-Basis nach *Kuo* [66].

*Ohno* verfolgte dagegen den umgekehrten Ansatz. Er konnte ebenfalls im Jahre 2005 Aminosäuren, in diesem Fall als Anion, in ionischen Flüssigkeiten verwenden.

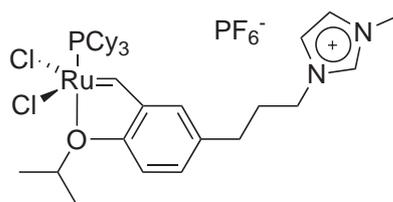
Die Synthese der ILs verlief über Imidazoliumhydroxide, welche mit den Aminosäuren neutralisiert wurden [67].

Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten bieten außer der Verwendung als Lösemittel noch andere Möglichkeiten. Um z.B. homogene Katalysatoren zu immobilisieren und diese nach erfolgter Reaktion wieder einsetzen zu können, können zunächst funktionelle Gruppen z.B. in der Seitenkette von Imidazoliumsalzen eingeführt werden, um dann in einem weiteren Syntheseschritt eine Anbindung an eine feste Phase zu erreichen. *Mehnert* gelang es im Jahre 2002, eine ionische Flüssigkeit über eine Silylether-Funktionalität in der Seitenkette an Silicagel anzubinden und in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Hexen einzusetzen. Der Katalysator konnte so auf der Oberfläche des Kieselgels immobilisiert werden (Abbildung 3.9). Dieses Konzept wurde als „supported ionic liquid phase catalysis“ (SILP) beschrieben [68]. Auf diese Weise wurde nicht nur ein Auswaschen des Katalysators in die Produktphase, die sich leicht abtrennen ließ, verhindert; es konnten zusätzlich höhere Katalysatoraktivitäten als im Vergleichssystem ohne Anbindung des Katalysators beobachtet werden [69].



**Abbildung 3.9:** Anbindung einer funktionalisierten ionischen Flüssigkeit an Silicagel [69].

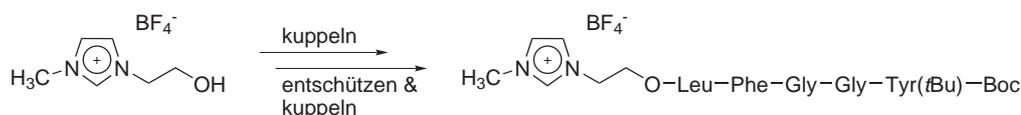
Neben der Möglichkeit, eine Immobilisierung durch Anbinden einer IL an eine feste Phase zu erreichen, lässt sich auch bei homogener Reaktionsführung ein Auswaschen des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch verhindern. Durch Anbindung eines Liganden an das Kation einer ionischen Flüssigkeit konnte *Guillemin* 2003 zeigen, dass sich der in der von ihm getesteten Ringschlussmetathesereaktion verwendete Ruthenium-Katalysator (Abbildung 3.10) bis zu neunmal rezyklieren ließ [70].



**Abbildung 3.10:** Fixierung eines Katalysators für die Ringschlussmetathese durch Anbindung an das Kation einer Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeit [70].

Die Reaktionen wurden mit dem oben beschriebenen Katalysator durchgeführt. Dieser wurde in der unfunktionalisierten ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat ([bmim]PF<sub>6</sub>) gelöst. Das Produkt konnte durch Extraktion mit Toluol aus der ionisch-flüssigen Phase gewonnen werden.

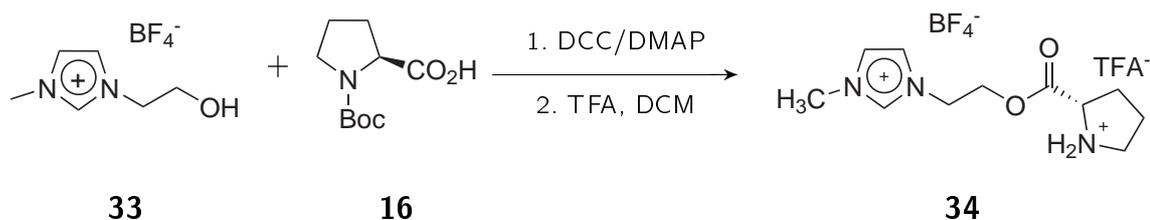
Im Jahr 2005 demonstrierte *Chan*, dass sich ionische Flüssigkeiten, analog zur Synthese von Peptiden an fester Phase, als lösliche Alternative zu festen Harzen eignen. Abbildung 3.11 zeigt die Synthese eines Oligopeptides angebinden an das Kation einer ionischen Flüssigkeit.



**Abbildung 3.11:** Oligopeptidsynthese an ionisch flüssiger Phase [71].

Die ionische Flüssigkeit, die *Chan* verwendete, war das 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumtetrafluorborat. Auf die erste Kupplung mit einer geschützten Aminosäure durch Veresterung folgten weitere, jeweils nach Entschützen der Boc-Gruppe. Hierzu wurden die in der Peptidsynthese an fester Phase zum Einsatz kommenden üblichen Reagenzien genutzt. Es stellte sich heraus, dass für die erste Beladung die Kombination von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) mit 4-*N,N'*-Dimethylaminopyridin (DMAP) die am besten geeignete Kombination von Reagenzien darstellte. Für die folgenden Schritte waren das Benzotriazolderivat PyBOP in Verbindung mit Diisopropylethylamin (DIPEA) eher geeignet und führten zu jeweils quantitativer Ausbeute [71].

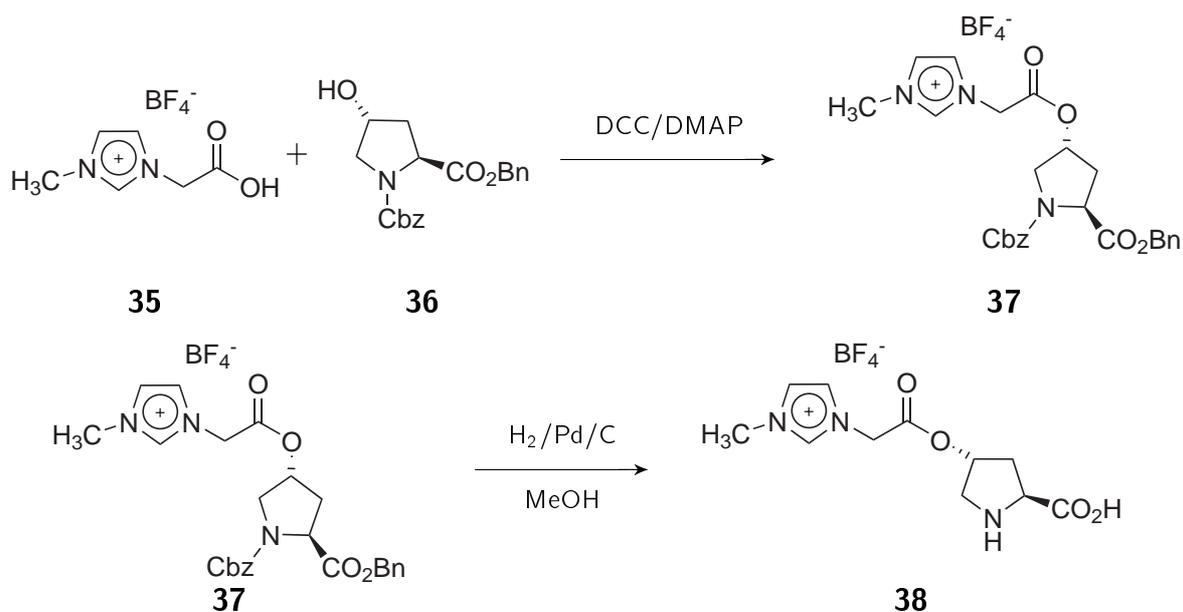
Während der Entstehung dieser Arbeit, im Jahr 2006, nutzte *Chan* das Konzept der Anbindung von Aminosäuren an ionische Flüssigkeiten, um einen Organokatalysator an einer ionischen Flüssigkeit zu fixieren. Die Synthese wurde durch DCC/DMAP-vermittelte Kupplung an eine Hydroxy-funktionalisierte ionische Flüssigkeit (analog zu der 2005 von der gleichen Gruppe publizierten Peptidsynthese an ionisch flüssiger Phase) durchgeführt (Abbildung 3.12).



**Abbildung 3.12:** Anbindung von Prolin an das Kation einer funktionalisierten ionischen Flüssigkeit nach *Chan* [72].

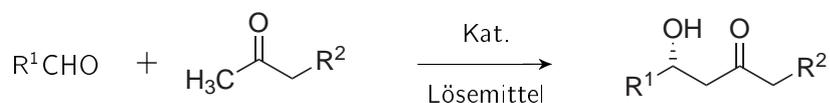
Der auf diese Weise dargestellte ionisch flüssige Katalysator wurde in der direkten asymmetrischen Aldolreaktion eingesetzt. Es stellte sich heraus, dass dieser Katalysator eine nur geringe Aktivität besitzt, was auf das fehlende acide Proton im Gegensatz zu freiem Prolin zurückgeführt werden kann.

Um zu gewährleisten, dass diese Funktionalität vorhanden bleibt, wurde das Strukturmotiv des Organokatalysators abgewandelt. Die Anbindung an die ionische Flüssigkeit erfolgte nun unter Verwendung eines 3-Hydroxyprolinderivates. In Abbildung 3.13 ist die Synthese dieses Katalysators dargestellt.



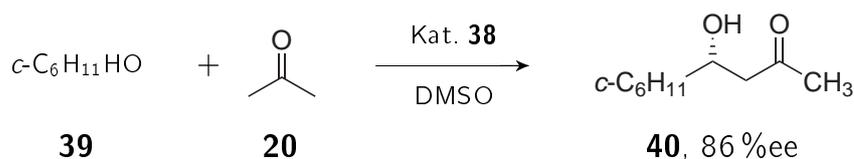
**Abbildung 3.13:** Anbindung eines 3-Hydroxyprolinerivates an das Kation einer funktionalisierten ionischen Flüssigkeit nach *Chan* [72].

Der Katalysator **38** wurde in der asymmetrischen Aldolreaktion verschiedener Substrate eingesetzt. Abbildung 3.14 zeigt diese Reaktion schematisch.



**Abbildung 3.14:** Asymmetrische Aldolreaktion als Testreaktion für den von *Chan* synthetisierten Organokatalysator [72].

Im Vergleich zu freiem Prolin (in Aceton als Lösemittel) waren die Resultate durchweg schlechter. Die Ausbeuten, sowie die Enantiomerenüberschüsse lagen in allen Fällen niedriger. In DMSO als Lösemittel konnten mit dem Katalysator **38** in wenigen Fällen vergleichbare bis geringfügig höhere Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse erhalten werden, als mit Prolin **14**. Der höchste Enantiomerenüberschuss wurde bei der Reaktion von Cyclohexanal mit Aceton in DMSO erzielt (Abbildung 3.15). Er betrug 86 %ee [72].



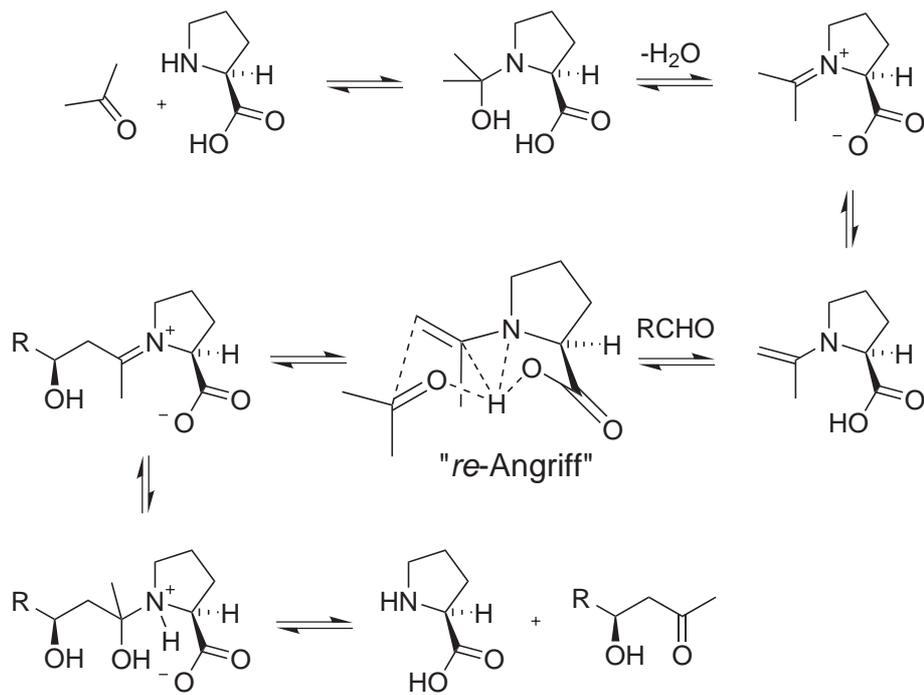
**Abbildung 3.15:** Aldolreaktion von Cyclohexanal mit Aceton und einem IL-gebundenen Prolin als Katalysator.

### 3.3 Organokatalytische Reaktionen

Die organische Katalyse ist eines der jüngeren Forschungsgebiete im Bereich der organischen Chemie. Sie versucht, die aus der Natur bekannten Enzym-katalysierten Reaktionen auf effiziente Weise mit metallfreien Katalysatoren für die organische Synthese zu optimieren [73].

#### 3.3.1 Prolin-katalysierte Aldolreaktion

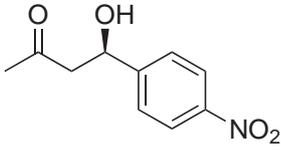
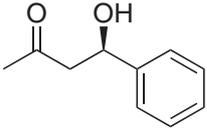
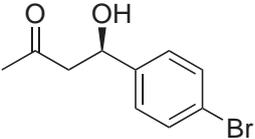
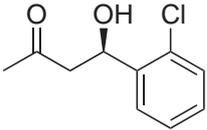
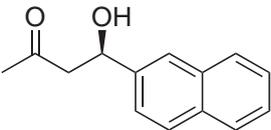
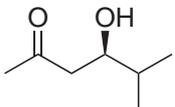
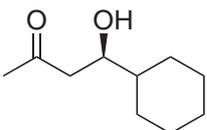
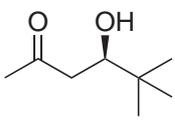
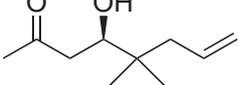
Die Aminosäure Prolin nimmt unter den organokatalysatoren eine privilegierte Stellung ein. Sie ist in großen Mengen preisgünstig erhältlich und in beiden Enantiomeren verfügbar. Durch ihre Bifunktionalität ist sie in der Lage sowohl als Säure, als auch als Base zu agieren. Die Fähigkeit Iminiumionen zu bilden beruht auf der cyclischen Struktur von Prolin, da diese Aminosäure eine sekundäre Amino-Gruppe trägt. Dies unterscheidet Prolin von anderen natürlichen Aminosäuren, die ausschließlich primäre Amino-Gruppen besitzen. Eine der von Prolin katalysierten Reaktionen ist die direkte asymmetrische Aldolreaktion. Der Mechanismus der Reaktion ist in Abbildung 3.16 dargestellt.



**Abbildung 3.16:** Von List vorgeschlagener Mechanismus der organokatalytischen direkten Aldolreaktion [74].

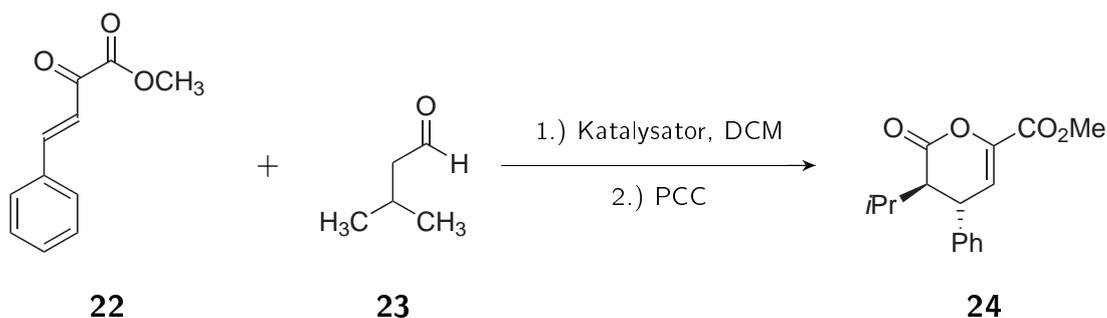
In der Prolin-katalysierten Aldolreaktion von Aceton mit verschiedenen Aldehyden konnten gute bis sehr gute Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse erreicht werden (Tabelle 3.1) [75].

**Tabelle 3.1:** Von List in der Prolin-katalysierten Aldolreaktion mit Aceton erhaltene Ergebnisse [75].

Produkt	Ausbeute [%]	ee [%]
	68	76
	62	60
	74	65
	94	69
	54	77
	97	96
	63	84
	81	99
	85	99

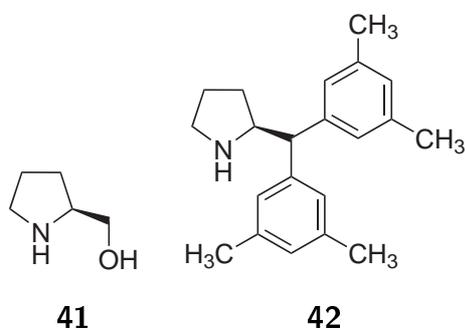
### 3.3.2 Organokatalytische Hetero-Diels-Alder-Reaktion

Die von *Jørgensen* im Jahre 2003 publizierte organokatalytische Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf stellt ein Beispiel für eine von Prolinderivaten katalysierte Reaktion dar (Abbildung 3.17) [2]. Das Produkt der Reaktion wird hier durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat oxidiert, da es sonst eine Ringöffnungsreaktion eingeht.



**Abbildung 3.17:** Testreaktion für die organokatalytische Hetero-Diels-Alder Reaktion nach *Jørgensen* [2].

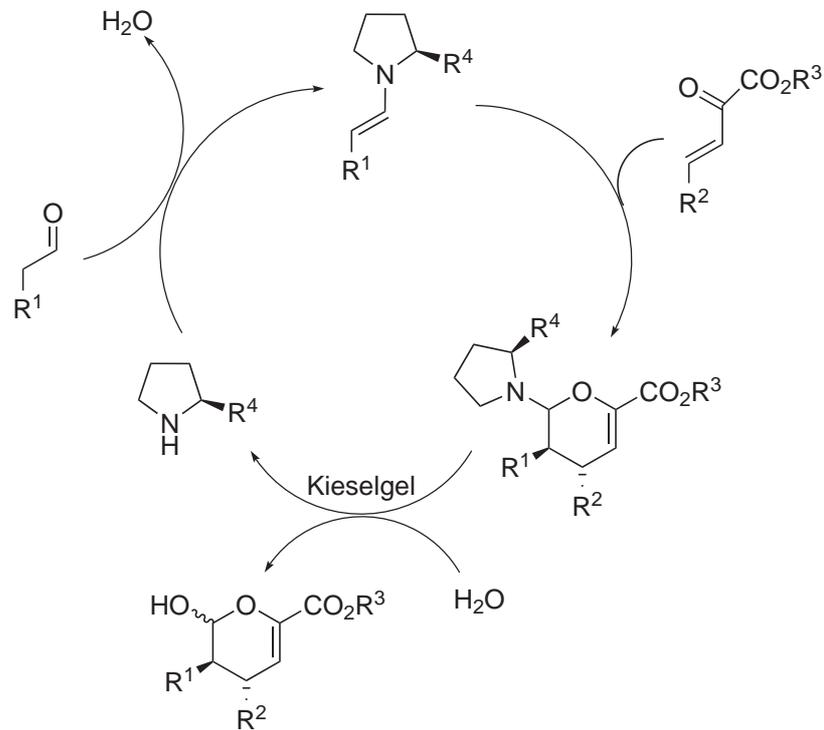
In Abbildung 3.18 sind Beispiele für die von *Jørgensen* erfolgreich eingesetzten Katalysatoren dargestellt.



**Abbildung 3.18:** Beispiele für die von *Jørgensen* in der Hetero-Diels-Alder-Reaktion verwendeten Katalysatoren.

Mit der Verbindung **42** konnte *Jørgensen* Enantiomerenüberschüsse von bis zu 92 % ee und Ausbeuten bis 93 % erreichen. Die Katalysatormenge betrug 10 mol%. Bei der Testreaktion, die nach einem Enamin-Mechanismus abläuft (Abbildung 3.19),

können somit Katalysatoren gute Ergebnisse liefern, die über keine aciden Protonen verfügen.



**Abbildung 3.19:** Katalysezyklus der Hetero-Diels-Alder-Reaktion nach *Jørgensen* [2].

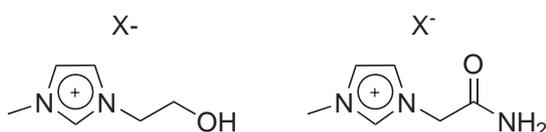
## 4 Zielsetzung und Konzeption

Ionische Flüssigkeiten bieten durch ihren modularen Aufbau die Möglichkeit, sie zu modifizieren. Hierbei können funktionelle Gruppen an den Substituenten einer IL die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften der Substanz beeinflussen. Ziel dieser Arbeit war es, funktionalisierte ionische Flüssigkeiten zu synthetisieren. Ihre Struktur sollte so beschaffen sein, dass eine Anbindung eines Katalysators über die eingeführte Funktionalität erreicht werden kann. Auf der Grundlage der von *Chan* entwickelten Peptidsynthese an ionischen Flüssigkeiten sollte eine katalytisch aktive Aminosäure mit einer IL über ein Verbindungsstück (eng.: „linker“) verknüpft werden (Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung eines IL-gebundenen Katalysators.

Als Ausgangspunkt für die Synthese sollten zunächst hydroxy- und amidfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten dienen (Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2:** Zielstrukturen funktionalisierter ILs.

Das Ziel sollte sein, katalytisch aktive Lösemittel zu synthetisieren und in einer gegebenen Reaktion das Substratspektrum durch die Verwendung solcher Lösemittel zu erweitern. Dies könnte durch die Unterschiede in der Löslichkeit von Substanzen in ionischen Flüssigkeiten im Gegensatz zu konventionellen Lösemitteln erreicht werden. Die ionische Flüssigkeit sollte in Testreaktionen auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden. Im Idealfall sollte ein Satz an Katalysator-ILs dargestellt werden, der es ermöglicht, die geeignete IL je nach Substrat einzusetzen.



## 5 Durchführung und Diskussion der Ergebnisse

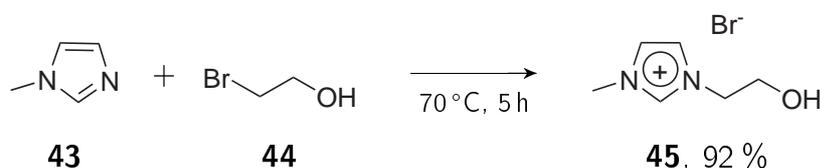
### 5.1 Synthese funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

#### 5.1.1 Synthese hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

Die Synthese hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten erfolgte in zwei Schritten. Ausgehend von 1-Methylimidazol **43** wurde durch Alkylierung mit 2-Bromethanol **44** das Bromidsalz **45** hergestellt. In einem weiteren Reaktionsschritt wurde das Bromid gegen das Bis(trifluormethansulfon)amid-Anion ausgetauscht.

##### 5.1.1.1 Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **45**

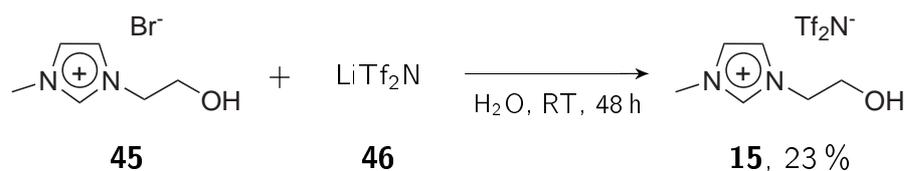
Die Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **45** wurde durch lösemittelfreie Alkylierung von 1-Methylimidazol **43** mit 2-Bromethanol **44** durchgeführt (Abbildung 5.1) [76]. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff in 92 %-iger Ausbeute isoliert werden.



**Abbildung 5.1:** Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **45**.

##### 5.1.1.2 Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis-(trifluormethansulfon)amid **15**

Mit dem Salz **45** wurde eine Anionenmetathese mittels Lithium-bis(trifluormethansulfon)amid **46** (Abbildung 5.2) in Wasser durchgeführt [76].

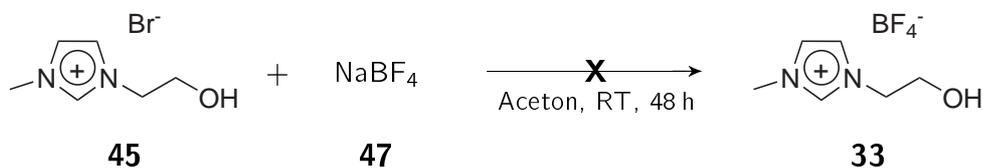


**Abbildung 5.2:** Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **15**.

Das Produkt bildete mit Wasser eine zweite Phase und wurde in Essigsäureethylester aufgenommen. Zur Entfernung von Halogenidresten wurde mehrfach mit Wasser extrahiert. Hierbei kam es zu einer Verminderung der Ausbeute, sie betrug in diesem Fall 23 %. Da der Fokus bei dieser Synthese auf der Reinheit des Produktes lag, wurden keine weiteren Optimierungen vorgenommen.

### 5.1.1.3 Versuch zur Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **33**

Die Anionenmetathese des Bromidsalzes **45** zum Tetrafluoroboratsalz **33** mit Natriumtetrafluoroborat **47** wurde in Aceton durchgeführt (Abbildung 5.3).

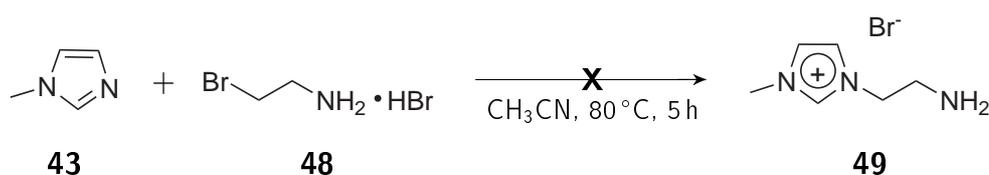


**Abbildung 5.3:** Versuch zur Synthese von 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **33**.

Das Rohprodukt wurde zur Entfernung von Halogenidresten in Wasser gelöst. Es ließ sich jedoch mit keinem der verwendeten Lösemittel (Diethylether, Essigsäureethylester, Dichlormethan) wieder aus der wässrigen Phase extrahieren. Zu der guten Löslichkeit in Wasser kann die Hydroxygruppe der Seitenkette beitragen, da sie Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann. Der hier entscheidende Faktor scheint das Tetrafluoroborat-Anion zu sein, welches die Wasserlöslichkeit des Salzes **33** im Gegensatz zur analogen Bis(trifluormethansulfon)amid-Verbindung **15** erhöht.

### 5.1.2 Versuch zur Synthese aminofunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

Eine Möglichkeit zur Anbindung von Prolin **14** an das Kation einer ionischen Flüssigkeit wäre die Ausbildung einer Amidbindung. Dafür muß die ionische Flüssigkeit an der Seitenkette mit einer Amino-Gruppe funktionalisiert werden. Die Synthese einer solchen Verbindung aus 1-Methylimidazol **43** mit 2-Bromethylaminhydrobromid **48** nach einer Vorschrift von *Song* [77, 78] gelang jedoch nicht (Abbildung 5.4).



**Abbildung 5.4:** Versuch zur Synthese von 1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid **49**.

In diesem Fall trat das schon zuvor bei der Synthese der IL **33** festgestellte Problem auf: Bei der zur Entfernung des Hydrobromides nötigen wässrigen Aufarbeitung im Basischen ließ sich das Produkt nicht aus der Wasserphase extrahieren. Da kein einfacher Zugang zu dieser Substanzklasse möglich war, wurde für die folgenden Experimente das Syntheseziel modifiziert.

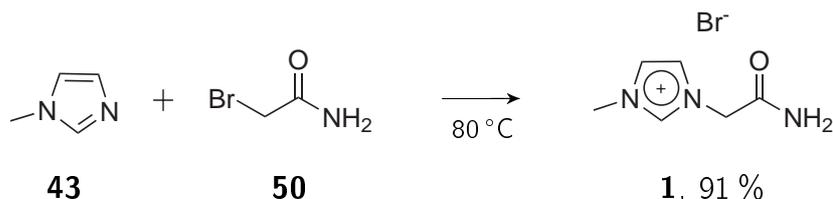
### 5.1.3 Synthese amidfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

Als Strukturelement für die Synthese der ionischen Flüssigkeiten wurden Amid-Substituenten ausgewählt, weil so der Zugang zu einer neuen, nicht literaturbekannten Klasse von ILs geschaffen wurde. Die Funktionalisierung in der Seitenkette sollte später eine Anbindung eines Katalysators über dieses Strukturelement ermöglichen. Die Kationen- und Anionenstrukturen wurden variiert um eine möglichst große Bandbreite an Strukturen bereitstellen zu können.

### 5.1.3.1 Synthese amidfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten mit Kationen auf Imidazolium-Basis

#### Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumbromid **1**

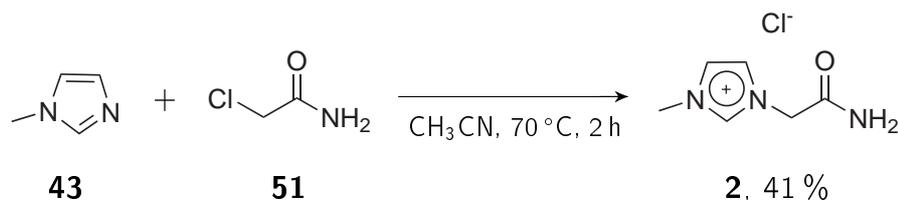
Die Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumbromid **1** gelang in 91 %-iger Ausbeute. Das Produkt **1** konnte durch lösemittelfreie Alkylierung von 1-Methylimidazol **43** mit 2-Bromacetamid **50** erhalten werden (Abbildung 5.5).



**Abbildung 5.5:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumbromid **1**.

#### Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumchlorid **2**

Die analoge Chlorverbindung ließ sich auf gleiche Weise darstellen, wobei die Ausbeute mit 41 % deutlich niedriger lag (Abbildung 5.6). Diese Beobachtung konnte auch bei anderen, in dieser Arbeit nicht beschriebenen Synthesen unfunktionalisierter ILs gemacht werden. Die dort für die Alkylierung verwendeten Chloralkane benötigen durchweg längere Reaktionszeiten als entsprechende Bromverbindungen, da der Chlorsubstituent eine schlechtere Abgangsgruppe darstellt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit ließe wahrscheinlich eine Steigerung der Ausbeute zu. Aus eigenen Experimenten war jedoch schon bekannt, dass längere Reaktionszeiten oder höhere Reaktionstemperaturen bei der Synthese von ionischen Flüssigkeiten gleichzeitig die Entstehung von Zersetzungsprodukten der Ausgangsmaterialien, insbesondere des Imidazols, fördern. Beobachtbar wird dies durch eine zunehmende Verfärbung des Produktes bei langen Reaktionszeiten. Die Reaktion wurde im Hinblick auf die Ausbeute nicht weiter optimiert, da die Reinheit des Produktes im Vordergrund stand. Das Ausgangsmaterial 2-Chloracetamid **51** stellt im Gegensatz zum 2-Bromacetamid **50** eine wesentlich kostengünstigere Alternative bei der Synthese von ionischen Flüssigkeiten dar. Daher wurde trotz der niedrigen Ausbeute das Chloridsalz **2** als Ausgangsmaterial für die folgenden Synthesen verwendet.

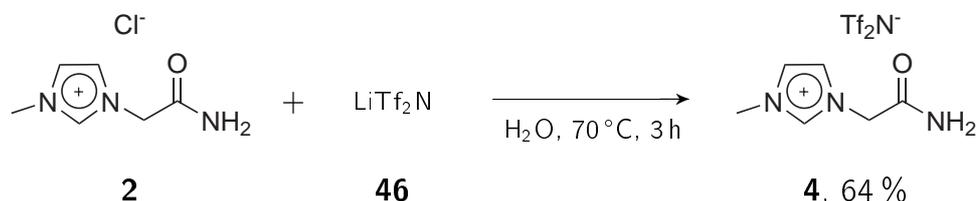


**Abbildung 5.6:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumchlorid **2**.

### Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)-amid **4**

Die beiden bisher beschriebenen Synthesen lieferten Feststoffe mit hohen Schmelzpunkten von über 100 °C. Es handelt sich bei diesen Verbindungen also *per definitionem* nicht um ionische Flüssigkeiten.

Um im Folgenden ionische Flüssigkeiten zu erhalten, wurde eine Anionenmetathesereaktion ausgehend von dem Chloridsalz **2** mit Lithium-bis(trifluormethansulfon)amid **46** in Wasser durchgeführt. Das Produkt 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **4** konnte in 64 %-iger Ausbeute erhalten werden (Abbildung 5.7).

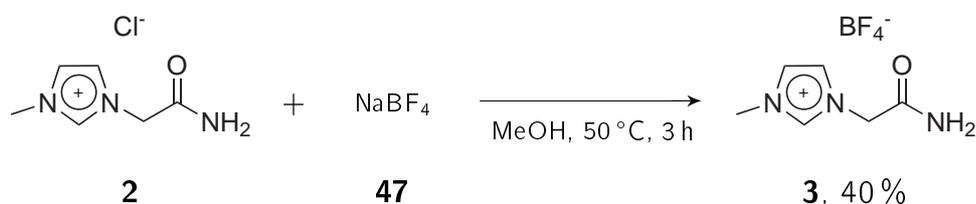


**Abbildung 5.7:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **4**.

### Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **3**

Für die Synthese des Tetrafluoroboratsalzes **3** aus dem Chlorid **2** mit Natriumtetrafluoroborat **47** wurde Methanol als Lösemittel verwendet. Der Grund hierfür war die schlechte Löslichkeit der Ausgangsmaterialien in Aceton. Aceton wird aufgrund der geringen Löslichkeit des bei der Reaktion entstehenden Natriumchlorides bevorzugt für eine solche Reaktion verwendet [38]. Das Metathesegleichgewicht kann durch das Ausfallen des Kochsalzes auf die Produktseite verschoben werden. Die mit

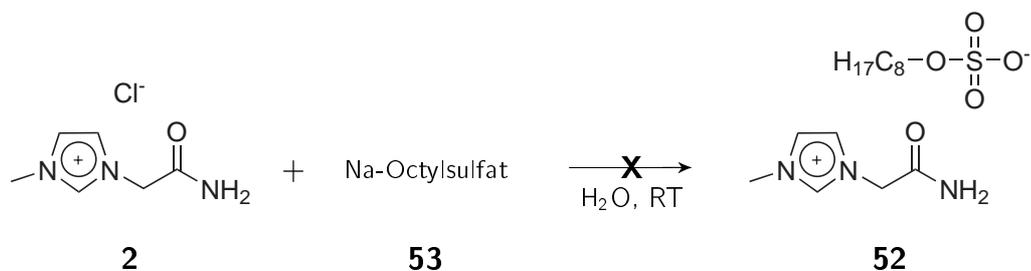
Methanol als Lösemittel erzielte Ausbeute betrug 40 % (Abbildung 5.8). Ein Grund für die relativ geringe Ausbeute kann in der Aufarbeitungsprozedur zu suchen sein: Das Produkt wurde in Dichlormethan gelöst und mehrfach mit kleinen Portionen Wasser gewaschen, um Halogenidreste vollständig zu entfernen. Hierbei konnte sich ein Teil des Produktes in der Wasserphase lösen.



**Abbildung 5.8:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **3**.

### Versuch zur Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumoctylsulfat **52**

Um die Reihe der auf Methylimidazol basierenden ionischen Flüssigkeiten zu vervollständigen, wurde versucht, das Anion des Salzes 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumchlorid **2** gegen Octylsulfat auszutauschen. Die große Hydrolysestabilität des Octylsulfats macht es zu einem interessanten Baustein für die Synthese ionischer Flüssigkeiten [79]. Die Anionenmetathese sollte ausgehend von dem Chlorid **2** in Wasser analog einer Vorschrift von *Wasserscheid* erfolgen (Abbildung 5.9) [79].



**Abbildung 5.9:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumoctylsulfat **52**.

Das Produkt **52** erwies sich jedoch als so gut wasserlöslich, dass es auch unter Verwendung unterschiedlicher Lösemittel (Diethylether, Dichlormethan, Essigsäureethylester) nicht aus der wässrigen Phase extrahiert werden konnte. Die Veränderung der Löslichkeitseigenschaften beeinflusste in diesem Fall den Aus-

gang der Reaktion negativ. Somit war kein Zugang zu einer halogenidfreien reinen Octylsulfat-IL möglich.

### 5.1.3.2 Synthese amidfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten mit Kationen auf Butylimidazol-Basis

In den folgenden Synthesen wurden Imidazolium-Kationen mit einer Butylseitenkette dargestellt. Der längere Alkylsubstituent sollte zur Erhöhung des hydrophoben Anteils der ionischen Flüssigkeiten führen.

#### Synthese von 1-Butylimidazol **54**

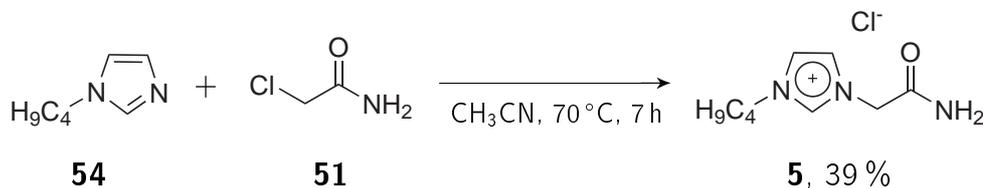
Das nicht erhältliche 1-Butylimidazol **54** wurde analog einer Vorschrift von *Bankmann* synthetisiert (Abbildung 5.10) [76], um als Ausgangsmaterial für die folgenden Synthesen zu dienen. Das Produkt konnte nach Reinigung mittels Säulenchromatographie in 42 %-iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten werden.



**Abbildung 5.10:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-butylimidazoliumchlorid **5**.

#### Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-butylimidazoliumchlorid **5**

Das Butylimidazol **54** wurde mit 2-Chloracetamid **51** alkyliert (Abbildung 5.11). Die Ausbeute bei dieser Reaktion betrug 39 %. Das Produkt fiel als farbloser, stark hygroskopischer Feststoff an.

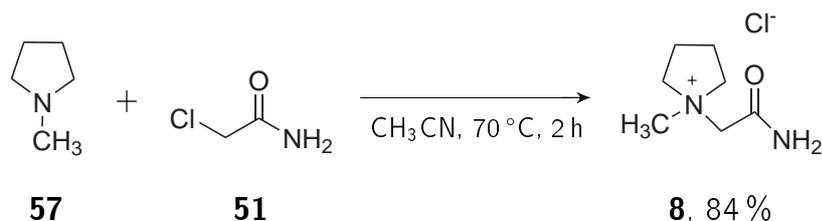


**Abbildung 5.11:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-3-butylimidazoliumchlorid **5**.



### Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumchlorid **8**

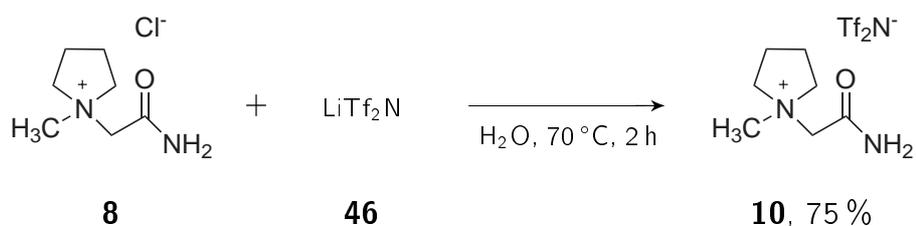
Die Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumchlorid **8** konnte durch Alkylierung von 1-Methylpyrrolidin **57** mit 2-Chloracetamid **51** durchgeführt werden (Abbildung 5.14). Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 84 % als farbloser Feststoff erhalten werden. Mit einem Schmelzpunkt von 134 °C ist das Salz **8** keine ionische Flüssigkeit.



**Abbildung 5.14:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumchlorid **8**.

### Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethansulfon)-amid **10**

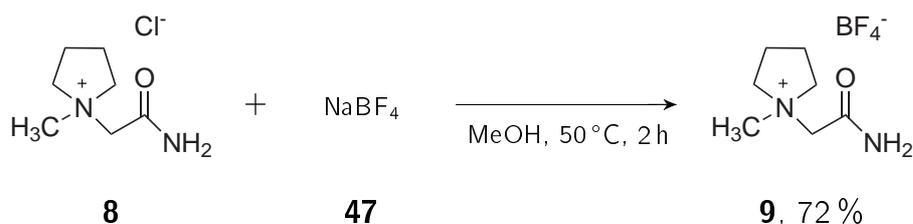
Ausgehend vom Chloridsalz **8** wurde die Anionenmetathese zum Bis(trifluormethansulfon)amidsalz **10** in Wasser durchgeführt (Abbildung 5.15). Die Ausbeute an 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethansulfon)amid **10** betrug 75 %. Das Produkt war eine Raumtemperatur-ionische Flüssigkeit (RTIL).



**Abbildung 5.15:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethansulfon)amid **10**.

### Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumtetrafluoroborat **9**

Ebenfalls ausgehend von dem Chloridsalz **8** konnte das Tetrafluoroboratsalz **9** synthetisiert werden (Abbildung 5.16). Bei dieser Reaktion ergab sich eine Ausbeute von 72 %. Diese ionische Verbindung ist bereits bei Raumtemperatur flüssig.



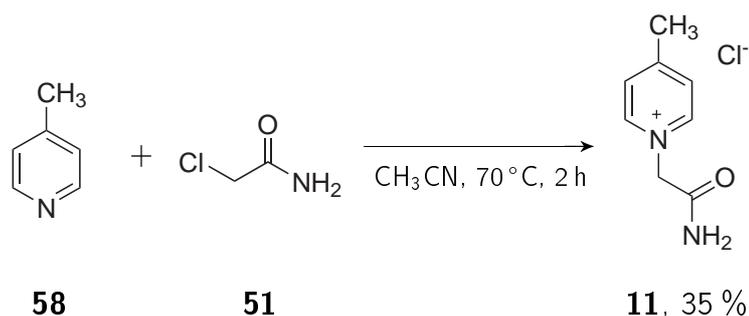
**Abbildung 5.16:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumtetrafluoroborat **9**.

#### 5.1.3.4 Synthese von amidfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten mit Kationen auf 4-Methylpyridiniumbasis

Das Strukturelement der letzten hier vorgestellten Substanzklasse in der Reihe der amidfunktionalisierten Flüssigkeiten ist das 4-Picolin (4-Methylpyridin **58**). Hierbei handelt es sich um einen heterocyclischen sechsgliedrigen Aromaten. Es wurde nach dem gleichen Prinzip wie zuvor vorgegangen. In einer Alkylierungsreaktion mit 2-Chloracetamid **51** wurde das Stickstoffatom des 4-Methylpyridins **58** quaternisiert. Darauf folgten Anionenmetathesereaktionen.

#### Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumchlorid **11**

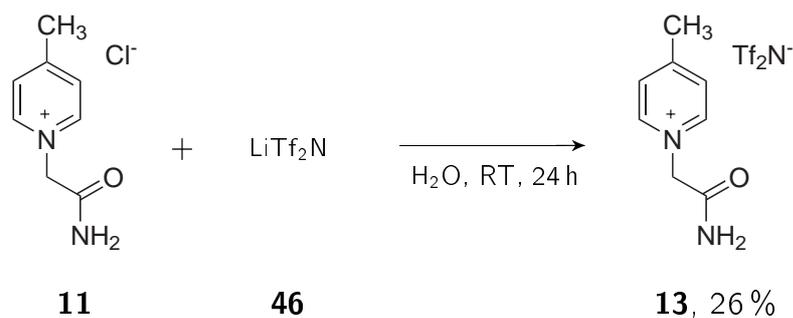
Zuerst wurde das Ausgangsmaterial 4-Picolin **58** in Acetonitril mit 2-Chloracetamid **51** bei 70 °C umgesetzt (Abbildung 5.17). Das hieraus entstandene Produkt konnte in 35 %-iger Ausbeute als Feststoff erhalten werden.



**Abbildung 5.17:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumchlorid **11**.

**Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumbis(trifluormethansulfon)-amid **13****

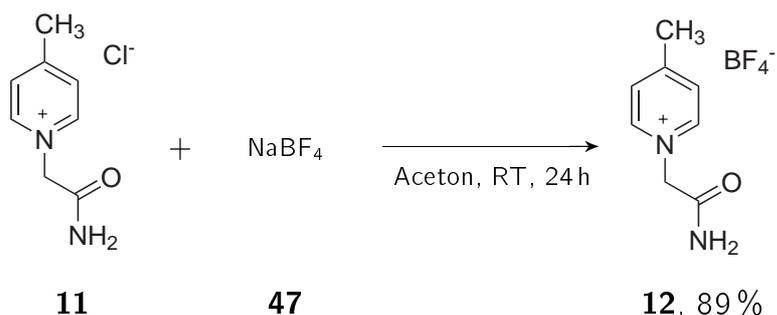
Im folgenden Syntheschritt wurde die Anionenmetathese mit  $\text{LiTf}_2\text{N}$  **46** in Wasser vorgenommen (Abbildung 5.18). Nach 24 h Reaktionszeit ließ sich das Produkt **13** in 26 %-iger Ausbeute isolieren. Die ionische Flüssigkeit wies einen Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur auf.



**Abbildung 5.18:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumbis(trifluormethansulfon)amid **13**.

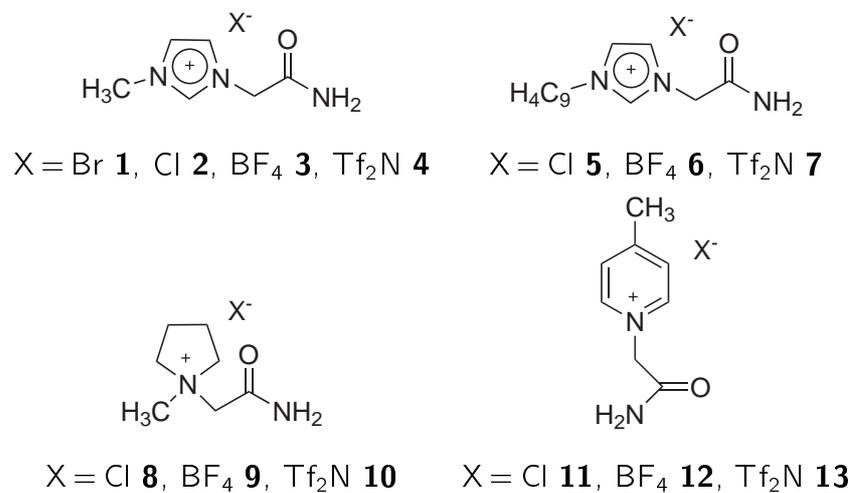
**Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumtetrafluoroborat **12****

Das Tetrafluoroboratsalz **12** wurde in Aceton mittels Anionenaustauschreaktion ausgehend vom Chloridsalz **11** dargestellt (Abbildung 5.19). Mit einer sehr guten Ausbeute von 89 % wurde das Produkt **12** isoliert.



**Abbildung 5.19:** Synthese von 1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumtetrafluoroborat **12**.

Abbildung 5.20 gibt einen Überblick über die Strukturen der synthetisierten Verbindungen. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Amid-IL-Synthesen zusammengefasst.



**Abbildung 5.20:** Übersicht über die Strukturen der synthetisierten ILs mit Amid-Funktionalität.

**Tabelle 5.1:** Übersicht über die synthetisierten amidfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten.

Nr.	Kation	Anion	Ausbeute [%]	Smp. [°C]
1	Imidazolium	Br <sup>-</sup>	91	182
2	Imidazolium	Cl <sup>-</sup>	41	174
3	Imidazolium	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	40	89
4	Imidazolium	Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	64	RTIL
52	Imidazolium	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	–	–
5	Imidazolium	Cl <sup>-</sup>	39	n.b. <sup>1</sup>
6	Imidazolium	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	42	RTIL
7	Imidazolium	Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	72	RTIL
8	Pyrrolidinium	Cl <sup>-</sup>	84	134
9	Pyrrolidinium	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	72	RTIL
10	Pyrrolidinium	Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	75	RTIL
11	Pyridinium	Cl <sup>-</sup>	35	202 <sup>2</sup>
12	Pyridinium	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	89	118
13	Pyridinium	Tf <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	26	RTIL

Die hier vorgestellten ionischen Flüssigkeiten stellen eine neue, bislang nicht literaturbekannte Substanzklasse dar. Unter den synthetisierten Verbindungen finden sich sechs bei Raumtemperatur flüssige Substanzen (RTILs). Eine weitere der Substanzen (1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **3**) ist aufgrund des Schmelzpunktes von 89 °C ebenfalls als ionische Flüssigkeit zu klassifizieren.

Bei der Synthese zeigte sich, dass bei ionischen Flüssigkeiten keine allgemein gültigen Synthesevorschriften angewandt werden kann, sobald größere Variationen der Substituenten vorgenommen werden. Insbesondere bei der Synthese von funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten muss jede Synthese für die einzelnen Substrate optimiert werden. Es war nicht möglich, allgemeine Vorhersagen insbesondere für das Löslichkeitsverhalten der neuen ILs zu treffen.

<sup>1</sup>stark hygroskopisch

<sup>2</sup>Lit.: Ausbeute: 75 %, Schmelzpunkt: 226-227 [1], (hygroskopisch)

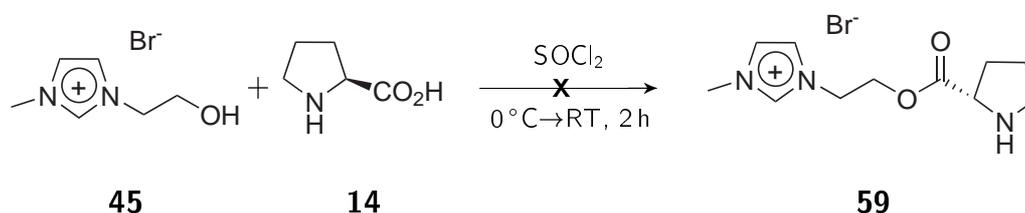
In der Literatur finden sich nur wenige den synthetisierten ILs verwandte Strukturen (Abbildung 3.5, S. 25). Bei diesen Substanzen handelt es sich jedoch nicht um ionische Flüssigkeiten. Sie sind Feststoffe, die bei hohen Temperaturen flüssigkristalline Phasen bilden.

## 5.2 Anbindung von Prolin an funktionalisierte ionische Flüssigkeiten

Die in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten IL-Synthesen bildeten den Ausgangspunkt für die Nutzung dieser Verbindungen als neue Katalysatoren-bindende Komponenten. Die in der organischen Katalyse erfolgreich Verwendung findende Aminosäure Prolin **14** sollte an funktionalisierte ionische Flüssigkeiten angebinden werden. Die Verknüpfung sollte durch Veresterung der Carboxylgruppe des Prolins mit der Hydroxygruppe der ILs bzw. durch Bildung einer Amidbindung mit amidfunktionalisierten Flüssigkeiten erfolgen.

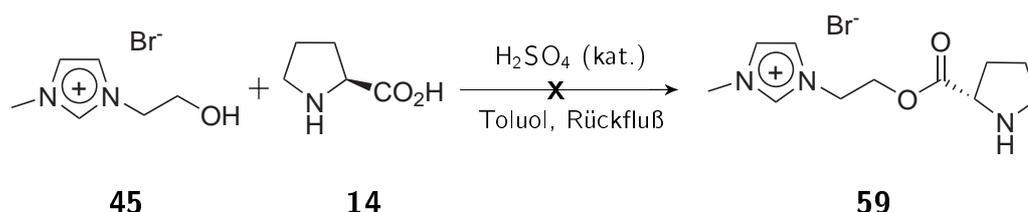
### 5.2.1 Anbindung von Prolin an hydroxyfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten

Es wurde zunächst versucht, *L*-Prolin **14** mit 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **45** zu verestern. Dies sollte durch eine Reaktion mit Thionylchlorid erfolgen (Abbildung 5.21). Hierbei konnte das gewünschte Produkt jedoch nicht erhalten werden. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich stark, und es konnten lediglich nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte mittels NMR-Spektroskopie detektiert werden.



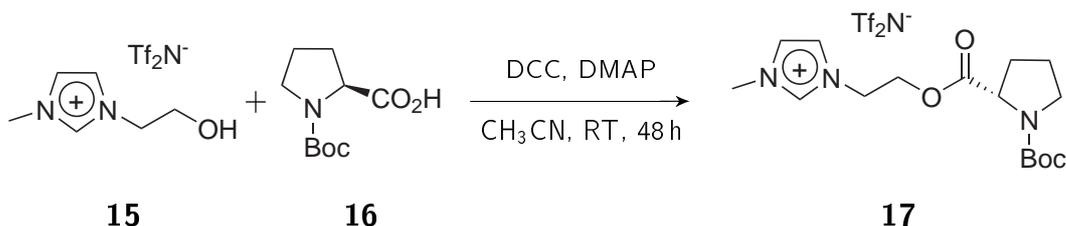
**Abbildung 5.21:** Versuch zur Synthese von (*S*)-1-Methyl-3-(2-(pyrrolidin-2-carbonyloxy)ethyl)imidazoliumbromid **59**.

In einem weiteren Versuch zur Veresterung der Aminosäure **14** mit der ionischen Flüssigkeit **45** wurde das Reaktionsgemisch in Toluol refluxiert. Mit einem Wasserabscheider wurde das bei der Reaktion entstehende Wasser entfernt (Abbildung 5.22). Die Ausgangsmaterialien waren unter diesen Bedingungen nicht stabil. NMR-Spektren des Reaktionsgemisches zeigten nicht näher charakterisierte Zersetzungsprodukte.



**Abbildung 5.22:** Versuch zur Synthese von (S)-1-Methyl-3-(2-(pyrrolidin-2-carbonyloxy)ethyl-imidazoliumbromid **59**.

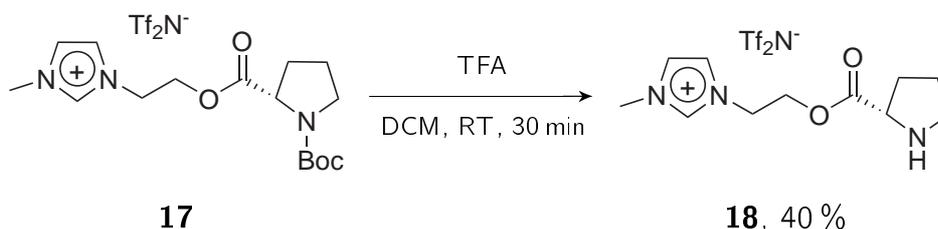
In den folgenden Experimenten wurden mildere Bedingungen angewendet. Es kamen die aus der Peptidsynthese bekannten Kupplungsreagenzien DCC/DMAP zum Einsatz [80–83]. Eine solche Synthesestrategie konnte bereits von *Miao* zum Aufbau von Peptidketten an ionisch-flüssigen Phasen erfolgreich angewandt werden (Abbildung 3.11, S. 31) [71]. Die Synthese von **17** aus der IL **15** und Boc-(L)-Prolin **16** wurde in Acetonitril durchgeführt (Abbildung 5.23). Es verblieben jedoch Reste des Kupplungsreagenzes DMAP im Produkt, die sich auch nach mehrmaligem Extrahieren mit Diethylether und einer sauren bzw. basischen Aufarbeitung nicht entfernen ließen.



**Abbildung 5.23:** Synthese von (S)-1-(2-(1-(*tert.*-Butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carbonyloxy)ethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **17**.

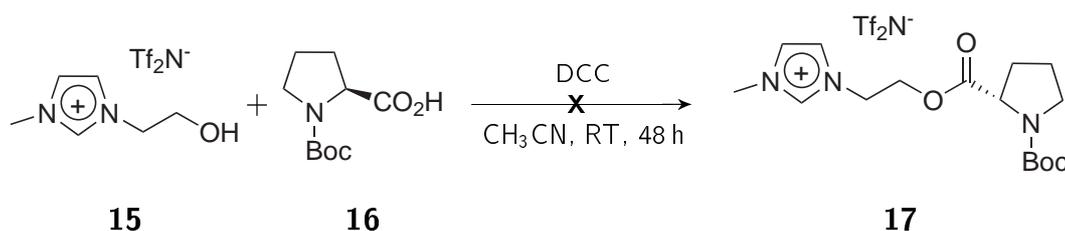
In einem weiteren Reaktionsschritt wurde die Boc-Schutzgruppe mit Trifluores-

sigsäure abgespalten (Abbildung 5.24) Das Produkt konnte als braunes Öl in 40%iger Gesamtausbeute isoliert werden.



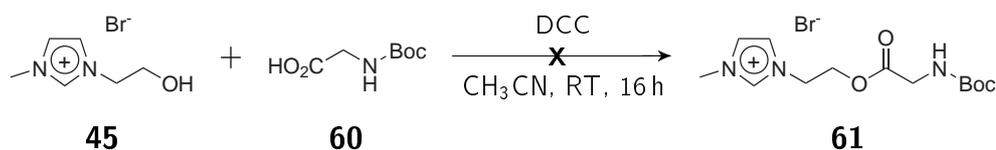
**Abbildung 5.24:** Synthese von (S)-1-Methyl-3-(2-(pyrrolidin-2-carboxyloxy)ethyl)imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **18**.

Nach der Aufarbeitung konnten immer noch Reste des Kupplungsreagenzes DMAP im Produkt gefunden werden. Es wurde versucht, diese durch Extraktion mit Diethylether zu entfernen, jedoch verblieb immer noch ein Rest im Produkt. Anschließendes Waschen mit verdünnter Salzsäure und gesättigter Natriumcarbonatlösung führte ebenfalls nicht zum Erfolg. *Miao*, der als ionische Flüssigkeit für die Anbindung von Aminosäuren das zur Verbindung **15** analoge Tetrafluoroboratsalz verwendete, beschrieb dieses Problem nicht. Er konnte das Produkt nach der Reaktion durch Extraktion mit Diethylether und Waschen mit verdünnter Salzsäure reinigen. Die Reinheit des Produktes wies *Miao* mittels NMR-Spektroskopie nach. Die Kupplungsreaktion wurde auch ohne DMAP, also nur mit DCC als wasserentziehendes Mittel versucht. Mittels NMR-Spektroskopie konnten lediglich die Ausgangsmaterialien detektiert werden (Abbildung 5.25).



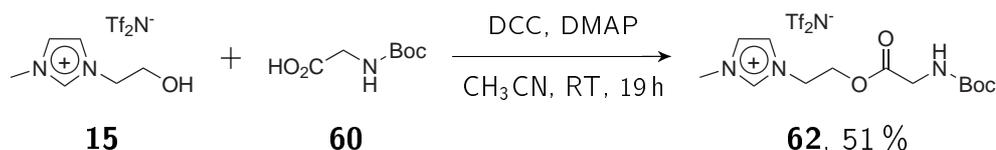
**Abbildung 5.25:** Versuch zur Synthese von (S)-1-(2-(1-(*tert.*-Butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxyloxy)ethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **17**.

In den folgenden Versuchen sollte eine weitere Variante des oben synthetisierten, an IL-Phase angebindenen, Prolins dargestellt werden. Glycin wurde als Spacer an die ionische Flüssigkeit **15** angeknüpft. Hiermit sollte der Abstand des Prolinteils zum Imidazolium-Kation vergrößert werden. Die Synthese wurde zuerst durch Kupplung von Boc-Glycin **60** mit der ionischen Flüssigkeit **45** versucht (Abbildung 5.26). Mit dieser IL erfolgte keinerlei Reaktion.



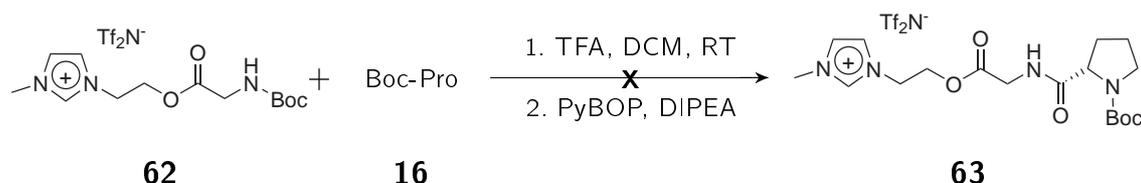
**Abbildung 5.26:** Synthese von 1-(2-(2-(*tert.*-Butoxycarbonylamino)acetoxy)ethyl)-3-methylimidazoliumbromid **61**.

Die Verwendung der analogen ionischen Flüssigkeit mit Bis(trifluormethansulfon)-amid-Anion führte schließlich zum Erfolg (Abbildung 5.27). Das Produkt konnte in 51 %-iger Ausbeute erhalten werden.



**Abbildung 5.27:** Synthese von 1-(2-(2-(*tert.*-Butoxycarbonylamino)acetoxy)ethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **62**.

Im folgenden Reaktionsschritt wurde versucht, unter den Bedingungen von *Miao* zuerst die Schutzgruppe abzuspalten und direkt im Anschluß den zweiten Kupplungsschritt mit Boc-(*L*)-Prolin **16** durchzuführen. Diese Reaktion gelang nicht (Abbildung 5.28).



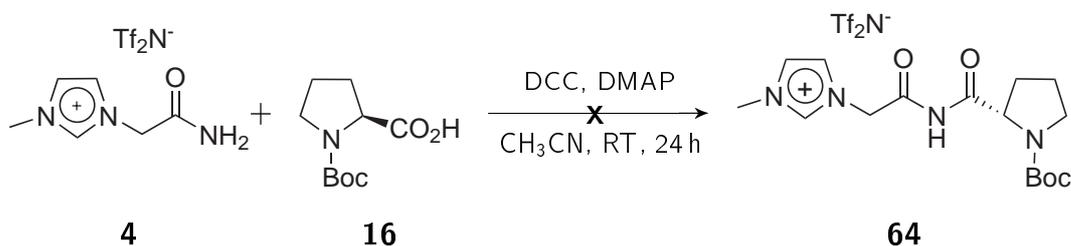
**Abbildung 5.28:** Synthese von (*S*)-1-(2-(2-(1-(*tert.*-Butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxamido)acetoxy)ethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **63**.

Fasst man die Ergebnisse der Anbindungsversuche an hydroxyfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten zusammen, so lässt sich feststellen, dass als Grundvoraussetzung für das Gelingen der Reaktion sehr milde Bedingungen gewählt werden müssen, da sonst eine Zersetzung der Substrate eintritt. Eine Kupplungsreaktion mit Prolin **14** als Substrat zu erreichen, stellte sich als schwierig heraus. Bei der von *Miao* in der Literatur beschriebenen Peptidsynthese kam die Aminosäure Prolin **14** nicht zum Einsatz. Es wurden lediglich nichtzyklische Aminosäuren einer Kupplungsreaktion unterzogen [71]. Unter Umständen ist die zyklische Struktur des Prolins, welches in Peptiden als Helixbrecher vorkommt, aus sterischen Gründen benachteiligt. In einem Fall konnte eine Kupplung erzielt werden, jedoch enthielt die ionische Flüssigkeit **18** nach der Reaktion noch Spuren von DMAP. Die Entfernung der Reste an Kupplungsreagenz zeigte sich als große Herausforderung. Insbesondere, wenn DMAP nach der Reaktion in protonierter Form vorlag, konnte es nicht mehr aus der ionischen Flüssigkeit entfernt werden. Es lag dann ein Gemisch zweier ionischer Substanzen vor, welches sich ohne weiteres nicht mehr trennen ließ. Eine sonst übliche Reinigung durch Säulenchromatographie ließ sich aufgrund der hohen Polarität der ionischen Flüssigkeiten nicht durchführen.

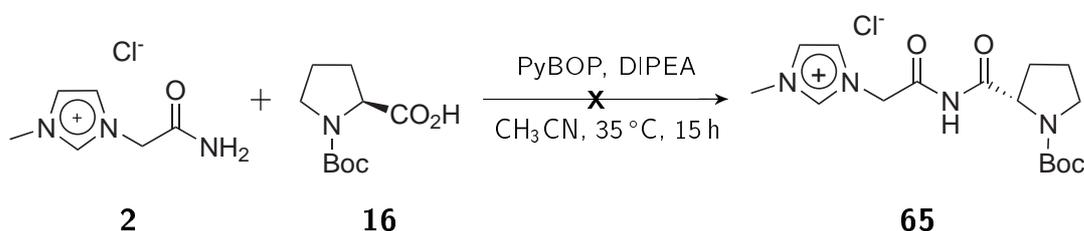
### 5.2.2 Anbindung von Prolin an Amid-funktionalisierte ionische Flüssigkeiten

Als eine weitere Möglichkeit, eine Bindungsknüpfung zwischen Prolin **14** und einer IL zu erzielen, bot sich die Reaktion mit Amid-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten an. Die Kupplungsversuche mit DCC/DMAP (Abbildung 5.29) und mit PyBOP/DIPEA (Abbildung 5.30) als Reagenzien führten nicht zum gewünschten

Produkt. Mittels NMR-Spektroskopie konnten nur die Ausgangsmaterialien detektiert werden.

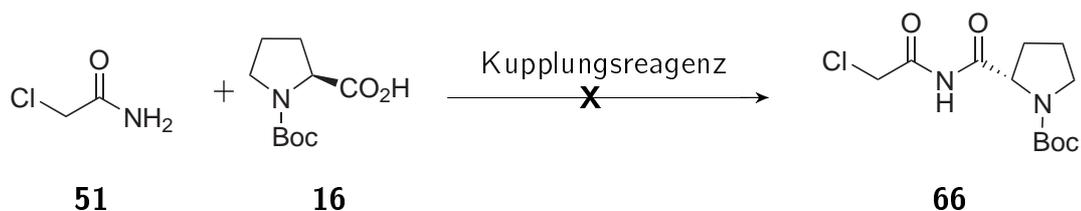


**Abbildung 5.29:** Versuch zur Synthese der IL **64**.



**Abbildung 5.30:** Versuch zur Synthese der IL **65**.

In den vorherigen Experimenten hatte sich gezeigt, dass es schwierig war, ab dem ersten Syntheseschritt mit ionischen Substanzen zu arbeiten. Hieraus folgend sollte daher eine andere Syntheseroute entwickelt werden. Eine andere Möglichkeit bestand darin, die ionische Flüssigkeit erst in der letzten Stufe der Synthesesequenz zu bilden. Alle nichtionischen Zwischenstufen wären einfacher zu reinigen. Insbesondere ergäben sich für die Aufarbeitung andere Möglichkeiten als bei der Arbeit mit ionischen Substanzen. Beispielsweise ließen sich Rohprodukte durch Säulenchromatographie reinigen. Es wurde daher versucht, Boc-(L)-Prolin **16** im ersten Schritt der Synthese mit 2-Chloracetamid **51** zu (*S*)-*tert.*-Butyl-2-(2-chloracetylcarbamoyl)pyrrolidin-1-carboxylat **66** umzusetzen (Abbildung 5.31). Hierfür wurden verschiedene Kuppelungsreagenzien getestet.

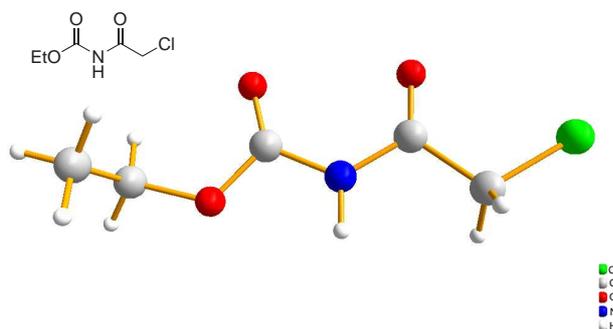


**Abbildung 5.31:** Allgemeines Schema zur Synthese von (*S*)-*tert.*-Butyl-2-(2-chloroacetylcarbamoyl)pyrrolidin-1-carboxylat **66**.

**Tabelle 5.2:** Zusammenfassung der Kupplungsreaktionen von 2-Chloroacetamid **51** und Boc-Prolin **16**.

Kupplungsreagenzien	Lösemittel	Temp.	t [h]	Ausbeute [%]
DCC, DMAP	CH <sub>3</sub> CN	RT	24	–
Ethylchloroformiat <b>67</b>	THF	0 °C → RT	14	–
<i>iso</i> -Butylchloroformiat <b>68</b>	THF	0 °C → RT	16	–

Unter keiner der gewählten Bedingungen konnte eine Kupplungsreaktion beobachtet werden (Tabelle 5.2). Unter Verwendung von Ethylchloroformiat **67** als Kupplungsreagenz sollte Boc-Prolin **16** zuerst das gemischte Anhydrid mit diesem bilden. Im anschließenden Reaktionsschritt sollte die Substitution des Ethylformiatrestes **67** durch 2-Chloroacetamid **51** erfolgen und das Kupplungsprodukt gebildet werden [84–88]. Aus dem Reaktionsgemisch konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 5.32 dargestellt.



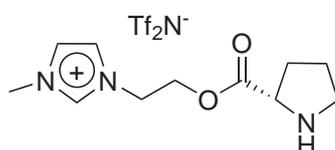
**Abbildung 5.32:** Produkt der Reaktion von 2-Chloroacetamid **51** mit Boc-Prolin **16** unter Verwendung von Ethylchloroformiat **67** als Kupplungsreagenz.

Es entsteht das Kupplungsprodukt von 2-Chloracetamid **51** mit Ethylchloroformiat **67**. Die Reaktion verlief somit an der „unerwünschten“ Seite des Chloracetamides **51**. Um die Bildung des Nebenproduktes zu vermeiden wurde versucht, mit *iso*-Butylchloroformiat **68** durch einen sterisch anspruchsvolleren Substituenten am *in situ* gebildeten gemischten Anhydrid die Reaktion in die gewünschte Richtung zu steuern. Hierbei konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden. Die Edukte wurden reisoliert (Tabelle 5.2).

## 5.3 Einsatz IL-immobilisierter Prolinderivate in der organischen Katalyse

### 5.3.1 Organokatalytische direkte Aldolreaktion

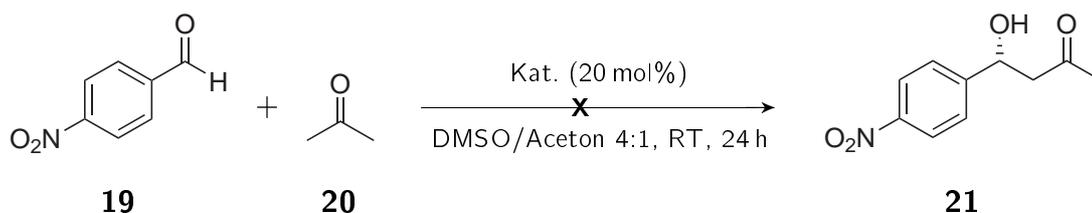
Die organokatalytische direkte Aldolreaktion stellt eine der wichtigen Reaktionen dar, in denen organokatalytische Verfahren Verwendung finden. Prolin ist ein häufig verwendeter Katalysator in diesen Reaktionen [74, 89]. Das zuvor hergestellte Prolinderivat auf Basis einer ionischen Flüssigkeit (Abbildung 5.33) sollte in einer Testreaktion als Katalysator verwendet werden.



**18**

**Abbildung 5.33:** Als Katalysator verwendete ionische Flüssigkeit **18**.

Als Testreaktion wurde die direkte Aldolreaktion von *p*-Nitrobenzaldehyd **19** mit Aceton **20** ausgewählt (Abbildung 5.34). Diese Reaktion stellt ein in der Literatur häufig verwendetes Testsystem dar.



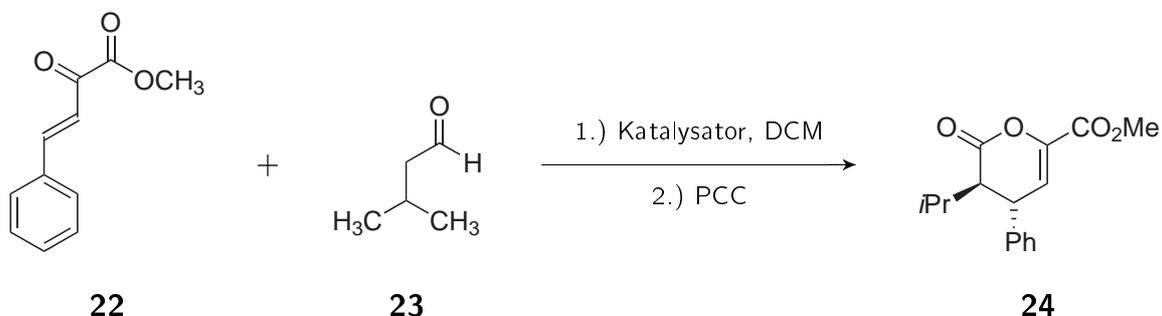
**Abbildung 5.34:** Direkte katalytische Aldolreaktion von *p*-Nitrobenzaldehyd **19** und Aceton **20**.

Die Reaktion wurde zuerst mit (*L*)-Prolin als Katalysator in einem Gemisch aus DMSO und Aceton im Verhältnis 4:1 durchgeführt. Die Literaturergebnisse von *List* konnten hierbei reproduziert werden [74]. Das Produkt wurde mit 76 % ee erhalten; die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Der Katalysator **18** zeigte dagegen keinerlei katalytische Aktivität. Die Edukte lagen nach der Reaktion unverändert nebeneinander vor.

Die Inaktivität der ionischen Flüssigkeit **18** kann auf das nach der Kupplungsreaktion nicht mehr vorhandene Proton der Carboxylgruppe zurückzuführen sein. Betrachtet man den Mechanismus der Reaktion (Abbildung 3.16, S. 35), so spielt das Proton bei der Koordination des Substrates unter Umständen die entscheidende Rolle für den Ausgang der Reaktion. Zu erwarten wäre jedoch lediglich eine schlechtere Reaktivität. Bei Zugabe von DMAP zu der Reaktion mit Prolin **14** als Katalysator konnte keine Inhibition festgestellt werden, so dass ein negativer Einfluss der in der IL verbliebenen Spuren an DMAP ausgeschlossen werden kann.

### 5.3.2 Hetero-Diels-Alder-Reaktion

Als weitere Testreaktion für den Katalysator **18** wurde die von *Jørgensen* im Jahre 2003 publizierte organokatalytische Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf verwendet (Abbildung 5.35) [2].



**Abbildung 5.35:** Testreaktion für die organokatalytische Hetero-Diels-Alder Reaktion nach *Jørgensen* [2].

In dieser Reaktion hatten sich auch Prolinderivate ohne acide carboxylische Protonen als wirksame Katalysatoren erwiesen (Abbildung 3.18, S. 37).

Da die Testreaktion nach einem Enamin-Mechanismus abläuft, können somit Katalysatoren gute Ergebnisse liefern, die über keine aciden Protonen verfügen (Abbildung 3.19, S. 38). Die Literaturergebnisse ließen sich mit dem käuflich erhältlichen *L*-Prolinol **41** reproduzieren. Das Produkt konnte mit 52 % ee erhalten werden (Lit.: 56 % ee). Die Ausbeute wurde nicht bestimmt. Mit dem potenziellen Organokatalysator **18** konnte kein Umsatz beobachtet werden. Ein möglicher Grund hierfür dürfte die konformative Labilität durch die Anbindung des Prolins über einen relativ langkettigen Substituenten sein. Im Vergleich sind die von *Jørgensen* verwendeten Katalysatoren deutlich rigider.

## 5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte ein Satz von elf neuen amidfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten synthetisiert werden (Abbildung 5.20, Tabelle 5.1, S. 52). Unter diesen ILs sind sechs bei Raumtemperatur flüssig. Die Synthese gelang teilweise nur in geringen Ausbeuten, da die funktionellen

Gruppen zu einer guten Löslichkeit in Wasser beitragen. Bei der Aufarbeitung nach einer Anionenmetathese führt dies zu Verlusten an Produkt, da zur Entfernung von Halogenidresten das in einem organischen Lösemittel gelöste Produkt mit Wasser ausgeschüttelt werden muss.

Die Versuche zur Verknüpfung von (*L*)-Prolin **14** mit ionischen Flüssigkeiten zeigten, dass milde Reaktionsbedingungen gewählt werden müssen, um eine Zersetzung der Edukte zu verhindern. Die Anbindung gelang in einem Fall. Das Produkt wurde in einer direkten Aldolreaktion (Abbildung 5.34, S. 62) und in einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion (Abbildung 3.17, S. 37) als Katalysator getestet, zeigte jedoch keine Aktivität. Die für die Katalyse vorgesehene IL **18** enthielt nach der Anbindung kein Proton an der Carboxylgruppe des Prolinteils mehr. Dies könnte zur Inaktivität geführt haben. Betrachtet man den Mechanismus der prolinkatalysierten Aldolreaktion (Abbildung 3.16, S. 35) so spielt dieses Proton für die Koordination des Substrates an den Katalysator eine wichtige Rolle. Eine Aktivierung des Katalysators durch Zugabe einer Säure kann ausgeschlossen werden, da bei der Entschützung nach der Kupplungsreaktion mit TFA ein Teil der Säure in der IL verbleibt.

Die Anbindung an amidfunktionalisierte ILs konnte nicht realisiert werden (Tabelle 5.2, S. 60). Bei diesem System könnte die Verwendung eines Zwischengliedes zwischen Prolin und IL nötig sein, da das sterisch anspruchsvollere Amidsystem dann einen größeren Abstand zum Prolinrest hätte.

## **Teil II**

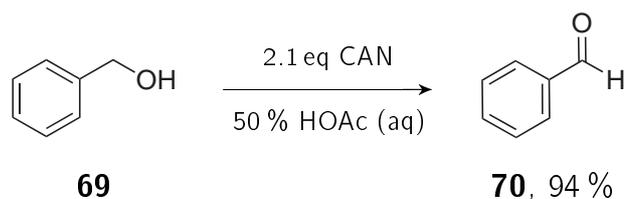
# **Cer-vermittelte Oxidationsreaktionen**



## 6 Kenntnisstand

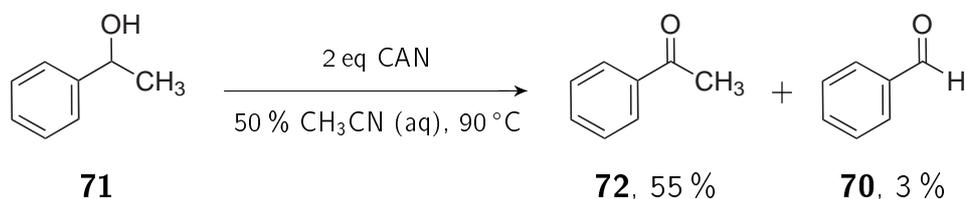
### 6.1 Cer-vermittelte Oxidationsreaktionen

Cer-vermittelte Oxidationsreaktionen finden in der organischen Chemie häufig Anwendung. Es existieren zahlreiche Übersichtsartikel zu diesem Thema [90–95]. Der kaum überschaubaren Vielfalt an Reaktionen wegen sollen hier nur einige Beispiele aufgeführt werden. In der Literatur werden verschiedenste Oxidationsreaktionen mit Cer-Reagenzien beschrieben. Ein häufig verwendetes Reagenz ist das Ammoniumhexanitratocerat(IV) ( $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ , „CAN“), [90], welches Studien zufolge Einelektronenübertragungsreaktionen ermöglicht [96, 97]. Als Substrate können z.B. Alkohole, Carbonylverbindungen, Oxime, Semicarbazone, Carbonsäuren, Carbonsäurehydrazine, Hydrochinone, Kohlenwasserstoffe, usw. verwendet werden. Hierbei kann bei primären Alkoholen die Bildung von Aldehyden beobachtet werden (Abbildung 6.1).



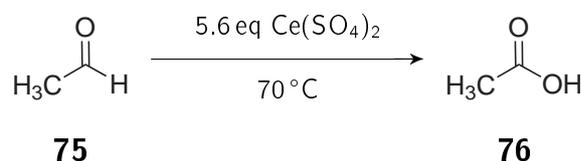
**Abbildung 6.1:** Oxidation von Benzylalkohol **69** zu Benzaldehyd **70** mit CAN [98].

Bei sekundären und tertiären Alkoholen findet häufig eine Bindungsspaltung statt. Als Reaktionsprodukte entstehen jeweils die entsprechenden Aldehyde und Ketone. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion von Phenylethanol **71** zu Acetophenon **72** und Benzaldehyd **70** (Abbildung 6.2). Der Umsatz betrug hier 74 %, die restlichen 16 % waren nicht näher charakterisierte Nebenprodukte.



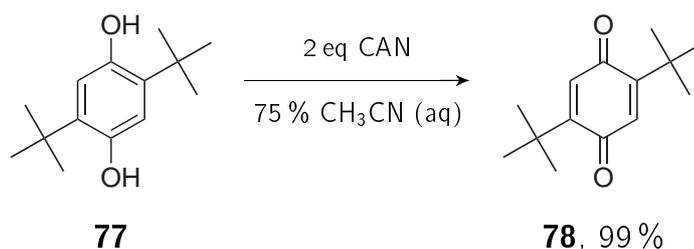
**Abbildung 6.2:** Oxidation von sekundären Alkoholen mit CAN [99].

Carbonylverbindungen bilden im Fall des Aldehyds die entsprechende Säure. Beispielsweise kann aus Formaldehyd **73** mit  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  im sauren Medium Ameisensäure **74** hergestellt werden [100]. Acetaldehyd **75** kann zu Essigsäure **76** umgesetzt werden, wobei jedoch fast sechs Äquivalente Cer(IV)sulfat verbraucht werden (Abbildung 6.3).



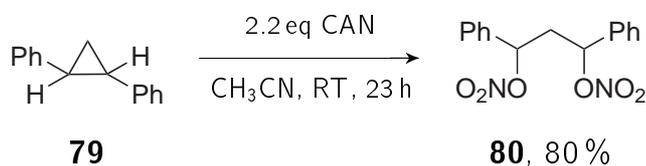
**Abbildung 6.3:** Oxidation von Acetaldehyd **75** zu Essigsäure **76** [101].

Hydrochinone können durch Cer-Oxidation in Chinone überführt werden, wobei sich wiederum Ammoniumhexanitratocerat(IV) als geeignetes Reagenz herausstellte (Abbildung 6.4).



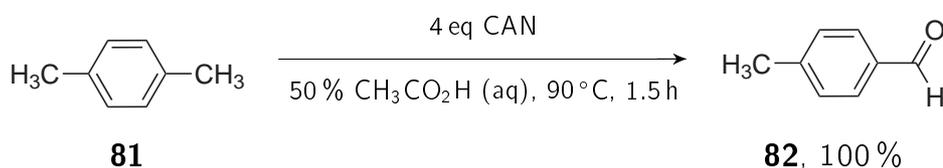
**Abbildung 6.4:** Oxidation von 2,5-Di-*tert.*-butylhydrochinon **77** mit CAN [102].

Cyclopropanderivate gehen unter Einfluss von CAN eine Ringöffnungsreaktion ein (Abbildung 6.5).



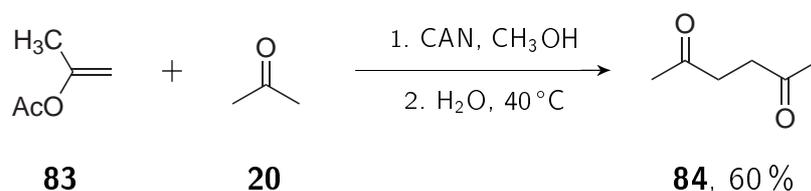
**Abbildung 6.5:** Beispiel für eine Ringöffnungsreaktion eines Cyclopropanderivates durch CAN [103].

Ein weiteres Beispiel für die Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit CAN ist die Oxidation der benzylichen Position von Aromaten (Abbildung 6.6). Eine der Methylgruppen des Xylolderivates **81** kann mit CAN selektiv mit quantitativer Ausbeute in das Aldehyd **82** überführt werden. Diese Reaktion findet auch mit *ortho*- und *meta*-Xylol selektiv statt, es bildet sich das jeweilige Monoaldehyd.



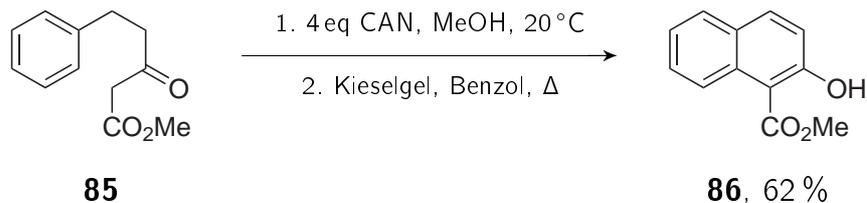
**Abbildung 6.6:** Oxidation von *p*-Xylol **81** zu *p*-Methylbenzaldehyd **82** mit CAN [104].

Oxidative C-X-Bindungsknüpfungen stellen die zweite wichtige Klasse von Reaktionen dar, die durch Cer-Reagenzien eingeleitet werden können. Als ein Beispiel für eine intermolekulare C-C-Bindungsknüpfung sei hier die Reaktion von Isopropenylacetat **83** mit Aceton **20** genannt, bei der unter Einwirkung von CAN 2,5-Hexandion **84** entsteht (Abbildung 6.7).



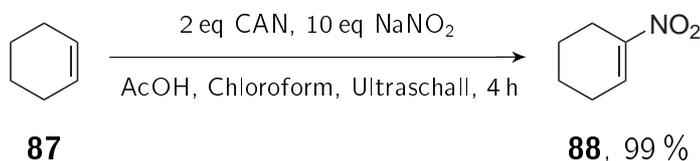
**Abbildung 6.7:** CAN-vermittelte oxidative Bindungsknüpfung von Isopropenylacetat **83** mit Aceton **20** [105].

Auch intramolekulare Reaktionen, bei denen eine C-C-Bindung ausgebildet wird, sind bekannt (Abbildung 6.8). Verbindung **85** geht unter Einwirkung von CAN eine Ringschlussreaktion zum Produkt **86** ein.



**Abbildung 6.8:** CAN-vermittelte Ringschlussreaktion des Arylesters **85** [106].

Unter den Reaktionen, in denen Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen gebildet werden, zählen C-N-Bindungsknüpfungen zu den wichtigsten. Cyclohexen **87** reagiert mit Natriumnitrit in Anwesenheit von CAN zur Nitro-funktionalisierten Verbindung **88** (Abbildung 6.9).

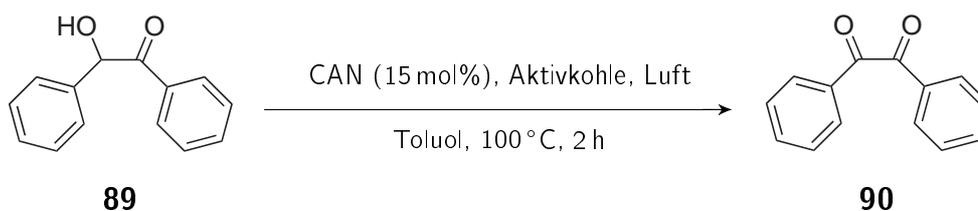


**Abbildung 6.9:** Nitrierung von Cyclohexen mit CAN und Natriumnitrit [107].

## 6.2 Cer-katalysierte Oxidationsreaktionen

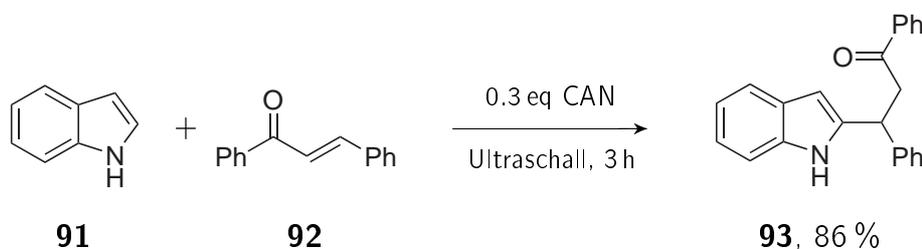
Neben den vielen in der Organischen Chemie Anwendung findenden Reaktionen, in denen Cersalze in stöchiometrischer oder überstöchiometrischer Menge eingesetzt werden müssen, sind in der Literatur nur relativ wenige Reaktionen bekannt, in denen das Cerreagenz als Katalysator fungiert. Die am häufigsten verwendete Cer-Komponente ist auch in katalytischen Reaktionen CAN. In vielen Fällen müssen zusätzliche Reagenzien, wie z.B. TEMPO oder *N*-Hydroxyphthalimid (NHPI) hinzugefügt werden, damit die Reaktion katalytisch wird.

Als ein Beispiel sei hier die von *Hatanaka et al.* 1983 vorgestellte Oxidation von Acyloinen zu  $\alpha$ -Diketonen genannt (Abbildung 6.10). Hier wurde CAN in katalytischer Menge auf Aktivkohle verwendet [108].



**Abbildung 6.10:** Katalytische Cer(IV)-Oxidationsreaktion von Acyloinen zu Diketonen mit Luftsauerstoff.

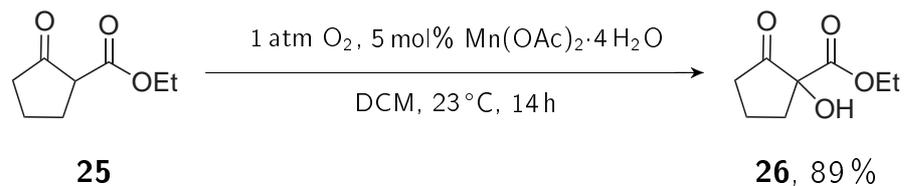
Eine präparativ interessante CAN-katalysierte Reaktion ist die von *Ji* 2003 publizierte elektrophile Substitution von Indol (Abbildung 6.11). Hier tritt CAN nicht als Elektronenübertragungsreagenz auf, sondern als Lewis-Säure. Es aktiviert die Carbonyl-Gruppe, indem es an die freien Elektronenpaare des Sauerstoffes koordiniert.



**Abbildung 6.11:** CAN-katalysierte Addition von Indol **91** an ein Michael-System **92** [109].

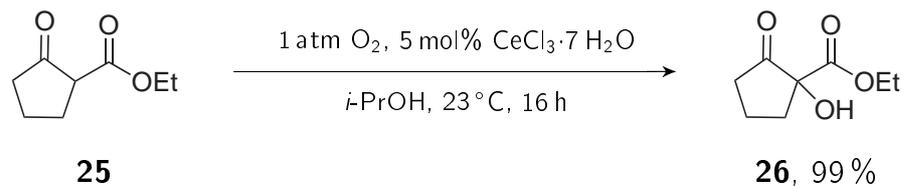
*Christoffers* entdeckte 1999, dass Mangandiacetat unter Sauerstoffatmosphäre die  $\alpha$ -Hydroxylierung von zyklischen  $\beta$ -Ketoestern katalysiert [110]. Bisher bekannte Methoden zur Herstellung von  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -ketoestern waren die Oxidation mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  [111],  $\text{MoOPH}$  [112], Persäuren [113], durch *Rubottom*-Oxidation über Epoxide des entsprechenden Silylenolethers [114], oder mittels Dialkyldioxiranen [115, 116].

Abbildung 6.12 zeigt die Reaktion, bei der 5 mol% Manganacetat-tetrahydrat als Katalysator zum Einsatz kommen. Die beste Ausbeute, die erreicht wurde, betrug 89 %.

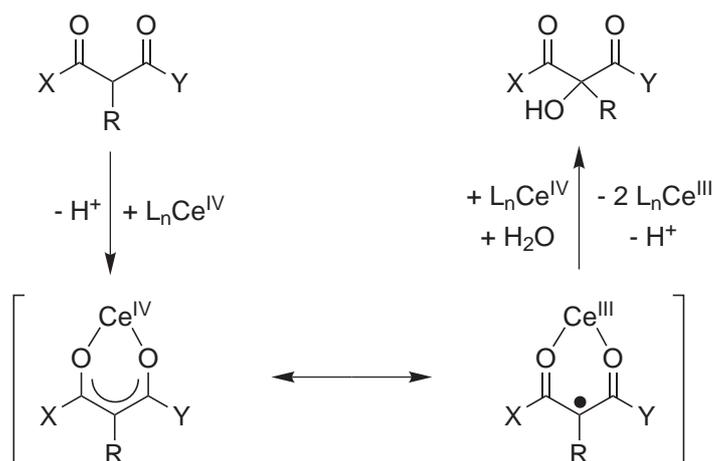


**Abbildung 6.12:** Mangan-katalysierte  $\alpha$ -Oxidation von zyklischen  $\beta$ -Ketoestern [110].

Später konnte *Christoffers* zeigen, dass die gleiche Reaktion auch von  $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$  katalysiert wird, sich hierbei jedoch deutlich bessere Ausbeuten erzielen lassen [3]. Diese Reaktion kann sowohl mit Cer(IV)-Salzen, als auch mit Cer(III) in katalytischen Mengen durchgeführt werden. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist essentiell. Das Substratspektrum wurde im Gegensatz zu den Mangan-katalysierten Reaktionen erweitert und es ließen sich nun auch nicht zyklische Substrate umsetzen, jedoch mit geringeren Ausbeuten (Abbildung 6.13). Der für die Reaktion vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 6.14 dargestellt.



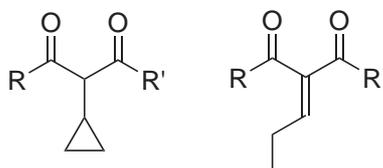
**Abbildung 6.13:**  $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$ -katalysierte  $\alpha$ -Hydroxylierung von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester [3].



**Abbildung 6.14:** Von *Christoffers* vorgeschlagener Mechanismus der  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ -katalysierten  $\alpha$ -Hydroxylierung von  $\beta$ -Diketonen [117].

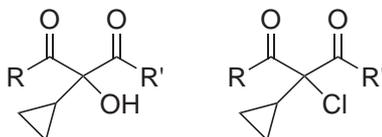
Im ersten Schritt soll sich durch molekularen Sauerstoff aus Cer(III) Cer(IV) bilden. Diese Vermutung wird gestützt durch die bei der Reaktion verbrauchte Menge an Sauerstoff. Ein Komplex aus dem Cer(IV)-Ion und dem Diketon bildet sich. Darauf folgt eine Elektronenübertragung vom Ligand zum Metall. Nun liegen Cer(III) und ein Radikal vor. Bei Reaktionen mit CAN, die zur C-C-Bindungsknüpfung führen, sind solche radikalischen Zwischenstufen bekannt [95]. Sie wurden auch im Rahmen mechanistischer Studien zur Reaktion von Cer(IV) mit Diketonen nachgewiesen [118]. Im letzten Schritt wird die radikalische Spezies durch ein weiteres Äquivalent Cer(IV) oxidiert und reagiert mit Wasser zum  $\alpha$ -hydroxylierten Produkt [117, 119].

Bei Versuchen, die radikalische Natur der Zwischenstufe nachzuweisen, wurde in der  $\alpha$ -Position zu den Carbonyl-Kohlenstoffatomen ein Cyclopropylrest als „Sonde“ angefügt (Abbildung 6.15).



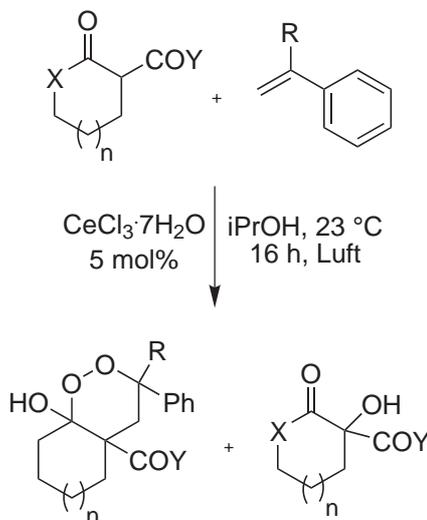
**Abbildung 6.15:** Cyclopropylderivat zum Test auf Radikalbildung (links) und potenzielles Produkt der Reaktion (rechts) [120].

Alle Versuche zeigten jedoch keine Öffnung des gespannten Ringes, wie es bei der Bildung eines Radikales zu erwarten wäre [120]. Es konnten lediglich das hydroxylierte Produkt mit intaktem Cyclopropylrest und als Nebenprodukt, wie auch schon vorher zu beobachten war, das chlorierte Produkt mit Cyclopropylrest isoliert werden (Abbildung 6.16).



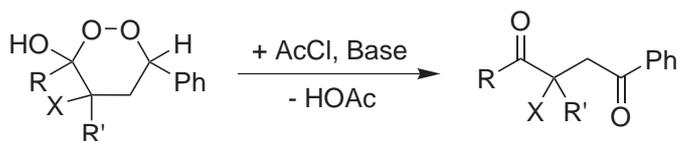
**Abbildung 6.16:** Produkte der Reaktion mit Cyclopropylderivaten nach *Christoffers* [120].

Das Prinzip dieser Reaktion konnte später auf oxidative C-C-Bindungsknüpfungen erweitert werden. 2003 gelang es *Christoffers*  $\beta$ -Dicarbonyle mit Styrolderivaten umzusetzen (Abbildung 6.17). Zusätzlich zum Peroxid trat hierbei die Hydroxy-Spezies als Nebenkomponente auf [117].



**Abbildung 6.17:** C-C-Bindungsknüpfung von Styrolderivaten mit  $\beta$ -Diketonen unter Cer(III)-Katalyse [117].

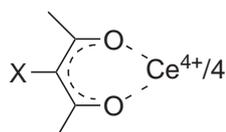
Diese Reaktion konnte 2005 um eine *Kornblum-DeLaMare*-Fragmentierung [121] der Peroxide erweitert werden, die die entsprechenden 1,4-Diketone lieferte (Abbildung 6.18) [122].



**Abbildung 6.18:** Kornblum-DeLaMare-Fragmentierung der synthetisierten Peroxide zu 1,4-Diketonen [122].

## 6.3 Koordination von $\beta$ -Diketonen an Seltenerdmetalle

Die Koordination von  $\beta$ -Diketonen an Seltenerdmetalle wird in der Literatur meist mit Acetylacetonaten als Chelatliganden beschrieben. *Stites* führte 1948 die Synthese von Seltenerdacetylacetonaten im Basischen durch. Mit Cerchlorid konnte ein Komplex in 83 %-iger Ausbeute synthetisiert werden [123]. Die Autoren machten jedoch keinerlei Angaben zur Stöchiometrie bzw. Geometrie der Komplexe. In einem Patent von *Lester* aus dem Jahr 1966 wurde eine achtfache Koordination von Seltenerdmetallen durch vier zweizählige  $\beta$ -Diketone beschrieben [124]. Des Weiteren konnte *Ramalingam* bei Versuchen zur Phenylisocyanierung und Bromierung der 3-Position von Acetylacetonaten nachweisen, dass eine achtfache Koordination an Cer(IV) vorliegt (Abbildung 6.19) [125].

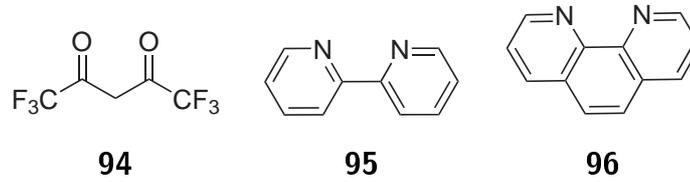


X=Br, Phenylisocyanat

**Abbildung 6.19:** Koordination von Acetylacetonaten an Cer(IV) nach *Ramalingam* [125].

Noch höhere Koordinationszahlen wurden von *Reedijk* beobachtet. Durch Synthese von Cer(III)-Komplexen aus fluorierten  $\beta$ -Diketonaten (1,1,1,5,5,5-Hexafluoropentan-2,4-dion, hfpd **94**) mit 2,2'-Bipyridin **95** und 1,10-Phenanthrolin **96** (Abbildung 6.20) erhielt er eine zehnfache Koordination. Im Fall des Cer(III)-

Komplexes mit 1,10-Phenanthrolin **96** koordinierten zwei Phenanthrolinliganden und drei Diketonate an das Seltenerdion.



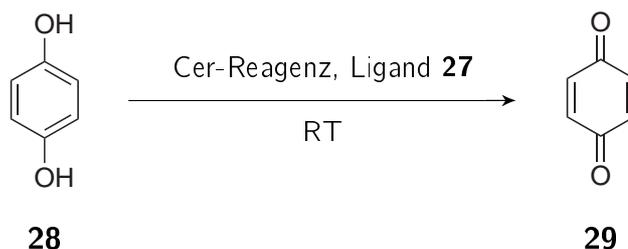
**Abbildung 6.20:** Von *Reedijk* für die Komplexierung von Cer(III) verwendete Liganden [126].

Beispiele für die Anwendung von Seltenerdmetallkomplexen mit Diketonen als Liganden ist die Verwendung als NMR-Shiftreagenz [127] oder die Nutzung als lumineszierendes Material [128].

## 7 Zielsetzung und Konzeption

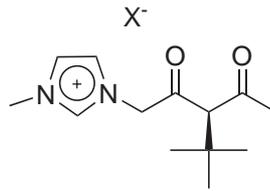
In der vorliegenden Arbeit sollte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Christofers* die Cer-katalysierte Oxidation von 1,3-Diketonen mit Luftsauerstoff untersucht werden. Bei dieser Reaktion kann das Oxidationsmittel Cer(IV) aus Cer(III) durch Oxidation mit Luftsauerstoff generiert werden. Dies ist nur möglich, wenn das Redoxpotential von Cer durch Koordination eines 1,3-Diketons an das Seltenerdmetall herabgesetzt wird.

In der vorliegenden Arbeit sollte das Diketon 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** in Testreaktionen als Ligand für Cer(III) verwendet werden. In Katalyseexperimenten mit Cer(IV)-vermittelten Oxidationsreaktionen sollte dieser Ligand bewirken, dass das während der Reaktion entstehende Cer(III) wieder durch Luftsauerstoff zu Cer(IV) reoxidiert werden könnte. Ein Ziel war es, die Menge des benötigten Oxidationsmittels zu verringern. Die Reaktion sollte katalytisch werden. Als Testreaktion sollte die Oxidation von Hydrochinon **28** zu Benzochinon **29** dienen (Abbildung 7.1).



**Abbildung 7.1:** Oxidationsreaktion von Hydrochinon **28** zu Benzochinon **29** unter katalytischen Bedingungen mit 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** als Ligand.

Zur Gewinnung weiterer Einblicke in das Koordinationsverhalten des Diketons an Cer sollten quantenchemische, sowie spektroskopische Methoden genutzt werden. Basierend auf den hierdurch gewonnenen Erkenntnissen sollten ionische Flüssigkeiten entwickelt werden, die die Ligandenfunktion erfüllen. Eine IL mit einer Ligandenstruktur an einer Seitenkette des Kations sollte dafür synthetisiert werden (Abbildung 7.2).



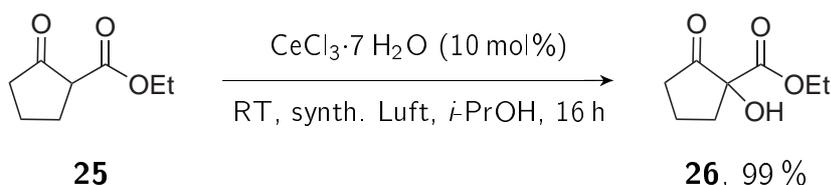
**Abbildung 7.2:** Struktur einer ionischen Flüssigkeit mit funktionalisierter Seitenkette für den Einsatz als Ligand.

Die ionische Flüssigkeit könnte als Ligand eingesetzt werden, wobei die Reaktion in einem konventionellen Lösemittel oder einer ionischen Flüssigkeit stattfinden würde. Auch denkbar wäre es, die funktionalisierte ionische Flüssigkeit selbst als Reaktionsmedium mit der gleichzeitigen Funktion eines Liganden zu ermöglichen. Auf diese Weise würde die Reaktionsführung stark vereinfacht. Es müssten nur das Substrat und das Oxidationsmittel zugegeben werden. Mit Luftsauerstoff könnte dann eine katalytische Reaktion durchgeführt werden. Da die ionische Flüssigkeit einen sehr geringen Dampfdruck besitzt, sollte sich das Produkt abdestillieren lassen und so die katalytisch aktive Lösung recycelt werden.

## 8 Durchführung und Diskussion der Ergebnisse

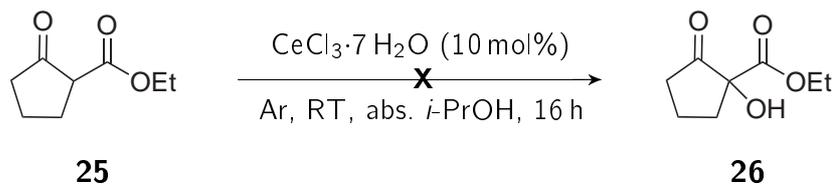
### 8.1 Versuche zur Cer(III)-katalysierten $\alpha$ -Hydroxylierung von $\beta$ -Diketonen

Als Grundlage für die Untersuchungen zu Cer-katalysierten Reaktionen dienten die von *Christoffers* publizierten katalytischen Systeme, in denen Cer(III)chlorid-Heptahydrat als Katalysator verwendet wurde [3]. Um die Ergebnisse in der  $\alpha$ -Hydroxylierung von  $\beta$ -Diketonen nachzuvollziehen, wurden die grundlegenden Experimente zunächst reproduziert. Als Testsystem diente die Reaktion von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** zu 1-Hydroxy-cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **26** (Abbildung 8.1). Während des Experimentes wurde synthetische Luft über eine Kapillare durch das Reaktionsgemisch geleitet. Die in der Literatur beschriebenen Resultate konnten reproduziert werden [3]. Es ließ sich nach 16 h Reaktionszeit in Isopropanol als Lösemittel ein 99 %-iger Umsatz nachweisen.



**Abbildung 8.1:** Oxidationsreaktion von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** zu 1-Hydroxy-cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **26** unter den Bedingungen von *Christoffers* [3].

Um den Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktion zu untersuchen, wurden Experimente in absolutem Lösemittel unter Schutzgas durchgeführt (Abbildung 8.2). Dabei wurde kein Produkt gebildet.

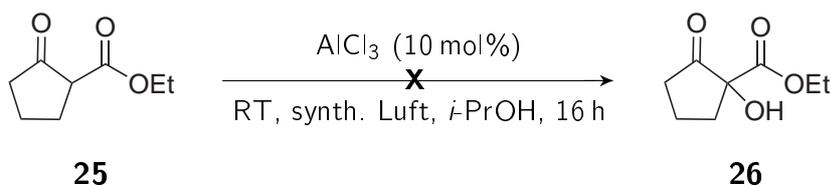


**Abbildung 8.2:** Oxidationsreaktion von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** zu 1-Hydroxy-cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **26** unter Argon in absolutem *iso*-Propanol.

Das Ergebnis steht im Einklang mit dem von *Christoffers* postulierten Mechanismus (Abbildung 6.14, S. 73), nach dem die Anwesenheit von Sauerstoff eine entscheidende Rolle spielt. Das 1,3-Diketon soll an das dreiwertige Seltenerd-Ion koordinieren und so das Redoxpotential von  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  herabsetzen. Es kann dann durch Sauerstoff zum vierwertigen Kation oxidiert werden. Dieses dient als Oxidationsmittel für das Substrat.

Versuche, die Aufarbeitung unter nicht inerter Atmosphäre durchzuführen, zeigten, dass schon ein Kontakt mit Luftsauerstoff von wenigen Minuten zu einer Bildung von substantziellen Mengen an Produkt führte. Es war also nicht erforderlich, Luft direkt durch das Reaktionsgemisch zu leiten. Einfacher Kontakt mit Luftsauerstoff über die Oberfläche des Reaktionsgemisches reichte aus. Dies konnte durch weitere Experimente bestätigt werden.

Um die Rolle des  $\text{CeCl}_3$  in der Reaktion näher zu untersuchen, wurde überprüft, ob dieses nur als Lewis-Säure fungiert und durch die elektronenziehende Wirkung bei der Koordination an die Sauerstoffatome des Substrates die Reaktion ermöglicht. Aluminiumtrichlorid, welches mit einem Ionenradius für das  $\text{Al}^{3+}$  von 57 pm eine wesentlich härtere Lewisäure als  $\text{CeCl}_3$  mit einem Ionenradius für  $\text{Ce}^{3+}$  von 107 pm darstellt, sollte ansonsten ebenfalls ein geeigneter Katalysator sein. Hierzu wurde die Reaktion unter identischen Bedingungen wie oben beschrieben durchgeführt. Das Lewis-saure  $\text{AlCl}_3$  wurde in 10 % (bezogen auf das Substrat) verwendet (Abbildung 8.3).

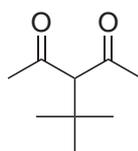


**Abbildung 8.3:** Oxidationsreaktion von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** zu 1-Hydroxy-cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **26** in *iso*-Propanol.

Da die Reaktion unter diesen Bedingungen nicht ablief, konnte bestätigt werden, dass die Funktion des  $\text{CeCl}_3$  in der Reaktion nicht allein auf seine Lewis-Acidität zurückzuführen ist.

## 8.2 Versuche zur katalytischen Oxidation von Hydrochinon zu Benzochinon

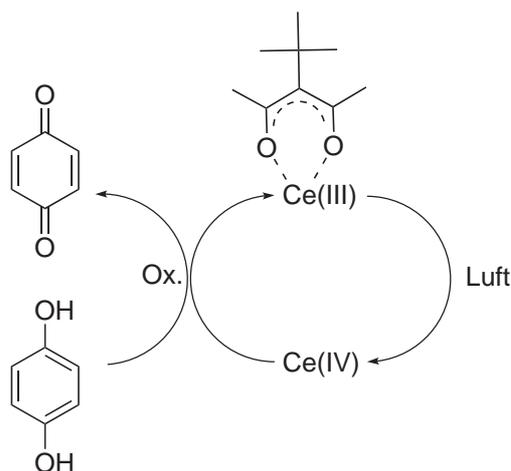
Die bisher durchgeführten Oxidationsreaktionen mit Cer(III)-Salzen zeigten, dass katalytische Mengen dieser Komponente ausreichen, um die Reaktion nahezu quantitativ ablaufen zu lassen. Das von *Christoffers* verwendete 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** (Abbildung 8.4), hatte sich bei der Verwendung als Substrat in der  $\alpha$ -Hydroxylierung als nicht reaktiv gezeigt.



**27**

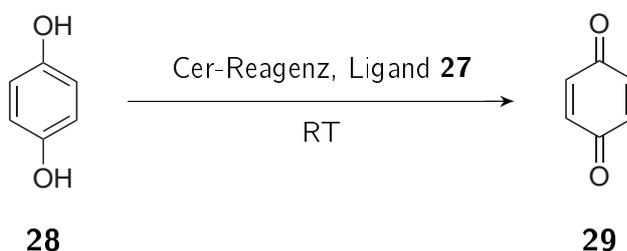
**Abbildung 8.4:** Als Ligand verwendetes 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27**.

Es sollte in den folgenden Experimenten als Ligand eingesetzt werden. Die Koordination des Liganden **27** sollte das Redoxpotential so herabsetzen, dass mit Luftsauerstoff Cer(IV) generiert würde. Dieses sollte das Substrat oxidieren. Aus dem entstandenen Cer(III) würde durch Reoxidation Cer(IV) zurückgewonnen. Die Reaktion könnte so mit einer katalytischen Menge des Cer-Salzes durchgeführt werden.



**Abbildung 8.5:** Vorgeschlagener Mechanismus einer Cer-katalysierten Oxidationsreaktion unter Verwendung von 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** als Ligand.

Als Testreaktion wurde eine „einfache“ Oxidationsreaktion ausgewählt: Die Oxidation von 1,4-Hydrochinon zu 1,4-Benzochinon mit CAN, die von *Ho* beschrieben wurde [102]. Für die Reaktion werden zwei Äquivalente des Cer-Salzes benötigt. In Abbildung 8.6 ist die verwendete Testreaktion dargestellt.



**Abbildung 8.6:** Oxidationsreaktion von Hydrochinon **28** zu Benzochinon **29** unter katalytischen Bedingungen mit 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** als Ligand.

Die Ergebnisse von *Ho* ließen sich reproduzieren. Nach einer Reaktionszeit von 5 min wurde das Produkt **29** in 100 %-iger Ausbeute erhalten. Ausgehend von diesem Ergebnis wurden Experimente mit substöchiometrischen Mengen an CAN durchgeführt.

In den folgenden Experimenten sollte überprüft werden, ob sich das Diketon **27** als Ligand eignet. Dazu wurde die oben beschriebene Reaktion in einem Screening unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Der Einfluss des Liganden **27** auf die

Reaktion mit CAN und  $\text{CeCl}_3$  wurde untersucht. Ebenso wurden die Reaktionszeit, das Lösemittel und die Menge an Ligand variiert. In Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

**Tabelle 8.1:** Ergebnisse der Versuche zur Oxidationsreaktion von Hydrochinon **28** zu Benzochinon **29** mit **27** als Ligand.

Nr.	t	Cer-Reag.	eq. Ce	eq Lig.	LM	Synth. Luft	Ums. [%]
1	5 min	CAN	2	–	$\text{CH}_3\text{CN}$	–	100
2	5 min	CAN	0.1	–	$\text{CH}_3\text{CN}$	–	9
3	5 min	CAN	0.1	0.1	$\text{CH}_3\text{CN}$	–	7
4	8 h	CAN	0.1	0.1	$\text{CH}_3\text{CN}$	–	7
5	8 h	CAN	0.1	0.1	$\text{CH}_3\text{CN}$	✓	4
6	8 h	CAN	0.1	0.4	$\text{CH}_3\text{CN}$	✓	5
7	6 h	$\text{CeCl}_3$	0.1	0.4	$\text{CH}_3\text{CN}$	✓	–
8	8 h	$\text{CeCl}_3$	0.1	0.4	<i>i</i> -PrOH	✓	–

Die Produktanalytik erfolgte für dieses Testsystem durch Integration der Protonensignale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Es konnten keine Nebenprodukte detektiert werden. Die Reaktion mit einer substöchiometrischen Menge an CAN ohne Verwendung des Liganden **27** lieferte einen Umsatz von 9 % (Eintrag 2). Dieses Ergebnis entspricht dem, was man für eine nicht-katalytische Reaktion erwarten würde.

Eintrag 3 in Tabelle 8.1 zeigt das Resultat unter den gleichen Bedingungen, wie in der zuvor beschriebenen Reaktion, jedoch mit 10 mol% Ligand. Auch hier ließ sich eine vergleichbarer Umsatz von 7 % erreichen. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 8 h (Eintrag 4) lieferte keine Optimierung.

Bei den folgenden Experimenten wurde zusätzlich ein kontinuierlicher Strom synthetischer Luft durch das Reaktionsgemisch geleitet. Es konnte jedoch auch hier keine Erhöhung des Umsatzes festgestellt werden (Eintrag 5), ebenso in Gegenwart von 40 mol% Ligand (Eintrag 6). Eintrag 7 zeigt das Ergebnis der Reaktion unter Verwendung von  $\text{CeCl}_3$ . Mit dem Cer(III)-Ausgangsmaterial wurde kein Umsatz beobachtet. Der Wechsel des Lösemittels von MeCN zu Isopropanol beeinflusste die Reaktion nicht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass weder unter Einsatz eines Cer(IV)-Salzes, noch durch die Verwendung einer Cer(III)-Komponente eine katalytische Reaktion beobachtet werden konnte. In den Experimenten mit substöchiometrischen Mengen an CAN konnte lediglich ein stöchiometrischer Umsatz bezogen auf das Cersalz detektiert werden.

Im Vergleich zu den Oxidationsreaktionen, in denen aus einem  $\beta$ -Diketon die in  $\alpha$ -Position hydroxylierte Verbindung entsteht, lassen sich einige Unterschiede erkennen. Der größte ist, dass bei diesen Reaktionen der Ligand zur gleichen Zeit das Substrat ist, also selbst abreagiert. Ein weiterer Unterschied ist, dass in den hier untersuchten Reaktionen eine offenkettige Verbindung mit dem sterisch sehr anspruchsvollen *tert.*-Butylsubstituenten als Ligand eingesetzt wurde. Dies könnte dazu führen, dass dieser Ligand bevorzugt eine Konformation einnimmt, in der die Carbonylgruppen voneinander weggedreht in verschiedene Richtungen zeigen. Daraus ergäbe sich eine schlechte Koordinationsfähigkeit an das Seltenerdmetallkation. Der Unterschied ist also womöglich in der Art der Koordination an das Kation zu suchen. Unter Umständen kann keine hinreichend starke Komplexierung mit dem Liganden **27** stattfinden. Der Zusammenhang soll in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit genauer untersucht werden.

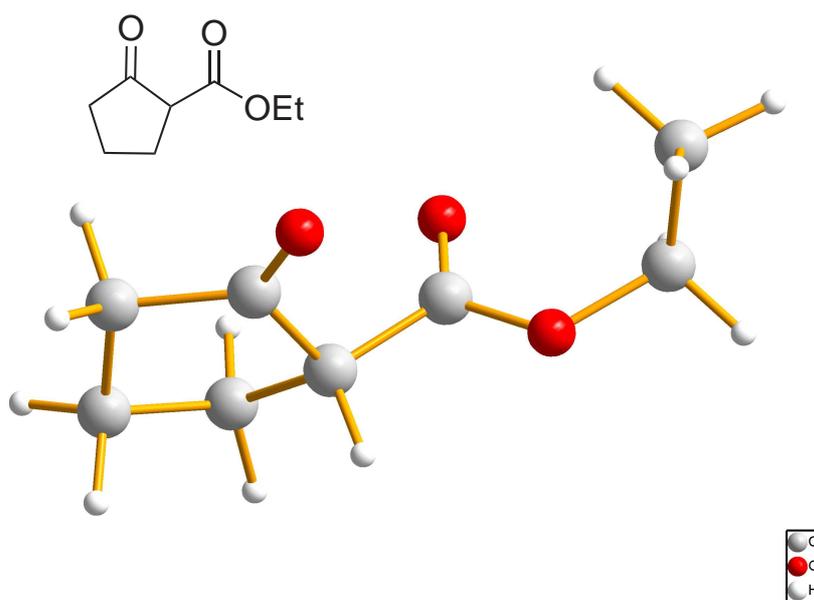
### 8.3 Untersuchungen zur Koordination von $\beta$ -Diketonen an Cer(III)

Nach *Christoffers* ermöglicht die Koordination von  $\beta$ -Diketonen an das Cer(III), dass durch Einwirkung von Sauerstoff Cer(IV) gebildet wird. Das Redoxpotential von  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  ist hierbei entscheidend [117, 119]. Es ist also essentiell, dass eine Koordination an das Seltenerdmetall stattfindet. Wäre dies nicht der Fall, so könnte dies erklären, warum eine solche Reaktion nicht abläuft. Im Folgenden sollte die Koordinationsfähigkeit der bei den Reaktionen eingesetzten Diketone an Cer(III) untersucht und verglichen werden. Hierbei kamen sowohl quantenmechanische, als auch spektroskopische Methoden zum Einsatz.

### 8.3.1 DFT-Berechnungen

Der als koordinierendes Substrat verwendete Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** und das als reiner Ligand eingesetzte 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** wurden mittels quantenchemischer Methoden analysiert. Durch Dichtefunktionalrechnungen sollte erprobt werden, ob die Molekülgeometrien der Substanzen den Unterschied in der Reaktivität erklären können. Zunächst wurden Geometrieoptimierungen der freien Liganden vorgenommen. Stufenweise wurde für jede der Strukturen die Komplexität der Methoden erhöht. Zuerst erfolgten Kraftfeldrechnungen (MM2), wodurch eine Minimumkonformation erhalten wurde. Anschließend wurde die voroptimierte Geometrie mittels DFT-Rechnungen verfeinert.

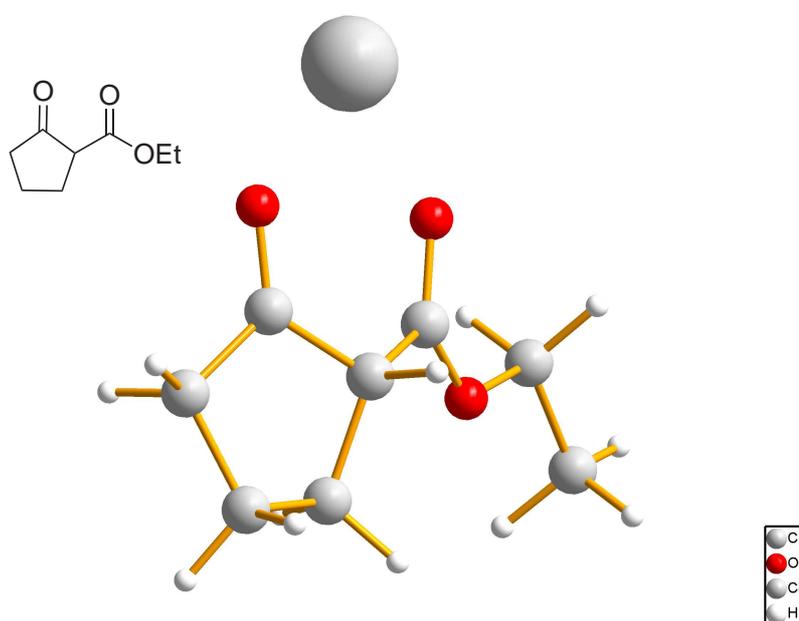
Abbildung 8.7 zeigt das in der Oxidationsreaktion verwendete Substrat Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25**. Für die Berechnungen wurde das (*R*)-Enantiomer willkürlich ausgewählt. In den durchgeführten Reaktionen wurde das Substrat stets als racemisches Gemisch eingesetzt.



**Abbildung 8.7:** Molekülstruktur von (*R*)-2-Oxo-cyclopentancarbonsäureethylester **25** nach Geometrieoptimierung mittels DFT-Berechnungen.

Es lässt sich deutlich erkennen, dass die beiden Keto-Gruppen einander ausweichen, indem sich die am fünfgliedrigen Ring befindende Seitenkette dreht. Der Diederwinkel zwischen den Carbonylgruppen beträgt  $98.1^\circ$ .

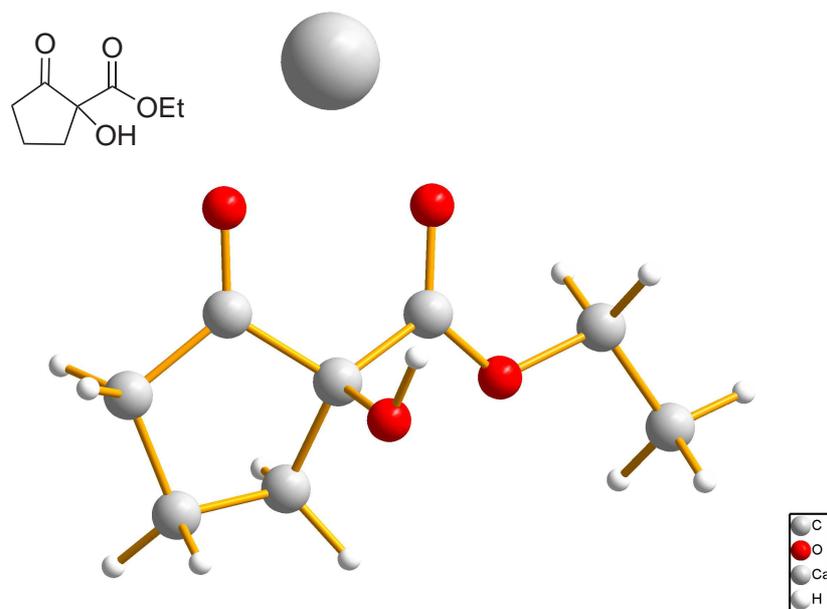
In der folgenden Rechnung wurde die Koordination an ein Kation untersucht. Um die Berechnung zu vereinfachen, wurde anstelle eines  $\text{Ce}^{3+}$ -Kations ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation als modellhafter Ersatz verwendet. Dies kann als Näherung dienen, da der Ionenradius von  $\text{Ca}^{2+}$  mit einem Durchmesser von 114 pm dem des  $\text{Ce}^{3+}$  mit 115 pm sehr ähnlich ist. Da hier nur allgemeine Aussagen zur Geometrie der koordinierenden Substrate gemacht werden sollten und die elektronischen Verhältnisse keine Berücksichtigung fanden, wurde der Ladungsunterschied vernachlässigt.



**Abbildung 8.8:** Molekülstruktur von (*R*)-2-Oxo-cyclopentancarbonsäureethylester **25** mit  $\text{Ca}^{2+}$  als Koordinationszentrum nach Geometrieoptimierung mittels DFT-Berechnungen.

Die in Abbildung 8.8 dargestellte Struktur zeigt, dass die nun vorherrschende Molekülgeometrie klar durch das Koordinationszentrum vorgegeben wird. Die Sauerstoffatome der Keto-Funktionalitäten sind in Richtung des Kations gedreht. Erwartungsgemäß sprechen beim Substrat **25** keine sterischen Gründe gegen eine Koordination. Der Abstand der koordinierenden Sauerstoffatome zum Koordinationszentrum beträgt 227.0 pm, respektive 224.7 pm. Der Diederwinkel beträgt  $1.3^\circ$ .

Um zu beobachten, ob das bei der Oxidationsreaktion entstehende Produkt **26**, welches eine Hydroxy-Gruppe an der  $\alpha$ -Position zu den beiden Carbonyl-Kohlenstoffatomen trägt, ebenfalls das Metallion komplexieren kann, wurde auch hierzu eine DFT-Rechnung durchgeführt. Das willkürlich ausgewählte (*S*)-Enantiomer diene hierbei exemplarisch als Substitution für das bei der realen Reaktion entstehende racemische Gemisch beider Produktenantiomere.

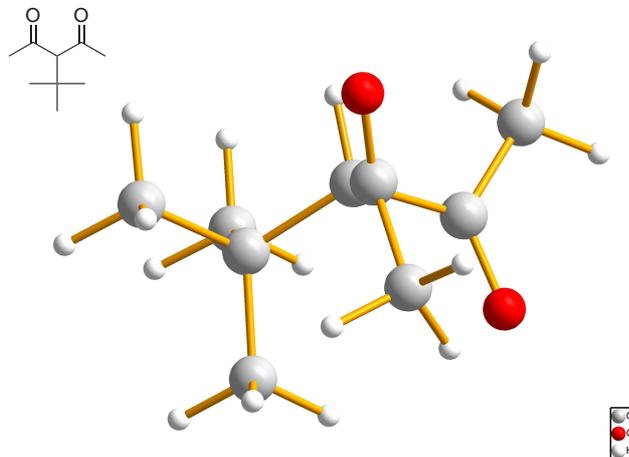


**Abbildung 8.9:** Molekülstruktur von (*S*)-1-Hydroxy-cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **26** mit  $\text{Ca}^{2+}$  als Koordinationszentrum nach Geometrieoptimierung mittels DFT-Berechnungen.

Abbildung 8.9 zeigt, dass wiederum eine Komplexierung möglich ist. Das Diketone **25** und das Produkt **26** unterscheiden sich, bezogen auf die gesamte Molekülgeometrie, nur marginal voneinander. Bei der oxidierten Spezies **26** der Abstand der koordinierenden Sauerstoffatome zum Koordinationszentrum 219.7 pm, bzw. 217.4 pm. Der Diederwinkel zwischen den Carbonylgruppen beträgt  $5.8^\circ$ .

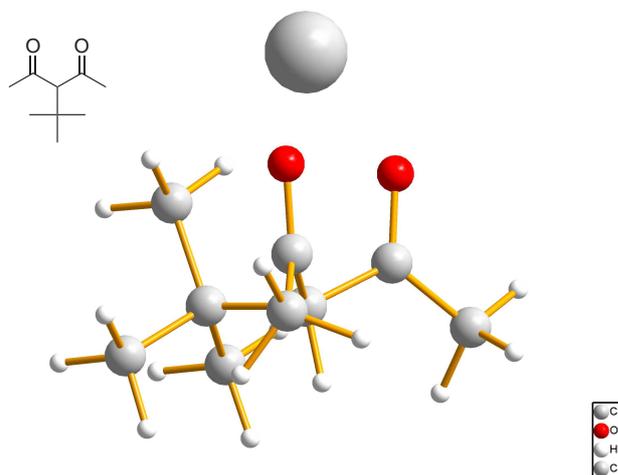
In den folgenden Geometrieoptimierungen wurde 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** betrachtet. Da *Christoffers* zeigen konnte, dass das Acetylacetonderivat aufgrund der sterisch anspruchsvollen *tert.*-Butyl-Gruppe in der  $\alpha$ -Position zu den Carbonylkohlenstoffatomen keine Reaktion unter den erwähnten Bedingungen eingeht, wurde hier nur die Koordination des nicht oxidierten Liganden **27** untersucht.

Abbildung 8.10 macht deutlich, dass zum einen der Raumanpruch des großen *tert.*-Butylsubstituenten sehr hoch ist und zum anderen die Carbonylsauerstoffatome noch deutlicher in unterschiedliche Richtungen zeigen, als es beim cyclischen Substrat der Fall war. Der Diederwinkel beträgt  $148.5^\circ$ .



**Abbildung 8.10:** Molekülstruktur von 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** nach Geometrieoptimierung mittels DFT-Berechnungen.

Die Komplexierung des Kations ist in Abbildung 8.11 dargestellt. Im Gegensatz zum freien Liganden hat hier eine Drehung um eine Bindung des Moleküles stattgefunden, sodass wiederum beide Carbonylgruppen in dieselbe Richtung zeigen.



**Abbildung 8.11:** Molekülstruktur von 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** mit  $\text{Ca}^{2+}$  als Koordinationszentrum nach Geometrieoptimierung mittels DFT-Berechnungen.

Der Diederwinkel hat sich auf  $0^\circ$  geändert. Der Abstand der koordinierenden Sauerstoffatome zum Kation beträgt 220.4 pm. Das Erdalkalimetallion liegt jetzt leicht außerhalb der Ebene, die durch die Carbonylkohlenstoffe sowie das dazwischenliegende Kohlenstoffatom aufgespannt wird. Es ist in Richtung der *tert.*-Butylgruppe verschoben.

In Tabelle 8.2 sind die Ergebnisse der DFT-Untersuchung zusammengefasst.

**Tabelle 8.2:** Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen zur Koordination von 1,3-Diketonen an Ca(II).

Ligand Nr.	Abstand O <sup>1</sup> -Ca [pm]	Abstand O <sup>2</sup> -Ca [pm]	Diederwinkel [°]
25	–	–	98.1
25	227.0	224.7	1.3
26	219.7	217.4	5.8
27	–	–	148.5
27	220.4	220.4	0

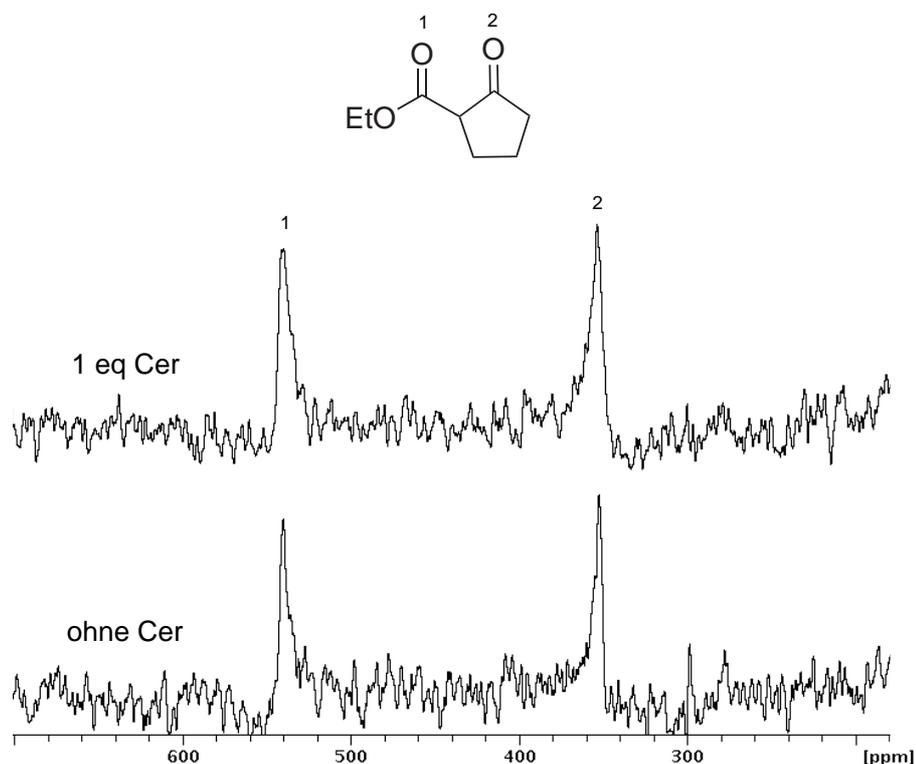
Auch durch den Liganden **27**, mit dem keine Reaktion nachgewiesen werden konnte, lässt sich also das Kation komplexieren. Durch die durchgeführte DFT-Analyse konnte kein substantieller Unterschied in der Koordination durch das Substrat **97** oder Ligand **27** festgestellt werden. Da diese Modellrechnungen jedoch nur für die Gasphase gelten und eine eventuelle Koordination durch Lösemittel so nicht berücksichtigt wird, kann der wirkliche Zustand in Lösung hier nicht wiedergegeben werden. Den Ergebnissen nach zu Urteilen, spricht jedoch nichts dagegen, dass es mit dem Liganden **27** zu einer Koordination kommen kann.

### 8.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Koordination von $\beta$ -Diketonen an Ce(III)

Neben Isopropanol wurde auch Methanol als Lösemittel in Oxidationsreaktion der 1,3-Diketone verwendet. Dieser Wechsel des Lösemittels wirkte sich nicht auf den Umsatz der Reaktion aus. In den folgenden NMR-Experimenten konnte daher Methanol- $d_4$  anstelle des wesentlich teureren Isopropanol- $d_8$  verwendet werden. Hierzu wurden

unterschiedlich konzentrierte Mischungen von Cer-Salz und Ligand in deuteriertem Methanol hergestellt. Eine Koordination des jeweiligen Liganden über die Carbonylsauerstoffatome hätte zur Folge, dass eine Verschiebung der Elektronendichte zum positiv geladenen Metallion stattfände. Daraus würde eine Entschirmung und somit eine Änderung der chemischen Verschiebung der Signale im NMR-Spektrum resultieren. Eine Tieffeldverschiebung wäre die Folge.

In Abbildung 8.12 ist das  $^{17}\text{O}$ -Spektrum von reinem Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** im Vergleich mit dem Spektrum unter Zugabe von Cer(III)chlorid-Heptahydrat zu sehen. Die Signale der beiden Carbonylsauerstoffatome liegen bei tiefem Feld und sind in Abbildung 8.12 gekennzeichnet.



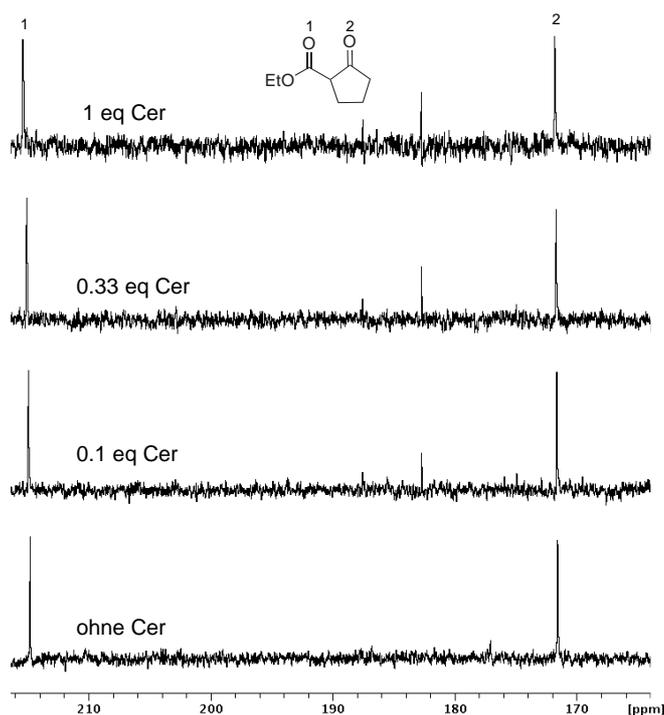
**Abbildung 8.12:**  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** ohne und mit Zugabe von  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (68 MHz, Methanol- $d_4$ ).

Die breiten Signale resultieren aus den sehr kurzen transversalen (Spin-Spin) Re-

laxationszeiten der Sauerstoffkerne [129]. Wegen dieser schnellen Relaxation wurden sehr kurz aufeinanderfolgende Pulse gewählt [130]. Die dadurch nötigen Messzeiten betragen für jedes der Spektren 4 h (200000 Pulse). Es lässt sich erkennen, dass die chemischen Verschiebungen der Signale der Carbonyl-Sauerstoffe nach Zugabe des Cer-Salzes unverändert sind. In diesem Fall konnte also keine Koordination nachgewiesen werden.

In den folgenden Experimenten wurden Kohlenstoffspektren aufgenommen, da diese Kerne kürzere Messzeiten erlauben, was für eine Reihenuntersuchung war praktikabler war. Die geringere Linienbreite der Signale und die Möglichkeit, auf das Lösemittelsignal referenzieren zu können, waren weitere Vorteile. Die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome sollten durch eine Koordination über die Sauerstoffatome ebenfalls zu tieferem Feld verschoben werden.

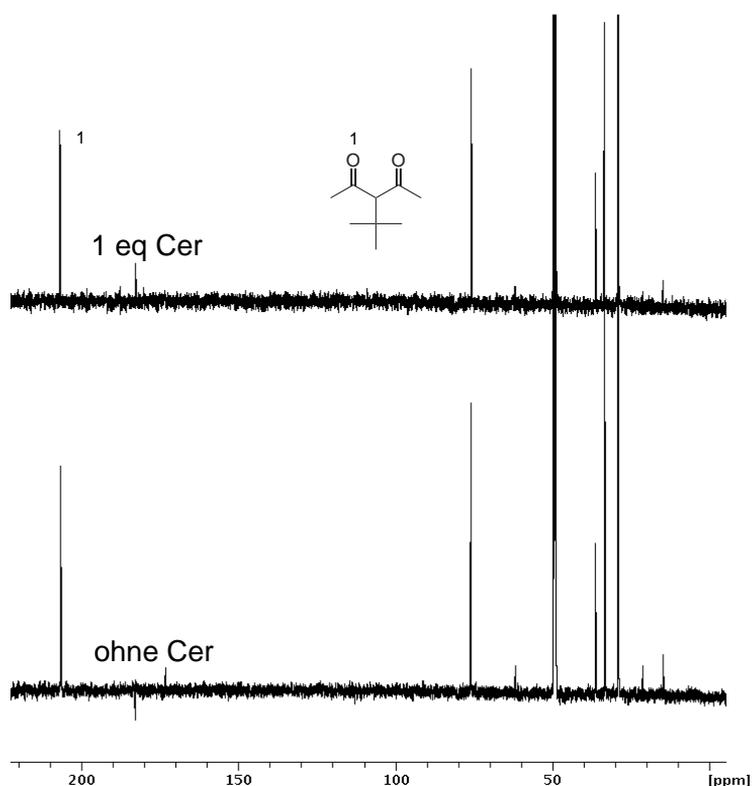
Abbildung 8.13 zeigt  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 2-Oxo-cyclopentancarbonsäureethylester **25** ohne  $\text{CeCl}_3$  und nach Zugabe verschiedener Mengen  $\text{CeCl}_3$ . Die Proben enthielten 0.1, 0.33, bzw. 1 Äquivalent des Seltenerd-salzes.



**Abbildung 8.13:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** unter Zugabe steigender Mengen an  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (125 MHz, Methanol- $d_4$ ).

Die Spektren zeigen einen Ausschnitt eines Bereiches bei tiefem Feld. Wie man auch in diesem Fall erkennen kann, liegen die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome vor und nach Zugabe des Cersalzes bei den gleichen chemischen Verschiebungen von 215 und 172 ppm. Die nach Zugabe des Cersalzes entstehenden Signale stammen vom Produkt 1-Hydroxy-Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **26** der einsetzenden Oxidationsreaktion.

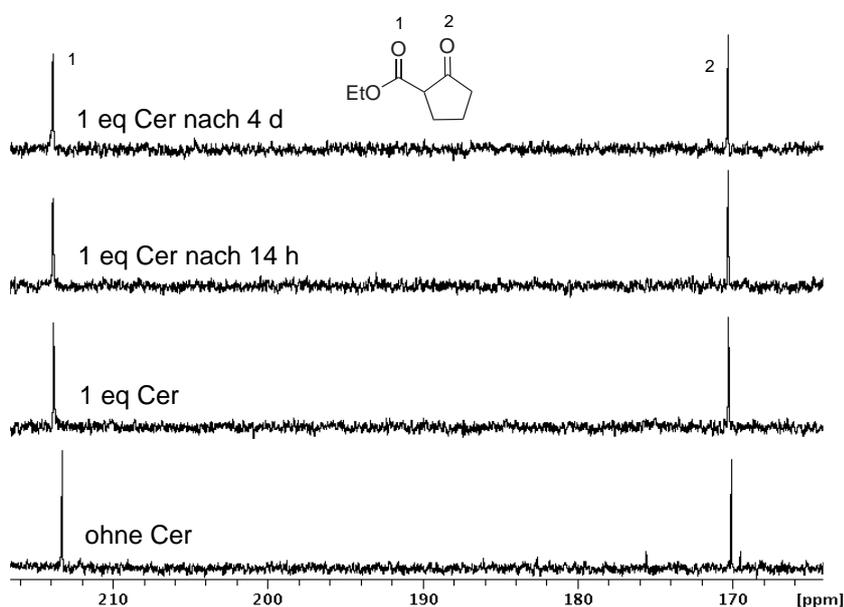
Für die Verbindung 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** wurde das gleiche Experiment durchgeführt. Wie in Abbildung 8.14 gezeigt, ist das Signal bei 208 ppm ebenfalls vor und nach der Zugabe eines Äquivalentes des Cer-Salzes bei der gleichen chemischen Verschiebung zu beobachten.



**Abbildung 8.14:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** ohne mit einem Äquivalent  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (125 MHz, Methanol- $d_4$ ).

Das 1:1-Gemisch von Ligand **25** und der Cer-Komponente wurde erneut NMR-spektroskopisch untersucht, wobei längere Wartezeiten zwischen der Aufnahme der einzelnen Spektren lag. So sollte überprüft werden, ob die Einstellung des Komplexe-

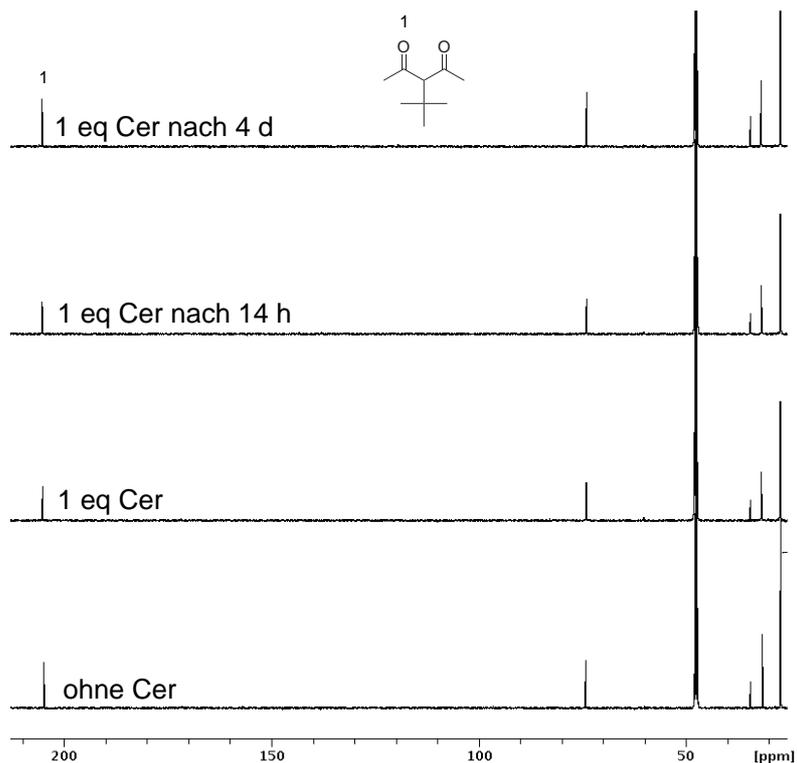
rungsgleichgewichtes erst nach längerer Zeit abgeschlossen ist. Abbildung 8.15 zeigt den Vergleich der Spektren von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25**, wobei hier die Spektren, die ohne Zugabe von Cer, direkt nach Zugabe eines Äquivalentes der Cer-Komponente, 14 h nach Zugabe und 4 d nach Zugabe aufgenommen wurden, dargestellt sind.



**Abbildung 8.15:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** ohne und mit 1 eq  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  nach 14 h bzw. 4 d (125 MHz, Methanol- $d_4$ ).

Hier sind nur die Signale der beiden Carbonylkohlenstoffatome als Ausschnitt aus dem Spektrum dargestellt. Die chemische Verschiebung ändert sich nach Zugabe des Seltenerdsalzes wiederum nicht signifikant.

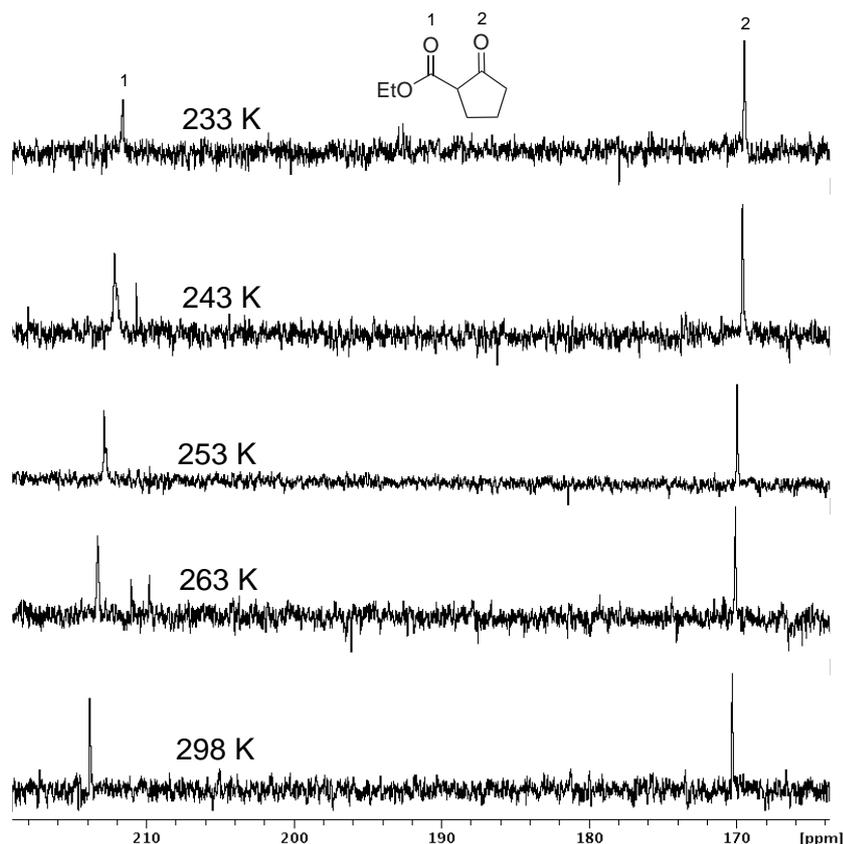
Untersuchungen des Komplexeleichgewichtes wurden ebenfalls mit dem Liganden **27** durchgeführt. Abbildung 8.16 zeigt die Spektren im Vergleich.



**Abbildung 8.16:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** ohne und mit 1 eq  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  nach 14 h bzw. 4 d (125 MHz, Methanol- $d_4$ ).

Das Signal der Carbonylkohlenstoffatome zeigt keine Veränderung der chemischen Verschiebung, weder direkt nach Zugabe des Cersalzes, noch nach der Wartezeit.

Da sich in den vorhergehenden Experimenten keine Komplexierung nachweisen ließ, wurden Messungen bei tiefen Temperaturen (VT-NMR) durchgeführt. Das 1:1-Gemisch von Ligand und Cer-Salz wurde schrittweise abgekühlt und jeweils  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen (Abbildung 8.17).

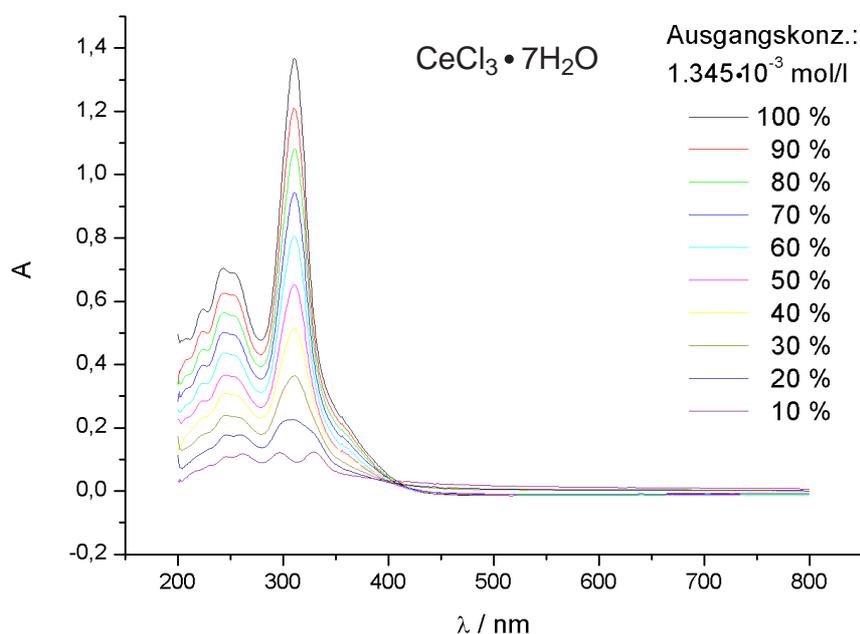


**Abbildung 8.17:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -VT-NMR-Messungen zur Koordination von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** an Cer(III) (125 MHz, Methanol- $d_4$ ).

Als Substrat für diese Messungen wurde das bereits oben erwähnte cyclische  $\beta$ -Diketon verwendet. Die Spektren sind gestaffelt nach der Temperatur dargestellt, bei der gemessen wurde. Das unterste Spektrum wurde bei 298 K aufgenommen. Danach wurde die Probe auf 263 K und in weiteren Schritten von jeweils 10 K bis auf 233 K gekühlt. Weiteres Abkühlen führte dazu, dass das Cersalz aus der Lösung ausfiel und verhinderte so Messungen bei noch tieferen Temperaturen. Die Spektren weisen nach dem starken Abkühlen ein größeres Rauschen auf. Es lässt sich jedoch klar erkennen, dass auch in diesem Fall keine deutliche Veränderung der Carbonylkohlenstoffsignale eintritt. Es kann keine Dublettierung der Signalsätze festgestellt werden, wie es bei langsamer werdenden Gleichgewicht der Fall sein sollte. Somit konnte durch die Tieftemperatur-Experimente ebenfalls keine Koordination an das Cer(III) beobachtet werden.

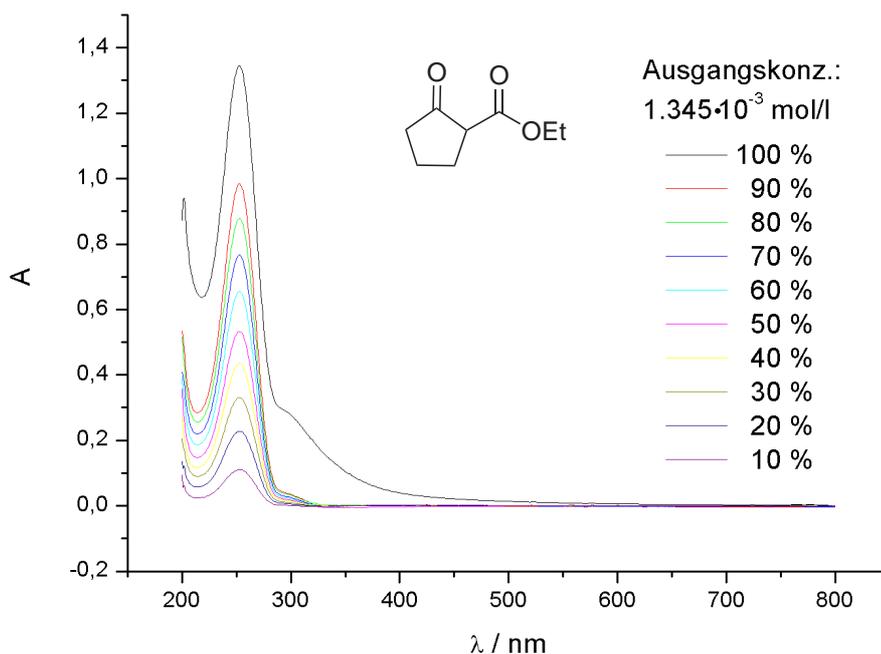
### 8.3.3 Untersuchungen zur Komplexierung von Cer(III) durch $\beta$ -Diketone mittels UV-Spektroskopie

Da in den NMR-Experimenten keine Koordination der untersuchten  $\beta$ -Diketone an das Cer-Salz festgestellt werden konnte, sollte im Folgenden auf der Basis von UV/VIS-Messungen festgestellt werden, ob eine Koordination stattfindet. Die Messungen wurden in Isopropanol als Lösemittel durchgeführt, da dieses auch in der Reaktion verwendet wird. Um den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  der Cer-Komponente und der Diketone bestimmen zu können, wurden Spektren der einzelnen Substanzen bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Es wurde jeweils eine Stammlösung mit einer Konzentration von  $1.345 \cdot 10^{-3}$  mol/l angesetzt. Die Aufnahme der Einzelspektren erfolgte in Konzentrationen von 100 % bis 10 %, wobei in 10 %-Schritten verdünnt wurde. In Abbildung 8.18, 8.19 und 8.20 sind die Spektren von  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** und 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** in Isopropanol dargestellt. Der Messbereich erstreckte sich über Wellenlängen von 200 nm bis 800 nm.



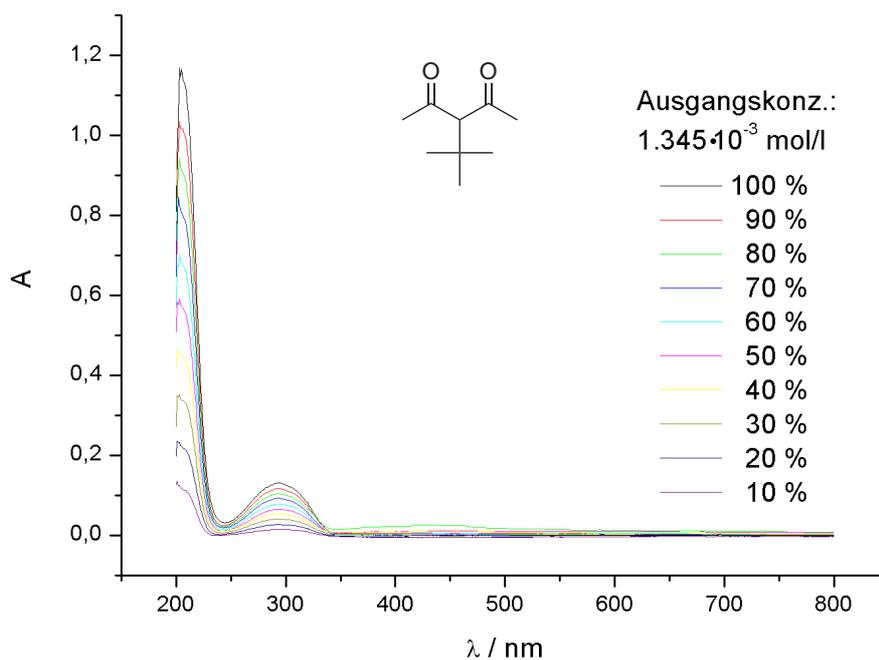
**Abbildung 8.18:** UV/VIS Spektren von  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in Isopropanol, aufgenommen bei unterschiedlichen Konzentrationen.

In den Legenden sind die jeweiligen prozentualen Verdünnungen im Hinblick auf die Ausgangskonzentration von  $1.345 \cdot 10^{-3}$  mol/l angegeben. Es zeigte sich, dass die Absorptionen der Lösungen alle im ultravioletten Messbereich lagen. Cer(III)-chlorid-heptahydrat besitzt ein Absorptionsmaximum bei 243 nm und ein weiteres bei 311 nm, wobei das erste der beiden eine schwächere Absorption zeigte.



**Abbildung 8.19:** UV/VIS Spektren von 2-Oxo-cyclopentancarbonsäureethylester **25** in Isopropanol, aufgenommen bei unterschiedlichen Konzentrationen.

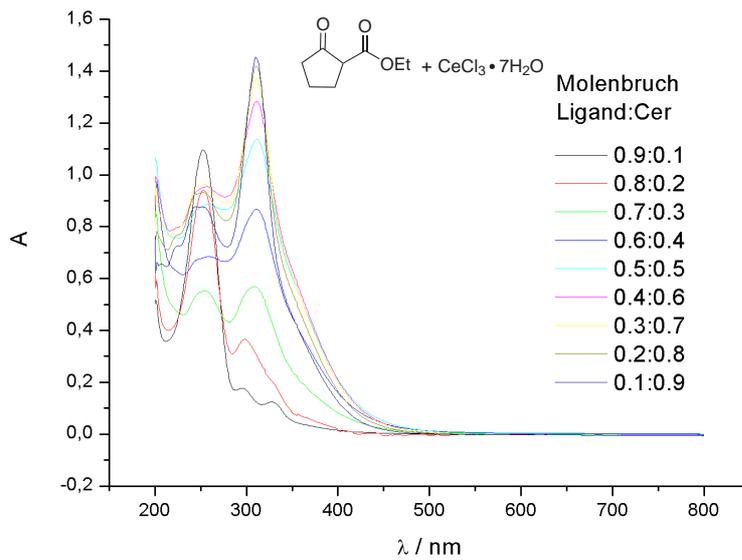
Das  $\beta$ -Diketon Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** zeigte zwei Absorptionsmaxima bei 202 nm und 253 nm.



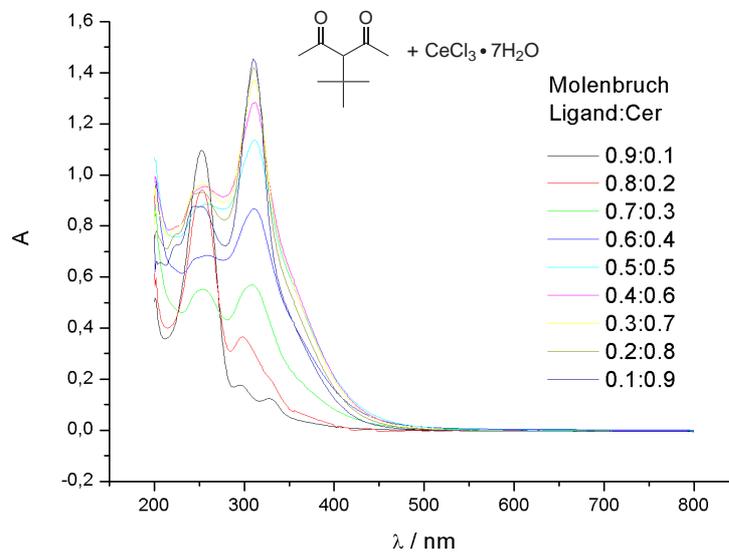
**Abbildung 8.20:** UV/VIS Spektren von 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** in Isopropanol, aufgenommen bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Die Messungen der UV-Spektren von 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** zeigten ebenfalls zwei Maxima, eines bei 205 nm und eine schwache Absorption bei 293 nm.

In den Abbildungen 8.21 und 8.22 sind die UV-Spektren der Komplexe von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** und 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** mit  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in Isopropanol zu sehen.



**Abbildung 8.21:** UV/VIS Spektren von Gemischen von Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester und  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in Isopropanol, aufgenommen bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.



**Abbildung 8.22:** UV/VIS Spektren von Gemischen von 3-*tert*-Butylpentan-2,4-dion **27** und  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in Isopropanol, aufgenommen bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.

Für jeden der beiden Komplexe wurden verschiedene Gemische von Ligand und Seltenerdmetall-Salz hergestellt. Die Legenden geben hier die molaren Verhältnisse der beiden Komponenten zueinander in der Mischung an. Die Spektren der Mischungen zeigen keinerlei isolierte Absorptionsbanden der Komplexe. Daher wurden für die Auswertung der Spektren nach *Hirose* [131] zunächst Wellenlängen ausgewählt, bei denen sowohl der jeweilige Ligand, die Cer-Komponente, als auch der gebildete Komplex einen Beitrag zur Gesamtabsorption haben. Dabei müssen diese nicht an einem Absorptionsmaximum liegen.

Im Fall des ersten Komplexes mit 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** wurde die Wellenlänge von 250 nm für die Auswertung ausgewählt. Für den zweiten Komplex mit 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** als Ligand findet man in den Spektren größere sich überschneidende Bereiche. Daher wurden hier zwei verschiedene Wellenlängen herausgegriffen: 215 nm, sowie 300 nm.

Nach *Hirose* ist die Gesamtabsorption  $A_{Ges}$ , bei einer Wellenlänge gegeben durch:

$$A_{Ges} = A_{Met} + A_{Lig} + A_{Kom} \quad (8.1)$$

Hierbei sind:

$A_{Met}$ : Absorption des Metalls

$A_{Lig}$ : Absorption des Liganden

$A_{Kom}$ : Absorption des Komplexes

Die Absorption  $A$  ergibt sich aus dem Lambert-Beer'schen-Gesetz:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot d \quad (8.2)$$

Mit:

$\varepsilon$ : molarer Extinktionskoeffizient

$C$ : Konzentration [mol/l]

$d$ : Schichtdicke (hier: 1 cm, Dicke der Küvette)

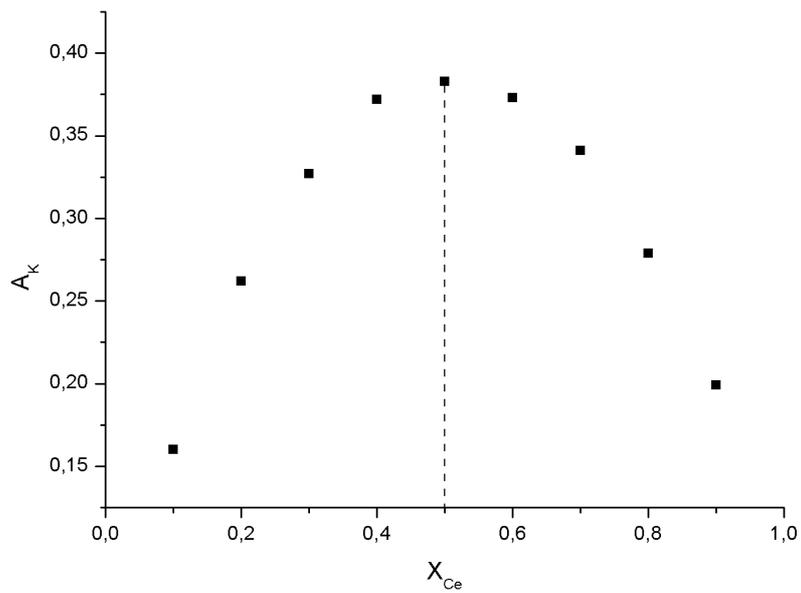
Es wurden zunächst die molaren Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Komponenten aus den Spektren der Verdünnungsreihen für die ausgewählten Wellenlängen

berechnet. Durch Einsetzen und Umstellen der Gleichung 8.1 ließ sich  $A_{Kom}$  berechnen. Hierfür wurden die Werte zur Auswertung mittels eines *Job*-Plots [132] gegen den Molenbruch von  $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$  in der Mischung aufgetragen. Das Maximum des Plots gibt die Stöchiometrie der Komplexbestandteile zueinander, also das Äquivalentenverhältnis von Ligand zu Metall an.

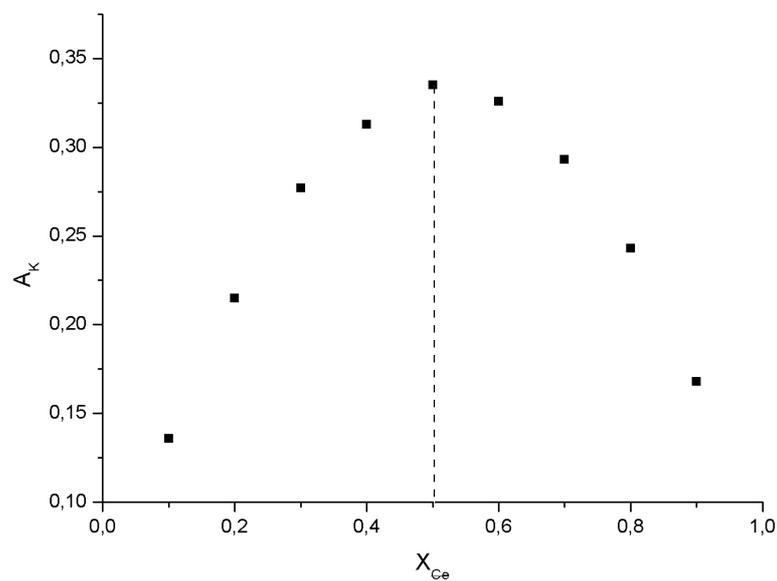
Im Fall des Substrates Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** konnte keine Auswertung nach diesem Verfahren vorgenommen werden. Es traten zwei Maxima im *Job*-Plot auf. Es lässt sich also in diesem Fall keine eindeutige Aussage über die Komplexzusammensetzung machen. Da die Aufnahme der UV-Spektren unter den Bedingungen der von *Christoffers* durchgeführten Reaktion, also in Isopropanol ohne Ausschluß von Luftsauerstoff erfolgte, kann beim Zusammengeben der Lösungen von  $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$  und Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** die Reaktion zur entsprechenden  $\alpha$ -hydroxyfunktionalisierten Verbindung erfolgen. Sobald die Reaktion startet, befinden sich die beiden Diketone (Edukt und Produkt) in der Lösung. Da sie beide an das Cer koordinieren können, führt dies zur Ausbildung eines zweiten Komplexierungsgleichgewichtes. Da in der Berechnung des Anteils des Komplexes an der Gesamtabsorption dies nicht berücksichtigt wird, kann in diesem Fall keine Auswertung mittels *Job*-Plot erfolgen.

Eine Wiederholung der Experimente unter inerten Bedingungen, mit absolutem Lösemittel und unter Ausschluss von Sauerstoff würde verhindern, dass das Reaktionsprodukt entsteht und somit eine Auswertung mittels *Job*-Plot ermöglichen. Da in diesem Fall keine realen Reaktionsbedingungen mehr vorlägen, könnte durch dieses Experiment keine Aussage über das Komplexierungsgleichgewicht bei der Reaktion gemacht werden.

In den Abbildungen 8.23 und 8.24 sind die *Job*-Plots für die Komplexierung des Cer(III) durch 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** dargestellt.



**Abbildung 8.23:** Job-Plot für die Komplexierung von Ce(III) durch 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** (215 nm).



**Abbildung 8.24:** Job-Plot für die Komplexierung von Ce(III) durch 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** (300 nm).

Die Auswertung erfolgte anhand der Absorptionen bei zwei verschiedenen Wellenlängen (215 nm bzw. 300 nm). Die erhaltenen Graphen zeigen ein Maximum von  $X_{Ce} = 0.5$ , d.h. das Metall zu Ligand-Verhältnis ist 1:1. Es konnte also eine Komplexierung nachgewiesen werden. Trotz der Größe des Cer(III)-Kations bildet sich nur ein 1:1-Komplex. Es lässt sich also ausschließen, dass 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** aufgrund seiner Molekülgeometrie, bzw. aus sterischen Gründen nicht koordiniert und deshalb keine Komplexierung und somit auch keine Reaktion von Cer(III) zu Cer(IV) unter Einwirkung von Luftsauerstoff ermöglicht.

## 8.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Untersuchungen zur Cer-katalysierten Oxidation von 1,3-Diketonen (Abbildung 8.1, S.79) ergaben, dass die Reaktion sehr sensitiv auf Sauerstoff reagiert. Ist kein Sauerstoff vorhanden, so läuft die Reaktion nicht ab. Kurzer Kontakt des Reaktionsgemisches mit Luft führt zu einer raschen Reaktion. Das Konzept der Cer-Katalyse von *Christoffers* konnte nicht auf andere Substrate erweitert werden. Die Testreaktion von Hydrochinon **28** zu Benzochinon **29** wurde mit dem Liganden **27** durchgeführt. Durch Koordination des *tert.*-Butyl-substituierten 1,3-Diketons **27** an Cer konnte keine katalytische Reaktionsführung in der Testreaktion erreicht werden.

Die auf die Katalyseexperimente folgenden Untersuchungen zur Koordination durch UV-Spektroskopie zeigten, dass eine Komplexierung des Ce(III) für das 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** stattfindet. Es bildet sich in Isopropanol ein 1:1-Komplex der beiden Komponenten. Mittels NMR-Spektroskopie konnte keine Koordination der Liganden an das Seltenerdmetall beobachtet werden. Vermutlich ist die Koordination zu schwach oder es findet ein schneller Ligandenaustausch statt, was dazu führt, dass der zu beobachtende Effekt nicht stark genug ist. DFT-Analysen der Geometrie von freiem Ligand 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** und Cyclopentan-2-on-carbonsäureethylester **25** zeigten, dass keine sterischen Gründe gegen eine Komplexierung sprechen.



## 9 Ausblick

### 9.1 Organokatalytisch aktive ILs

Die in dieser Arbeit vorgestellten Synthesen ermöglichen es, amidfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten auf der Basis verschiedener Kationen- und Anionenstrukturen darzustellen. Erfolgt die Synthese ausgehend von einer ionischen Substanz, so muss die folgende Aufarbeitung mit einer ionischen Verbindung durchgeführt werden. Dies kann zu Schwierigkeiten führen, da viele in der präparativen Chemie übliche Verfahren zwar für molekulare Substanzen geeignet sind, jedoch bei ionischen Substanzen nicht zum Erfolg führen. Beispielsweise ist die chromatographische Reinigung von Gemischen ionischer Substanzen oft schwierig und führt in vielen Fällen nicht zum Erfolg. Es existieren zwar Verfahren, die sogar für die großtechnische Synthese von unfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten geeignet sind [133], jedoch lassen sich diese nicht ohne weiteres auf funktionalisierte ILs übertragen. Für zukünftige Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Immobilisierung von Katalysatoren an ionischen Flüssigkeiten sollten daher Synthesestrategien gewählt werden, bei denen zunächst die einzelnen Bausteine für die Synthese einer IL dargestellt werden. Diese sollten, um den oben erläuterten Schwierigkeiten auszuweichen, nichtionische Substanzen sein. Die Bildung der ionischen Flüssigkeit, z.B. durch Quaternisierung einer Stickstoffheteroverbindung, sollte erst im letzten Schritt der Synthese erfolgen.

Die Amid-ILs sollten in Hinsicht auf die Bildung flüssigkristalliner Phasen charakterisiert werden. Die bereits in der Literatur bekannten ähnlichen Strukturen (Abbildung 3.5, S. 25) zeigen in dieser Hinsicht ein interessantes Verhalten unter Bildung von supramolekularen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerken [32]. Durch die Synthese von ILs mit verschiedenen Kettenlängen der Substituenten sollten die flüssigkristallinen Eigenschaften beeinflusst werden können. Vorstellbar wäre es, Reaktionen in flüssigkristallinen ionischen Flüssigkeiten als Medium durchzuführen. Mögliche Anwendungsgebiete beschränken sich nicht auf die Nutzung als reines Lösemittel mit besonderen koordinativen Fähigkeiten. Die dargestellten ionischen Flüssigkeiten (Abbildung 5.20, S. 52) stehen für die Anknüpfung von Liganden und Katalysatoren zur Verfügung und sollten dafür in Zukunft genutzt werden.

Die in der direkten Aldolreaktion nicht katalytisch aktive ionische Flüssigkeit **18**

sollte in anderen organokatalytischen Reaktionen, z. B. Michael-Reaktionen, auf ihre Aktivität als Katalysator untersucht werden.

Ein wichtiges Forschungsthema ist in den letzten Jahren durch die Bestrebungen hin zu mehr Nachhaltigkeit in der Chemie die biologische Abbaubarkeit ionischer Flüssigkeiten geworden [58]. Es stellte sich heraus, dass eine gute biologische Abbaubarkeit von ionischen Flüssigkeiten von den funktionellen Gruppen der Substituenten abhängt. Das Vorhandensein von funktionellen Gruppen kann zu einer besseren Abbaubarkeit der IIs führen, weil Mikroorganismen sie dadurch zersetzen können. Daher wäre es interessant, die in dieser Arbeit vorgestellten neuen funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten mit Amidgruppen für Tests bezüglich der biologischen Abbaubarkeit zur Verfügung zu stellen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten basieren auf verschiedenen Kationenstrukturen. Eine Erweiterung auf andere Kationen wäre denkbar. Hierfür würden sich die von nicht funktionalisierten IIs bekannten Strukturen eignen (Abbildung 9.1), um diese durch Einführung z.B. eines Amidsubstituenten zu funktionalisieren.



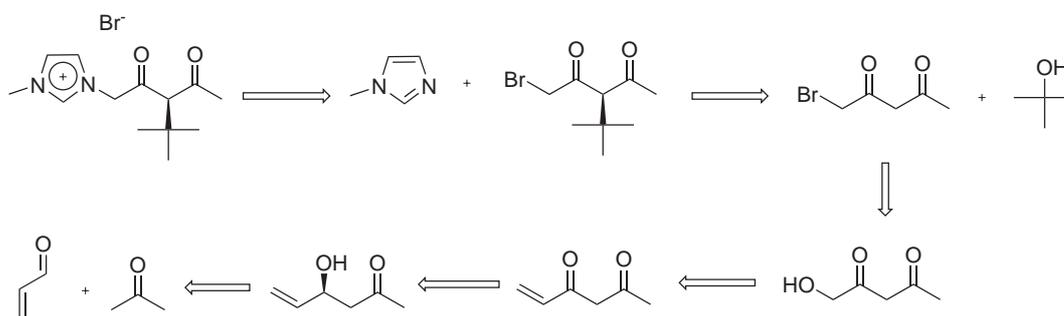
Tetraalkylammonium    Tetraalkylphosphonium    Trialkylsulfonium    Piperidinium

**Abbildung 9.1:** Mögliche Kationenstrukturen für funktionalisierte ionische Flüssigkeiten.

## 9.2 Cer-vermittelte Oxidationsreaktionen

In dieser Arbeit konnte durch spektroskopische Experimente gezeigt werden, dass 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** wie zu erwarten an Cer(III) koordiniert (vgl. Kapitel 6.3). Die weitere Untersuchung der Koordinationssphäre des Seltenerdmetalles kann bei Einsatz der Chloridverbindung in Lösung mittels  $^{35}\text{Cl}$ -DOSY-Experimenten erfolgen. So könnte die Dissoziation der Chlorliganden bei Anwesenheit der  $\beta$ -Diketone und die bei diesem Gleichgewicht vorliegenden Spezies spektroskopisch charakterisiert werden. Die Molekülgeometrie des Liganden **27** zeigte sich als geeignet für eine Komplexierung des Seltenerdmetalles. Einen Ansatzpunkt für künftige Arbeiten könnte die

Variation der elektronischen Verhältnisse durch Synthese von Derivaten des Liganden **27** bilden. Hierbei wären z.B. elektronenziehende Substituenten in der Nachbarschaft der Carbonylfunktionen des Moleküls geeignet. Die Veränderung der stereoelektronischen Gegebenheiten könnte eine Aktivierung des Komplexes bewirken. Die Struktur des Liganden in die Seitenkette des Kations einer ionischen Flüssigkeit zu integrieren konnte in dieser Arbeit nicht mehr realisiert werden. Folgende Forschungsarbeiten sollten sich daher mit dieser Synthese befassen. Eine mögliche Retrosynthese für eine solche IL ist in Abbildung 9.2 dargestellt.



**Abbildung 9.2:** Retrosynthese eines Imidazolium-Kations mit  $\beta$ -Diketo-Seitenkette.

Ausgehend von Acrolein und Aceton kann durch Aldolreaktion 4-Hydroxy-hex-5-en-2-on synthetisiert werden [134]. Nach einer Swern-Oxidation erhält man Hex-5-en-2,4-dion [135]. Anschließende Hydroborierung liefert das Markovnikov-Produkt 1-Hydroxypentan-2,4-dion. In einer Reaktion mit HBr wird zum 1-Brompentan-2,4-dion umgesetzt. Mit Base wird der *Tert.*-Butylsubstituent eingeführt. Man erhält 1-Brom-3-*tert.*-butylpentan-2,4-dion. Im letzten Schritt der Synthese würde die Quaternisierung des freien Stickstoffes an 1-Methylimidazol eine ionische Flüssigkeit generieren. Ein eventuell nötiger zusätzlicher Reaktionsschritt wäre die Anionenmetathese, um ein schwach koordinierendes Anion einzuführen. Hierbei kann eine ionische Flüssigkeit mit interessanten koordinativen Fähigkeiten entstehen. Die Verbindung der Themengebiete Oxidationskatalyse und funktionalisierte ionische Flüssigkeiten wäre das langfristige Ziel.



# **Teil III**

## **Experimentalteil**



## 10 Allgemeine experimentelle Bedingungen

### Lösemittel

Alle Lösemittel wurden vor dem Gebrauch destilliert. Absolute Lösemittel wurden erhalten, indem sie unter einer Argonatmosphäre über einem geeigneten Trockenmittel zum Rückfluss erhitzt wurden. Anschließend wurden sie unter Argon destilliert. Dichlormethan und Acetonitril wurden über Calciumhydrid, Methanol und Ethanol über Magnesium, Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol über Natrium mit Benzophenon als Indikator getrocknet [136]. Trockene Lösemittel wurden von der Firma *Acros*, in Septumflaschen über Molekularsieb gelagert (garantierter Wassergehalt unter 50 ppm), käuflich erworben und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Vor dem Einsatz der trockenen Lösemittel wurde der jeweilige Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration überprüft.

### Chemikalien

Käuflich erhältliche Chemikalien wurden, falls nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung verwendet. 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** wurde von der Arbeitsgruppe von *Prof. J. Christoffers* von der Universität Oldenburg zur Verfügung gestellt.

### Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl-Fischer

Der Wassergehalt von Lösemitteln wurde coulometrisch mittels eines automatischen Karl-Fischer-Titrators KF-Coulometer 831 unter Verwendung einer Generator-elektrode mit Diaphragma der Firma *Metrohm* bestimmt. Für eine Messung wurden ca. 0.2 ml der jeweiligen Substanz eingewogen. Als Anolyt wurde HYDRANAL<sup>®</sup>-Coulomat AG der Firma *Riedel-de Haën* benutzt.

### Analytische Dünnschichtchromatographie

Dünnschichtchromatogramme wurden mit Hilfe von ALUGRAM<sup>®</sup> SIL G/UV<sub>254</sub> Aluminiumfolien mit einer Kieselgelschicht von 0.20 mm Dicke der Firma *Macherey-Nagel* entwickelt. Zum Detektieren der Substanzen wurde die DC-Folie mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm angestrahlt.

### Anfärbereagenzien für die Dünnschichtchromatographie

Für Substanzen ohne Chromophore wurden verschiedene Reagenzien zum Anfärben verwendet. Eine wässrige Kupfer-(II)-chloridlösung, Kaliumpermanga-

natlösung, eine mit Kieselgel gefüllte Iodkammer, Cer-Molybdatlösung, bzw. eine Cersulfatlösung wurde verwendet.

#### **Kaliumpermanganat-Lösung**

In 200 ml Wasser wurden 1.5 g Kaliumpermanganat, 10 g Kaliumcarbonat und 1.25 ml einer 10 %-igen wässrigen Natriumhydroxidlösung gemischt.

#### **Cersulfat-Lösung**

Eine wässrige Lösung von 10 % Cer-(IV)-sulfat und 15 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde hergestellt.

#### **Cer-Molybdat (Hanesian Stain)**

In 235 ml destilliertem Wasser wurden 12 g (9,7 mmol) Ammoniummolybdat gelöst. Es folgte die Zugabe von 500 mg (912  $\mu\text{mol}$ ) CAN und 15 ml konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung wurde gut durchmischt und vor Licht geschützt aufbewahrt. Zum Anfärben wurde die entsprechende Dünnschichtchromatographiefolie kurz in das Reagenz getaucht und anschliessend mit einer Heißluftpistole erhitzt. Die sichtbar gemachten Substanzen erschienen tiefblau gefärbt.

#### **Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)**

Alle NMR-Spektren wurden mittels Spektrometern der Firma Bruker aufgenommen. Hierbei wurden folgende Modelle verwendet: Bruker Avance DRX 500, Bruker Avance DPX 300 und Bruker Avance II 300. Die Messtemperatur bei Standardspektren betrug 298 K. Als Software für die Auswertung der Spektren wurde Xwinnmr (auf Workstations der Firma *SiliconGraphics* mit dem Betriebssystem IRIX bzw. TopSpin auf PCs mit verschiedenen Linux-Betriebssystemen) eingesetzt. VT-Messungen bei tiefer Temperatur wurden ausschließlich auf dem DRX 500-Spektrometer durchgeführt. Die Aufnahme von  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erfolgte unter Protonenkopplung. Die Proben wurden in NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm der Norell Inc. 506-P bzw. Wilmad 506-PP vorbereitet. Die verwendeten NMR-Lösemittel wurden über Molekularsieb 3 Å gelagert. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) sind relativ zum Standard Tetramethylsilan angegeben. Die Referenzierung erfolgte mit Hilfe des Lösemittelsignals. Alle Kopplungen sind in Hz aufgelistet. Für die Feinstruktur der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gilt folgendes: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett. Alle Spektren wurden so interpretiert, wie es für ein Spektrum erster Ordnung zu erwarten wäre. Für die Zuordnung der Signa-

le im  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden HMQC, HMBC und H,H-COSY-Experimente durchgeführt.

### Infrarotspektroskopie (IR)

Die Messungen der Infrarotspektren erfolgten mit einem ATR-FT-IR-Spektrometer *ReactIR*<sup>®</sup>4000 der Firma *Mettler-Toledo* mit einem ATR-Kristall aus Diamant (DiComp<sup>®</sup>). Der Messbereich erstreckte sich über den Bereich von 650-1950, sowie 2150-4000 Wellenzahlen. Flüssige und feste Proben wurden unverdünnt auf den ATR-Einkristall aufgebracht. Die Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgte mittels *ReactIR*-Software von *Mettler-Toledo*. Die Stärken der Absorptionen wurden mit den folgenden Bezeichnungen kenntlich gemacht: w (schwach), m (mittel), s (stark). Die Zusätze v (sehr) und br (breite Bande) wurden zur genaueren Klassifizierung der Banden angegeben.

### Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS)

Für die Aufnahme der Chromatogramme wurde ein Gaschromatograph der Firma *Hewlett-Packard*, Modell HP 6890 Series mit einem massenselektiven Detektor, Modell HP 5973 verwendet. Als Trägergas wurde Helium 4.8 genutzt. Eine Kapillarsäule Modell HP-5 Crosslinked Methyl Silicone Gum mit einer Länge von 25 m wurde verwendet. Ihr Durchmesser betrug  $0.2\ \mu\text{m}$ , die Schichtdicke  $0.33\ \mu\text{m}$ . Verschiedene Temperaturprogramme wurden verwendet: Quick: Die Temperatur des Säulenofens wurde für 5 min bei  $100\ ^\circ\text{C}$  gehalten. Darauf folgte eine Steigerung der Temperatur mit einer Heizrate von  $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  bis zur Endtemperatur von  $280\ ^\circ\text{C}$ , welche für 10 min konstant gehalten wurde. Temperaturprogramm Standard: Die Temperatur des Säulenofens wurde für 5 min bei  $100\ ^\circ\text{C}$  gehalten. Darauf folgte eine Steigerung der Temperatur mit einer Heizrate von  $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  bis zu einer Temperatur von  $200\ ^\circ\text{C}$ , welche für 15 min konstant gehalten wurde. Anschließend wurde mit einer Heizrate von  $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  bis zur Endtemperatur von  $280\ ^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Die Zieltemperatur wurde für 10 min konstant gehalten.

### Gase

Als Schutzgas wurde Argon der Firma *Linde AG* der Qualitätsstufen 4.6 bzw. 4.8 verwendet. Der Reinheitsgrad beträgt hierbei  $\geq 99.996$  bzw.  $\geq 99.998\ \%$ , der garantierte Restgehalt an Sauerstoff  $\leq 4$  bzw.  $\leq 3\ \text{ppm}$ , der Gehalt an Wasser in beiden

Fällen  $\leq 5$  ppm. Zum Entfernen von Resten an Wasser bzw. Sauerstoff wurde der Gasstrom durch mehrere Säulen geleitet. Die erste Säule war mit Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator Cobalt(II)-chlorid (Blaugel) gefüllt. Zum weiteren Trocknen wurde durch SICAPENT<sup>®</sup> der Firma *Merck* (Phosphorpentoxid auf inertem Trägermaterial mit Feuchtigkeitsindikator) und anschließend zur Deoxygenierung durch eine beheizte Säule mit einem BTS-Katalysator der *BASF AG* geleitet.

### **Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (HPLC)**

Alle Lösemittel wurden mit dem Reinheitsgrad HPLC-grade käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Sie wurden vor der Benutzung entgast. Als stationäre Phasen kamen unterschiedliche analytische HPLC-Säulen zum Einsatz. Die genaue Bezeichnung der verwendeten Säulen wird in den jeweiligen Versuchsbeschreibungen im Experimentaltel angegeben.

### **UV-Spektroskopie**

Alle Spektren wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer „UV/Visible Spectrophotometer DU<sup>®</sup> 800“ der Firma *Beckman Coulter* aufgenommen. Der Messbereich erstreckte sich über den Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm bei einer Auflösung von 1 nm. Die Aufnahmegeschwindigkeit betrug 1200 nm/min. Als Probe wurden jeweils 2.5 ml Lösung in *Hellma*<sup>®</sup> Präzisions-Küvetten aus Quarzglas Suprasil<sup>®</sup> vom Typ 110-QS der Schichtdicke 1 cm eingefüllt.

### **Elementaranalyse (EA)**

Alle Proben wurden gereinigt und im Vakuum ( $< 10^{-4}$  mbar) getrocknet. Die Messung erfolgte mittels eines Varion EL CHN-Analysators der Firma *Elementar Analysensysteme*. Bestimmt wurde der Massenprozentgehalt der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.

### **Röntgendiffraktometrie**

Die Bestimmung der Röntgenkristallstrukturen erfolgte mittels Aufnahme auf einem *Nonius* Kappa CCD Vierkreisdiffraktometer. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Hilfe des Programmpaketes SHELX-97. Die Abbildungen wurden mit dem Programm Diamond der Firma *Crystal Impact* in der Version 3.1 erstellt.

**Schmelzpunktbestimmung**

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mittels einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma *Büchi* nach *Tottoli* in offenen Glaskapillaren. Es wurde ein analoges Thermometer verwendet. Die angegebenen Werte sind unkorrigiert.

**Laborjournalnummern**

Die in eckigen Klammern angegebenen Bezeichnungen sind die Laborjournalnummern des jeweiligen Experimentes. Ihnen vorangestellt ist das Namenskürzel.

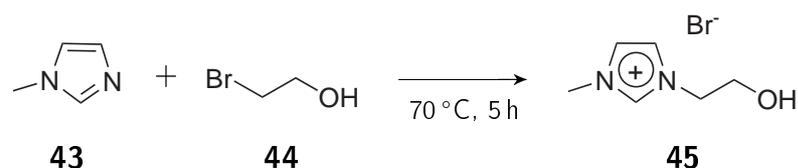


# 11 Synthese funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

## 11.1 Synthese hydroxyfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

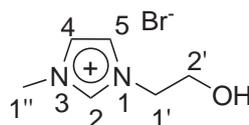
### 11.1.1 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **45**

[MSK262, 335]



20.0 ml (35.2 g, 282 mmol, 1.00 eq) 2-Bromethanol **44** wurden auf 70 °C erhitzt und 22.5 ml (23.1 g, 282 mmol, 1.00 eq) 1-Methylimidazol **43** unter Rühren zuge-  
tropft. Nach 5 h bei 70 °C wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand  
eine gelbe, viskose Flüssigkeit. Sie wurde auf 70 °C erhitzt und unter Rühren in  
eisgekühlten Essigsäureethylester gegossen. Das Rohprodukt fiel als schwach gelb  
gefärbter Feststoff aus. Das Produkt **45** wurde zerkleinert und im Vakuum getrock-  
net.

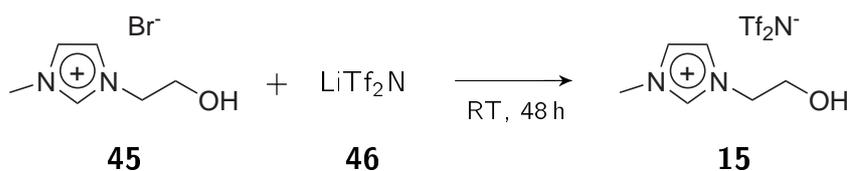
Summenformel:	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O
Molmasse:	207.07 g/mol
exakte Masse:	206.01 u ([K] <sup>+</sup> 127.16, [A] <sup>-</sup> 78.92)
Ausbeute:	53.4 g, 258 mmol, 92 % (Lit.: 74 % [76])
Habitus:	blaugelber Feststoff
Schmelzpunkt:	77 °C (Lit.: 81-85 °C [137])
MS (API-ES) m/z:	[K] <sup>+</sup> 127.1
ESI HRMS m/z:	[K] <sup>+</sup> 127.087 ± 0.0015 (berechnet: 127.0871)



- $^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 9.19$  (s, 1H, H-2), 7.77 (s, 1H, H-5), 7.74 (s, 1H, H-4), 5.07 (OH, stark verbreitert), 4.23 (t, 2H, H-1',  $J = 5.0$  Hz), 3.88 (s, 3H, H-1''), 3.72 (t, 2H, H-2',  $J = 5.0$  Hz).
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 137.3$  (C-2), 123.9 (C-4), 123.1 (C-5), 59.8 (C-2'), 52.0 (C-1'), 36.2 (C-1'').
- IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3339$  (br, s), 3247 (s), 3145 (s), 3064 (s), 2952 (m), 2877 (m), 1717 (w), 1634 (m), 1572 (s), 1443 (m), 1428 (m), 1408 (m), 1351 (m), 1282 (w), 1252 (w), 1166 (vs), 1089 (vs), 1035 (m), 940 (w), 862 (m), 785 (s), 756 (s), 703 (m).

### 11.1.2 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid 15

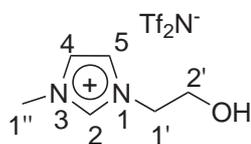
[MSK280, 336]



18.8 g (90.8 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **45** wurden in 100 ml Wasser gelöst. Es folgte die Zugabe von 26.1 g (90.8 mmol, 1.00 eq) Lithium-bis(trifluormethansulfon)amid **46** in 100 ml Wasser. Bei Raumtemperatur wurde 48 h gerührt und es bildeten sich zwei Phasen. Es wurde dreimal mit 100 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die ionische Flüssigkeit löste sich in der Essigesterphase. Die Phasen wurden getrennt und die vereinigten organischen Phasen über

Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde im unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt **15** wurde als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten.

Summenformel:	$C_8H_{11}F_6N_3O_5S_2$
Molmasse:	407.31 g/mol
exakte Masse:	407.00 u ( $[K]^+$ 127.16, $[A]^-$ 279.92)
Ausbeute:	8.37 g, 20.5 mmol, 23 % (Lit.: 82 % [76])
Habitus:	farblose, viskose Flüssigkeit
MS (API-ES) m/z:	$[K]^+$ 127.1, $[A]^-$ 279.9
ESI HRMS m/z:	$[K]^+$ $127.087 \pm 0.0015$ (berechnet: 127.0871)

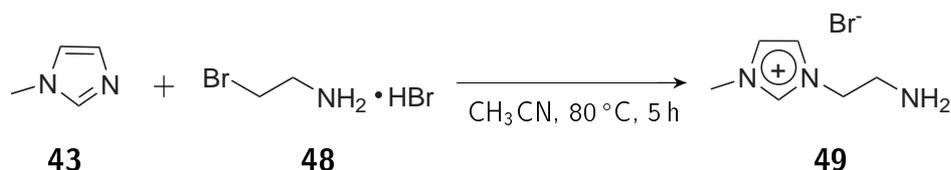


$^1H$ -NMR:	(500 MHz, DMSO- $d_6$ ): $\delta$ /ppm = 9.07 (s, 1H, H-2), 7.71 (s, 1H, H-5), 7.68 (s, 1H, H-4), 5.16 (t, 1H, OH, $J = 5.2$ Hz), 4.21 (t, 2H, H-1', $J = 5.2$ Hz), 3.86 (s, 3H, H-1''), 3.72 (t, 2H, H-2', $J = 5.2$ Hz).
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR:	(125 MHz, DMSO- $d_6$ ): $\delta$ /ppm = 137.3 (C-2), 123.8 (C-4), 123.1 (C-5), 120.1 (q, $J = 320$ Hz, $CF_3$ ), 59.8 (C-2'), 52.1 (C-1'), 36.1 (C-1'').
IR (ATR):	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3535 (br, m), 3160 (m), 3142 (m), 2967 (w), 2897 (w), 1635 (m), 1567 (m), 1452 (w), 1431 (w), 1346 (s), 1180 (br, vs), 1132 (vs), 1051 (vs), 944 (m), 873 (m), 840 (m), 792 (s), 741 (s), 702 (m).

## 11.2 Versuche zur Synthese aminofunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

### 11.2.1 1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid **49**

[MSK320, MSK323]

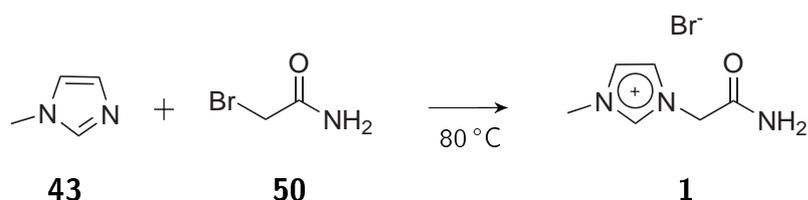


In 50 ml Acetonitril wurden 8.00 ml (8.24 g, 100 mmol, 1 eq) 1-Methylimidazol **43** und 20.5 g (100 mmol, 1 eq) 2-Bromethylamin-Hydrobromid **48** zusammengegeben. Es wurde für 5 h auf 80 °C erhitzt. Das Bromethylamin-Hydrobromid **48** ging beim Erhitzen ab einer Temperatur von 40 °C in Lösung. Nach beendeter Reaktion hatten sich zwei Phasen gebildet, wobei die untere Phase die entstandene ionische Flüssigkeit war. Die Phasen wurden getrennt und die ionische Flüssigkeit unter reduziertem Druck vom restlichen Lösemittel befreit. Es blieb ein brauner, nichtkristalliner Feststoff zurück. Mit den Lösemitteln Ethanol, Acetonitril, Dichlormethan und Essigester gelang es nicht, das Rohprodukt umzukristallisieren. Der Feststoff wurde in 25 ml Wasser gelöst und zum Entfernen des Hydrobromids mit so viel 1 M Natriumhydroxidlösung versetzt, bis die Lösung schwach basisch blieb. Mit verschiedenen Lösemitteln wurde versucht, das Produkt aus der wässrigen Phase zu extrahieren, die Verwendung der Lösemittel Diethylether, Dichlormethan und Essigsäureethylester führte jedoch nicht zum Erfolg. Das Produkt konnte nicht isoliert werden.

## 11.3 Synthese amidfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten

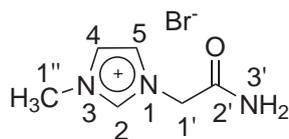
### 11.3.1 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumbromid **1**

[MSK371]



5.00 g (36.24 mmol, 1.00 eq) 2-Bromacetamid **50** wurden in 50 ml Acetonitril gelöst und auf 70 °C erhitzt. Unter Rühren wurden 2.89 ml (2.98 g, 36.24 mmol, 1.00 eq) *N*-Methylimidazol **43** langsam hinzugegeben. Nach Zugabe etwa der Hälfte an Methylimidazol **43** fiel ein farbloser flockiger Niederschlag aus. Nach erfolgter Zugabe der Gesamtmenge an Methylimidazol **43** wurde noch 2 h bei 70 °C gerührt. Anschließend erfolgte Rühren bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 18 h. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

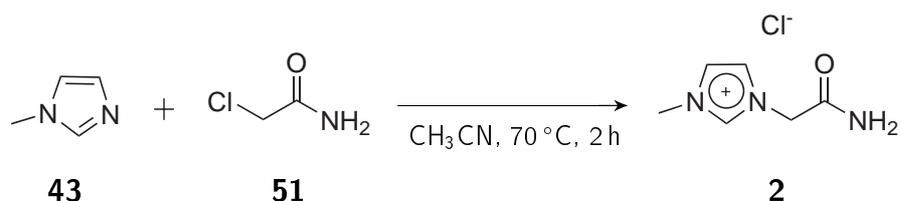
Summenformel:	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> BrN <sub>3</sub> O
Molmasse:	220.07 g/mol
exakte Masse:	219.00 u ([K] <sup>+</sup> 140.08, [A] <sup>-</sup> 78.92)
Ausbeute:	7.29 g, 33.13 mmol, 91 %
Schmelzpunkt:	182 °C
Habitus:	farbloser Feststoff
MS (API-ES) m/z:	[K] <sup>+</sup> 140.1
ESI HRMS m/z:	[K] <sup>+</sup> 140.082 ± 0.0015 (berechnet: 140.0824)



- $^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 9.11$  (s, 1H, H-2), 7.89 (s, 1H, H-3'), 7.71 (s, 2H, H-4,H-5), 7.52 (s, 1H, H-3'), 4.98 (s, 2H, H-1'), 3.90 (s, 3H, H-1'').
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 166.64$  (C-2'), 137.56 (C-2), 123.68 (C-5), 122.84 (C-4), 50.34 (C-1'), 35.73 (C-1'').
- IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3257$  (m), 3105 (m), 1685 (vs), 1623 (m), 1573 (m), 1559 (m), 1430 (w), 1396 (m), 1345 (m), 1302 (m), 1160 (s), 1057 (m), 1034 (m), 1018 (m), 971 (w), 841 (m), 785 (m), 753 (m), 674 (m), 667 (s).
- Elementaranalyse: berechnet: C: 32.75 %, H: 4.58 % N: 19.09 %, gefunden: C: 32.87 %, H: 4.62 % N: 19.13 % .

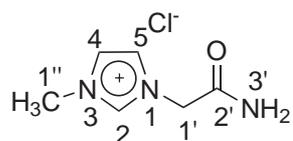
### 11.3.2 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumchlorid **2**

[MSK325, MSK333, MSKALM01]



In 350 ml Acetonitril wurden 23.4 g (250 mmol) 2-Chloracetamid **51** gelöst und auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurden 19.9 ml (20.5 g, 250 mmol) *N*-Methylimidazol **43** langsam hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 2 h bei 70 °C gerührt. Ein farbloser Feststoff fiel aus, wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **2** fiel als farbloser, stark hygroskopischer Feststoff an.

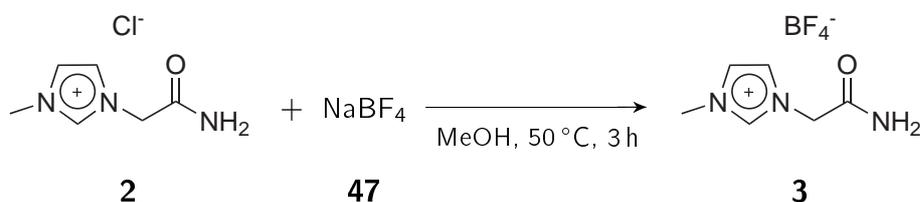
Summenformel:	$C_6H_{10}ClN_3O$
Molmasse:	175.62 g/mol
exakte Masse:	175.05 u ( $[K]^+$ 140.08, $[A]^-$ 34.97)
Ausbeute:	18 g, 102.49 mmol, 41 %
Schmelzpunkt:	174 °C
Habitus:	farbloser, hygroskopischer Feststoff
MS (API-ES) m/z:	$[K]^+$ 140.1
ESI HRMS m/z:	$[K]^+$ $140.082 \pm 0.0015$ (berechnet: 140.0824)



$^1H$ -NMR:	(500 MHz, DMSO- $d_6$ ): $\delta$ /ppm = 9.22 (s, 1H, H-2), 8.16 (s, 1H, H-3'), 7.73 (s, 2H, H-4,H-5), 7.56 (s, 1H, H-3'), 5.02 (s, 2H, H-1'), 3.90 (s, 3H, H-1'').
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR:	(125 MHz, DMSO- $d_6$ ): $\delta$ /ppm = 167.32 (C-2'), 138.24 (C-2), 124.29 (C-5), 123.40 (C-4), 50.93 (C-1'), 36.27 (C-1'').
IR (ATR):	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3389 (m), 3308 (m), 3253 (m), 3160 (m), 2983 (w), 2942 (w), 1695 (s), 1627 (w), 1559 (m), 1399 (m), 1311 (m), 1208 (w), 1167 (m), 1109 (w), 1034 (w), 978 (w), 852 (m), 775 (m), 672 (s).
Elementaranalyse:	berechnet: C: 41.04 %, H: 5.74 % N: 23.93 %, gefunden: C: 41.02 %, H: 6.84 % N: 23.86 % (hygroskopisch).

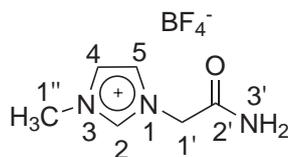
### 11.3.3 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **3**

[MSKALM05]



5.00 g (28.5 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumchlorid **2** wurden mit 1.27 ml (3.13 g, 28.5 mmol, 1.00 eq) Natriumtetrafluoroborat **47** in 60 ml Methanol gelöst. Die Lösung wurde zunächst 3 h bei 50 °C und anschließend 15 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Zur Fällung des Produktes wurde die Lösung auf 0 °C abgekühlt und das Produkt **3** abfiltriert. Anschließend wurde es im Vakuum getrocknet.

Summenformel:	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O
Molmasse:	226.97 g/mol
exakte Masse:	227.09 u ([K] <sup>+</sup> 140.08, [A] <sup>-</sup> 87.00)
Ausbeute:	2.6 g, 11.46 mmol, 40 %
Schmelzpunkt:	89 °C
Habitus:	farbloser Feststoff
MS (API-ES) m/z:	[K] <sup>+</sup> 140.1, A <sup>-</sup> 87.1
ESI HRMS m/z:	[K] <sup>+</sup> 140.082 ± 0.0015 (berechnet: 140.0824)



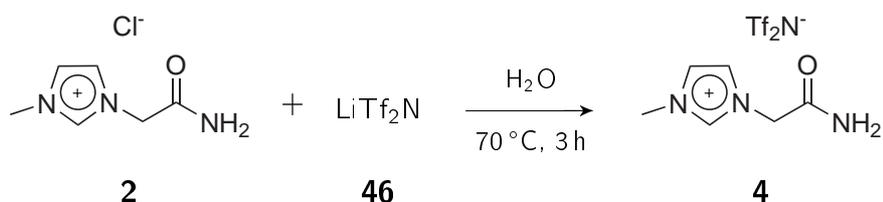
<sup>1</sup> H-NMR:	(300 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ/ppm = 9.06 (s, 1H, H-2), 7.87 (s, 1H, H-3'), 7.69 (s, 2H, H-4,H-5), 7.56 (s, 1H, H-3'), 4.95 (s, 2H, H-1'), 3.89 (s, 3H, H-1'').
---------------------	---

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 167.24$  (C-2'), 138.20 (C-2), 124.30 (C-5), 123.45 (C-4), 50.93 (C-1'), 36.18 (C-1'').

IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3450$  (m), 3316 (m), 3154 (m), 3097 (m), 3010 (w), 2969 (w), 1696 (m), 1603 (w), 1576 (m), 1565 (m), 1433 (m), 1398 (m), 1305 (m), 1280 (m), 1206 (m), 1177 (m), 1113 (m), 1091 (m), 1026 (vs), 1008 (vs), 847 (m), 785 (m), 763 (s), 672 (m).

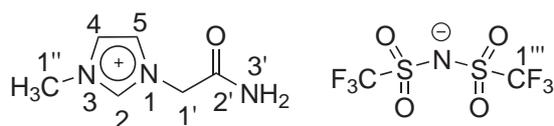
### 11.3.4 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **4**

[MSK326, MSKALM03]



7.50 g (42.7 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumchlorid **2** wurden in 100 ml Wasser gelöst und mit 12.3 g (42.7 mmol, 1.00 eq) Lithiumbis(trifluormethylsulfon)amid **46** versetzt. Die klare Lösung wurde 3 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde das Produkt mit Essigsäureethylester extrahiert und das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Das leicht gelb gefärbte, viskose, flüssige Produkt **4** wurde über einen Zeitraum von 5 h bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

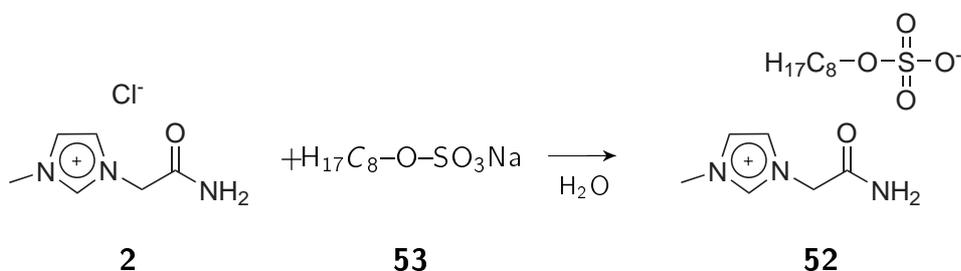
Summenformel:  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$   
 Molmasse: 420.31 g/mol  
 exakte Masse: 420.00 u ( $[\text{K}]^+$  140.08,  $[\text{A}]^-$  279.92)  
 Ausbeute: 11.5 g, 27.36 mmol, 64 %  
 Habitus: blassgelbe, viskose Flüssigkeit  
 MS (API-ES) m/z:  $[\text{K}]^+$  140.1,  $[\text{A}]^-$  279.9  
 ESI HRMS m/z:  $[\text{K}]^+$   $140.082 \pm 0.0015$  (berechnet: 140.0824)



- $^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 9.05$  (s, 1H, H-2), 7.85 (s, 1H, H-3'), 7.68 (s, 2H, H-4, H-5), 7.55 (s, 1H, H-3'), 4.95 (s, 2H, H-1'), 3.89 (s, 3H, H-1'').
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 167.26$  (C-2'), 138.25 (C-2), 124.35 (C-5), 123.40 (C-4), 120.00 (q, C-1''',  $J = 317$  Hz), 50.87 (C-1'), 36.23 (C-1'').
- IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3456$  (m), 3360 (m), 3219 (m), 3167 (m), 3128 (m), 1697 (s), 1617 (m), 1581 (m), 1414 (m), 1345 (vs), 1188 (br, vs), 1132 (vs), 1050 (vs), 970 (m), 843 (m), 792 (s), 765 (m), 741 (s).

### 11.3.5 1-(2-Amidoethyl)-3-methylimidazoliumoctylsulfat **52**

[MSKALM04]

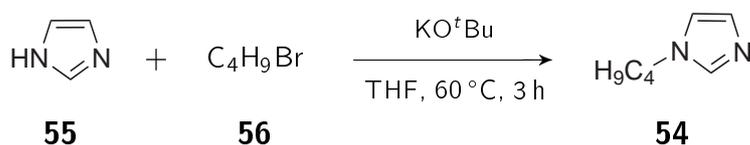


11.6 g (50.0 mmol, 1.00 eq) Natriumoctylsulfat **53** wurden mit 8.78 g (50.0 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Amidoethyl)-3-methyl-imidazoliumchlorid **2** in 70 ml Wasser gelöst, wobei sich die Lösung grün-braun färbte. Das Wasser wurde im Vakuum abdestilliert bis nur noch ein grünliches, wachartiges Produkt zurück blieb. Dieses wurde in Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wurde mehrmals mit je 30 ml Wasser gewaschen, bis das Waschwasser chloridfrei war (Silbernitrat-Test). Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Anschließend wurde

das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Es blieb nur wenig gelber Feststoff zurück, weshalb die wässrige Phase erneut dreimal mit je 30 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt wurde. Die organische Phase wurde wieder über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Um die wässrige Phase hinreichend zu extrahieren, wurde sie dreimal mit je 30 ml Diethylether ausgeschüttelt, getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Da all diese Extraktionen kaum Produkt lieferten, wurde letztendlich die wässrige Phase selbst eingengt. Das gewünschte Produkt war nicht extrahierbar. Das NMR-Spektrum zeigte starke Verunreinigungen. Das Produkt wurde nicht isoliert.

### 11.3.6 1-Butylimidazol **54**

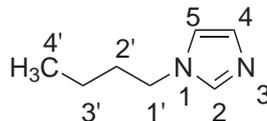
[MSKALM06]



In 50 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden unter Argonatmosphäre 4.94 g (44.0 mmol, 1.00 eq) Kalium-*tert.*-butylat **98** gelöst und mit 3.00 g (44.0 mmol, 1.00 eq) Imidazol **55** versetzt, worauf sich eine farblose Suspension bildete. Die Suspension wurde 20 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 4.75 ml (6.03 g, 44.0 mmol) 1-Brombutan **56** versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung auf 60 °C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen wurde die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel als stationärer Phase. Als mobile Phase kam ein Gemisch aus Methanol und Triethylamin im Verhältnis 10:1 zum Einsatz. Die produkthaltigen Fraktionen wurden vereinigt, das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Summenformel:	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>
Molmasse:	124.18 g/mol
exakte Masse:	124.10 u
Ausbeute:	2.27 g, 18.28 mmol, 42 % (Lit.: 85 % [138])

Habitus: farblose Flüssigkeit  
 MS (API-ES) m/z: 125.1 (M+H)<sup>+</sup>  
 ESI HRMS m/z: [K]<sup>+</sup> 125.108 ± 0.0015 (berechnet: 125.1079)



<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ/ppm = 7.65 (s, 1H, H-2), 7.17 (s, 1H, H-5), 6.90 (s, 1H, H-4), 3.95 (t, 2H, H-1', J = 7.0 Hz), 1.62-1.72 (m, 2H, H-2'), 1.15-1.28 (m, 2H, H-3'), 0.88 (t, 3H, H-4', J = 7.2 Hz).

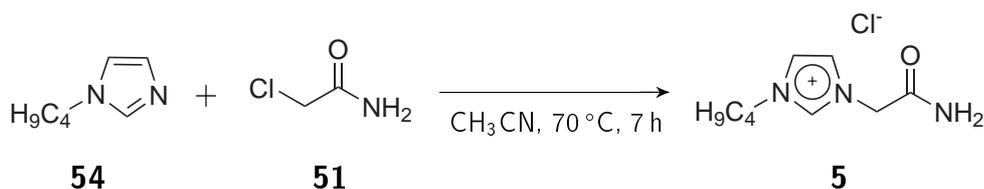
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ/ppm = 137.7 (C-2), 128.7 (C-4), 120.1 (C-5), 46.7 (C-1'), 33.4 (C-2'), 20.1 (C-3'), 14.0 (C-4').

IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3356 (br, m), 3111 (m), 2959 (s), 2933 (s), 2874 (m), 1653 (m), 1510 (s), 1464 (m), 1386 (m), 1370 (m), 1279 (m), 1228 (s), 1107 (m), 1079 (s), 1030 (m), 916 (m), 816 (s), 749 (s), 664 (s).

R<sub>f</sub> 0.7 (Methanol/Triethylamin 10:1).

### 11.3.7 1-(2-Amidoethyl)-3-butylimidazoliumchlorid **5**

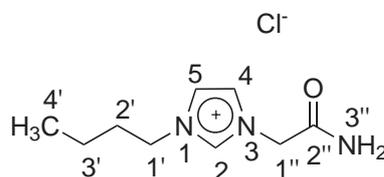
[MSKALM10]



1.28 g (13.7 mmol, 1.00 eq) 2-Chloroacetamid **51** wurden in 30 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Nach Zugabe von 1.70 g (13.7 mmol, 1.00 eq) *N*-Butylimidazol **54** wurde die Lösung 7 h bei 70 °C gerührt. Nach ca. 3 h

bildete sich ein flockiger, farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Ausfällung wurde die Lösung auf 0 °C abgekühlt und in der Kälte abfiltriert. Das Produkt **5** wurde im Vakuum getrocknet und als stark hygroskopischer farbloser Feststoff isoliert.

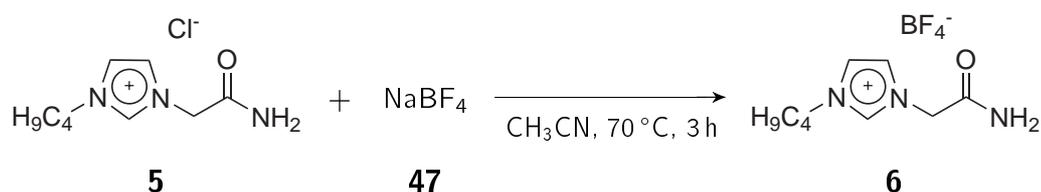
Summenformel:	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O
Molmasse:	217.70 g/mol
exakte Masse:	217.10 u ([K] <sup>+</sup> 182.13, [A] <sup>-</sup> 34.97)
Ausbeute:	1.17 g, 5.37 mmol, 39 %
Habitus:	farblos, hygroskopischer Feststoff
MS (API-ES) m/z:	182.1 [K] <sup>+</sup>
ESI HRMS m/z:	[K] <sup>+</sup> 182.130 ± 0.0015 (berechnet: 182.1293)



<sup>1</sup> H-NMR:	(300 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ/ppm = 9.27 (s, 1H, H-2), 8.10 (s, 1H, H-3''), 7.82 (s, 1H, H-4/5), 7.75 (s, 1H, H-4/5), 7.56 (s, 1H, H-3''), 5.00 (s, 2H, H-1''), 4.23 (t, 2H, H-1', J=7.1 Hz), 1.78-1.79 (m, 2H, H-2'), 1.27-1.28 (m, 2H, H-3'), 0.90 (t, 3H, H-4', J=7.3 Hz).
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR:	(75 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ/ppm = 167.3 (C-2''), 137.8 (C-2), 124.4 (C-4/5), 122.2 (C-4/5), 51.0 (C-1''), 49.0 (C-1'), 31.9 (C-2'), 19.2 (C-3'), 13.8 (C-4').
IR (ATR):	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3321 (br, s), 3144 (s), 2961 (m), 2934 (m), 2875 (m), 2741 (w), 1687 (vs), 1623 (s), 1566 (s), 1457 (m), 1400 (s), 1308 (s), 1257 (m), 1167 (s), 1107 (m), 1034 (m), 972 (m), 837 (m), 785 (s), 758 (s), 661 (s).

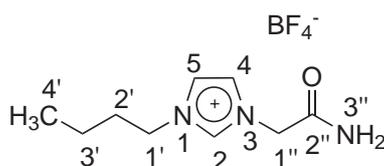
11.3.8 1-(2-Amidoethyl)-3-butyl)-imidazoliumtetrafluorborat **6**

[MSKALM11]



0.40 g (1.84 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Amidoethyl)-3-butyl)-imidazoliumchlorid **5** wurden mit 202 mg (1.84 mmol, 1.00 eq) Natriumtetrafluorborat **47** in 15 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Die Lösung färbte sich sofort milchig trüb und ein farbloser Feststoff fiel aus. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 70 °C gerührt und anschließend filtriert. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt fiel als hochviskose, farblose Flüssigkeit an.

Summenformel:	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O
Molmasse:	269.05 g/mol
exakte Masse:	269.13 u ([K] <sup>+</sup> 182.13, [A] <sup>-</sup> 87.00)
Ausbeute:	210 μg, 780 μmol, 42 %
Habitus:	hochviskose, farblose Flüssigkeit
MS (API-ES) m/z:	182.1 [K] <sup>+</sup> , 87.1 [A] <sup>-</sup>
ESI HRMS m/z:	[K] <sup>+</sup> 182.130 ± 0.0015 (berechnet: 182.1293)



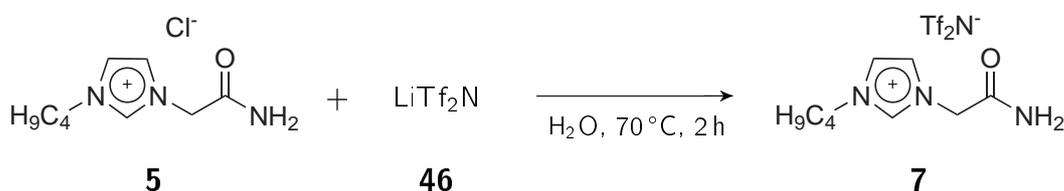
<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ/ppm = 9.12 (s, 1H, H-2), 7.88 (s, 1H, H-3''), 7.77 (s, 1H, H-4/5), 7.70 (s, 1H, H-4/5), 7.55 (s, 1H, H-3''), 4.95 (s, 2H, H-1''), 4.22 (t, 2H, H-1', J=7.1 Hz), 1.78-1.79 (m, 2H, H-2'), 1.26-1.27 (m, 2H, H-3'), 0.92 (t, 3H, H-4', J=7.3 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 167.2$  (C-2''), 137.8 (C-2), 124.5 (C-4/5), 122.2 (C-4/5), 50.9 (C-1''), 49.1 (C-1'), 31.9 (C-2'), 19.2 (C-3'), 13.8 (C-4').

IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3630$  (w), 3452 (m), 3367 (m), 3160 (m), 2964 (m), 2878 (m), 1688 (s), 1618 (s), 1569 (s), 1465 (m), 1405 (m), 1307 (m), 1171 (s), 1050 (br, vs), 847 (m), 786 (m), 764 (s), 661 (m).

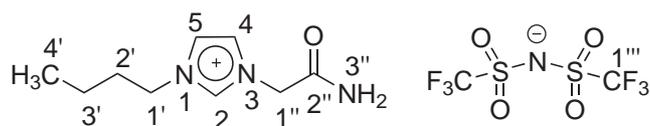
### 11.3.9 1-(2-Amidoethyl)-3-butyl)-imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **7**

[MSKALM12]



400 mg (1.84 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Amidoethyl)-3-butylimidazoliumchlorid **5** wurden mit 528 mg (1.84 mmol, 1.00 eq) Lithium-bis(trifluormethylsulfon)amid **46** in 6 ml Wasser gelöst und unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Die klare Lösung wurde 2 h bei 70 °C und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester extrahiert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt **7** wurde im Vakuum getrocknet und fiel als farblose Flüssigkeit an.

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$   
 Molmasse: 462.39 g/mol  
 exakte Masse: 462.05 u ( $[\text{K}]^+$  182.13,  $[\text{A}]^-$  279.92)  
 Ausbeute: 0.61 g, 1.32 mmol, 72 %  
 Habitus: farblose Flüssigkeit  
 MS (API-ES) m/z: 182.1  $[\text{K}]^+$ , 279.9  $[\text{A}]^-$   
 ESI HRMS m/z:  $[\text{K}]^+$  182.130  $\pm$  0.0015 (berechnet: 182.1293)



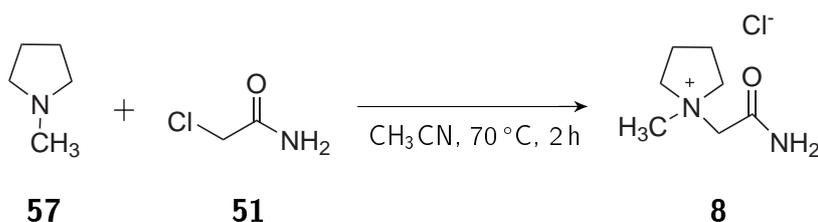
$^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 9.13$  (s, 1H, H-2), 7.88 (s, 1H, H-3''), 7.78 (s, 1H, H-4/5), 7.70 (s, 1H, H-4/5), 7.55 (s, 1H, H-3''), 4.95 (s, 2H, H-1''), 4.22 (t, 2H, H-1',  $J=7.2$  Hz), 1.77-1.78 (m, 2H, H-2'), 1.26-1.27 (m, 2H, H-3'), 0.91 (t, 3H, H-4',  $J=7.3$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 167.2$  (C-2''), 137.8 (C-2), 124.5 (C-4/5), 122.3 (C-4/5), 120.0 (q, C-1''',  $J=323$  Hz), 51.1 (C-1''), 49.3 (C-1'), 31.9 (C-2'), 19.3 (C-3'), 13.9 (C-4').

IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3452$  (m), 3362 (m), 3154 (m), 2967 (m), 2940 (m), 2880 (w), 1692 (s), 1617 (m), 1569 (m), 1464 (m), 1408 (m), 1345 (s), 1184 (br, vs), 1132 (vs), 1052 (vs), 970 (w), 845 (w), 791 (s), 740 (s).

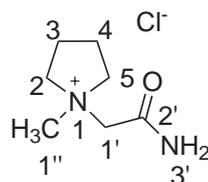
### 11.3.10 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumchlorid **8**

[MSKALM07]



9.35 g (100 mmol, 1.00 eq) 2-Chloroacetamid **51** wurden in 120 ml Acetonitril gelöst und mit 10.4 ml (8.52 g, 100 mmol, 1.00 eq) *N*-Methylpyrrolidin versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei 70°C und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Es fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach der Filtration wurde das stark hygroskopische Produkt **8** im Vakuum getrocknet.

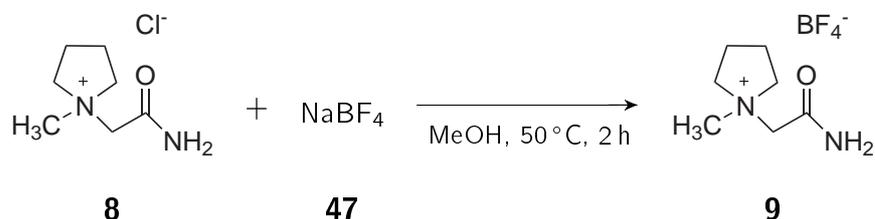
Summenformel:	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O
Molmasse:	178.66 g/mol
exakte Masse:	178.09 u ([K] <sup>+</sup> 143.12, [A] <sup>-</sup> 34.97)
Ausbeute:	15.0 g, 84.0 mmol, 84 %
Habitus:	farblos, hygroskopischer Feststoff
Schmelzpunkt:	134 °C
MS (API-ES) m/z:	143.1 [K] <sup>+</sup>
ESI HRMS m/z:	[K] <sup>+</sup> 143.118 ± 0.0015 (berechnet: 143.1184)



<sup>1</sup> H-NMR:	(500 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ/ppm = 8.19 (s, 1H, H-3'), 7.70 (s, 1H, H-3'), 4.22 (s, 2H, H-1'), 3.65-3.60 (m, 4H, H-2/5), 3.18 (s, 3H, H-1''), 2.09 (s, 4H, H-3/4).
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR:	(125 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ/ppm = 166.45 (C-2'), 65.32 (C-2,5), 62.66 (C-1'), 49.35 (C-1''), 21.53 (C-3,4).
IR (ATR):	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3313 (br, s), 3257 (br, s), 3154 (br, s), 2978 (m), 2824 (w), 2747 (w), 1687 (vs), 1633 (m), 1460 (m), 1421 (s), 1353 (m), 1314 (s), 1244 (m), 1175 (m), 1122 (w), 1055 (m), 1013 (m), 987 (m), 943 (m), 919 (m), 901 (m), 868 (m), 818 (m), 673 (s).

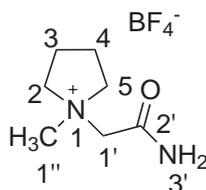
### 11.3.11 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumtetrafluoroborat **9**

[MSKALM08]



5.00 g (28.0 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumchlorid **8** wurden in 60 ml Methanol gelöst und mit 3.07 g (28.0 mmol, 1.00 eq) Natriumtetrafluoroborat **47** versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei 50 °C und 14 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich milchig trübte und ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach der Filtration die klare Lösung im Vakuum eingengt, wobei weiterer Feststoff ausfiel und eine gelbliche, viskose Flüssigkeit zurückblieb. Um das bei der Reaktion entstehende Natriumchlorid abzutrennen, wurde das Produkt nochmals in Methanol gelöst und filtriert. Das klare Filtrat wurde erneut im Vakuum eingengt. Da wiederum Natriumchlorid ausfiel, wurde die Prozedur mit Acetonitril wiederholt. Hiernach konnte das Produkt als gelbliche, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

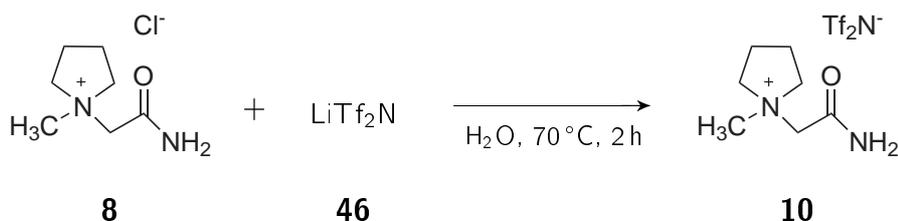
Summenformel:	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O
Molmasse:	230.01 g/mol
exakte Masse:	230.12 u ([K] <sup>+</sup> 143.12, [A] <sup>-</sup> 87.00)
Ausbeute:	4.66 g, 20.3 mmol, 72 %
Habitus:	gelbliche, viskose Flüssigkeit
MS (API-ES) m/z:	143.1 [K] <sup>+</sup> , 87.1 [A] <sup>-</sup>
ESI HRMS m/z:	[K] <sup>+</sup> 143.118 ± 0.0015 (berechnet: 143.1184)



- $^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 7.89$  (s, 1H, H-3'), 7.66 (s, 1H, H-3'), 4.13 (s, 2H, H-1'), 3.66-3.56 (m, 4H, H-2/5), 3.15 (s, 3H, H-1''), 2.08 (s, 4H, H-3/4).
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 166.45$  (C-2'), 65.08 (C-2,5), 62.90 (C-1'), 49.35 (C-1''), 21.77 (C-3,4).
- IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3619$  (w), 3457 (m), 3360 (m), 3218 (m), 3058 (w), 2983 (w), 2903(w), 1693 (s), 1620 (m), 1463 (m), 1423 (s), 1354 (m), 1317 (m), 1288 (m), 1243 (w), 1022 (br, s), 919 (s), 864 (m), 820 (m), 765 (m).

### 11.3.12 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethansulfon)amid 10

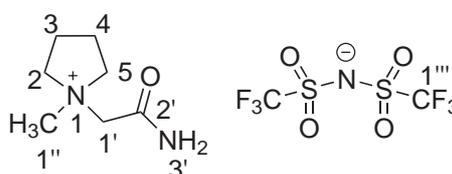
[MSKALM09]



5.00 g (28.0 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Amidoethyl)-1-methylpyrrolidiniumchlorid **8** wurden mit 8.03 g (28.0 mmol, 1.00 eq) Lithium-bis(trifluormethylsulfon)amid **46** in 70 ml Wasser gelöst und 2 h bei 70 °C und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt bildete eine zweite Phase. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natri-

umsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Das gelblich gefärbte, flüssige Produkt **10** wurde im Feinvakuum getrocknet.

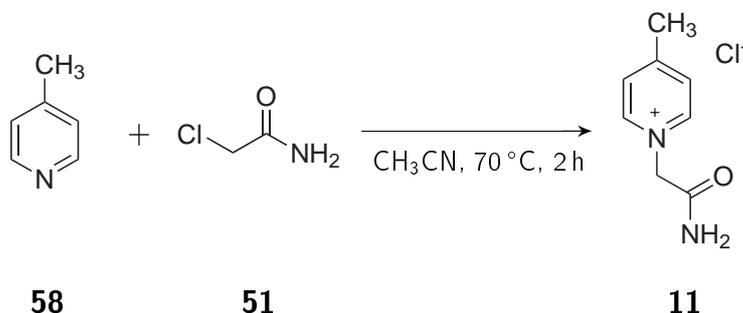
Summenformel:	$C_9H_{15}F_6N_3O_5S_2$
Molmasse:	423.35 g/mol
exakte Masse:	423.04 u ( $[K]^+$ 143.12, $[A]^-$ 279.92)
Ausbeute:	8.9 g, 21.02 mmol, 75 %
Habitus:	gelbliche, viskose Flüssigkeit
MS (API-ES) m/z:	143.1 $[K]^+$ , 279.9 $[A]^-$
ESI HRMS m/z:	$[K]^+$ 143.118 $\pm$ 0.0015 (berechnet: 143.1184)



$^1H$ -NMR:	(300 MHz, DMSO- $d_6$ ): $\delta$ /ppm = 7.89 (s, 1H, H-3'), 7.66 (s, 1H, H-3'), 4.15 (s, 2H, H-1'), 3.66-3.58 (m, 4H, H-2/5), 3.15 (s, 3H, H-1''), 2.08 (s, 4H, H-3/4).
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR:	(75 MHz, DMSO- $d_6$ ): $\delta$ /ppm = 166.20 (C-2'), 120.00 (q, C-1''', J=322 Hz), 65.11 (C-2,5), 62.63 (C-1'), 49.22 (C-1''), 21.36 (C-3,4).
IR (ATR):	$\tilde{\nu}$ /cm $^{-1}$ = 3452 (m), 3357 (m), 3213 (w), 2990 (w), 1698 (s), 1616 (m), 1463 (m), 1424 (m), 1347 (s), 1182 (br, s), 1133 (s), 1050 (s), 919 (m), 901 (w), 866 (w), 792 (s), 765 (m), 741 (s).

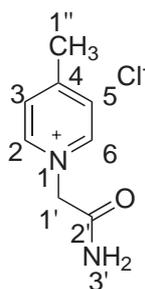
11.3.13 1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumchlorid **11**

[MSK405]



14.3 g (153 mmol, 1.00 eq) 2-Chloroacetamid **51** wurden in 100 ml Acetonitril gelöst und auf 70 °C erhitzt. Es wurden unter Rühren 15.0 ml (14.3 g, 153 mmol, 1.00 eq) 4-Methylpyridin **58** langsam zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde weitere 2 h bei 70 °C gerührt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur bildete sich ein farbloser Feststoff. Das hygroskopische Produkt **11** wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Summenformel:	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O
Molmasse:	186.64 g/mol
exakte Masse:	186.06 u ([K] <sup>+</sup> 151.09, [A] <sup>-</sup> 34.97)
Ausbeute:	9.92 g, 53.1 mmol, 35 %
Habitus:	farbloser, hygroskopischer Feststoff
Schmelzpunkt:	202 °C
MS (API-ES) m/z:	151.1 [K] <sup>+</sup>
ESI HRMS m/z:	[K] <sup>+</sup> 151.088 ± 0.0015 (berechnet: 151.0871)



$^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 8.86$  (d, 2H, H-2,3,5,6,  $J = 7.0$  Hz), 8.29 (s, 1H, H-3'), 7.99 (d, 2H, H-2,3,5,6,  $J = 7.0$  Hz), 7.67 (s, 1H, H-3'), 5.41 (s, 2H, H-1'), 2.63 (s, 3H, H-1'').

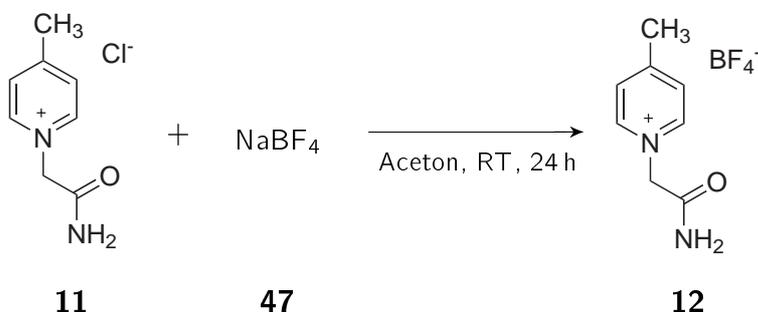
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 167.0$  (C-2'), 159.7 (C-1'), 145.7 (C-2,6), 128.3 (C-3,5), 61.3 (C-4), 22.2 (C-1'').

IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3346$  (m), 3020 (m), 2951 (m), 2897 (m), 2817 (w), 1680 (vs), 1644 (s), 1570 (m), 1517 (m), 1477 (m), 1434 (m), 1405 (m), 1317 (s), 1243 (m), 1205 (s), 1143 (w), 1035 (w), 974 (w), 860 (w), 820 (s), 805 (s), 790 (s), 706 (m), 670 (s).

Elementaranalyse: gefunden: C: 51.44 %, H: 6.16 %, N: 14.99 % (berechnet: C: 51.48 %, H: 5.94 %, N: 15.01 %).

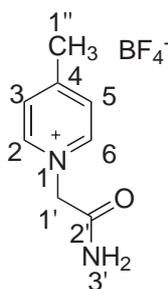
### 11.3.14 1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumtetrafluoroborat **12**

[MSK407]



4.00 g (21.4 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumchlorid **11** wurden in 50 ml Aceton gelöst und 952  $\mu\text{l}$  (2.35 g, 21.4 mmol, 1.00 eq) Natriumtetrafluoroborat **47** zugegeben. Das Gemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der entstandene farblose Feststoff **12** durch Filtration entfernt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt.

Summenformel:	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$
Molmasse:	237.99 g/mol
exakte Masse:	238.09 u ( $[\text{K}]^+$ 151.09, $[\text{A}]^-$ 87.00)
Ausbeute:	4.55 g, 19.1 mmol, 89 %
Habitus:	farbloser Feststoff
Schmelzpunkt:	118 °C
MS (API-ES) m/z:	151.1 $[\text{K}]^+$ , 87.1 $[\text{A}]^-$
ESI HRMS m/z:	$[\text{K}]^+$ 151.087 $\pm$ 0.0015 (berechnet: 151.0871)



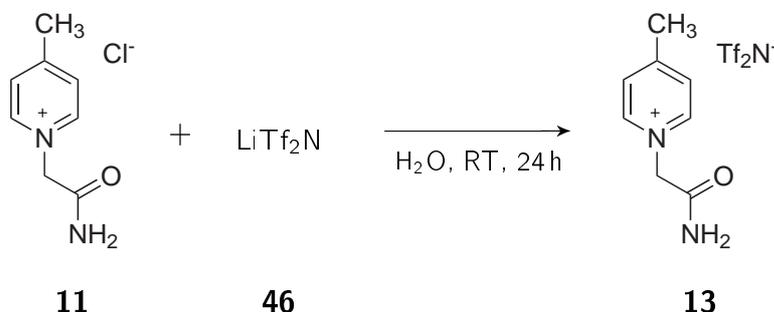
<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ/ppm = 8.81 (d, 2H, H-2,3,5,6, J = 6.9 Hz), 8.14 (s, 1H, H-3'), 7.98 (d, 2H, H-2,3,5,6, J = 6.9 Hz), 7.66 (s, 1H, H-3'), 5.38 (s, 2H, H-1'), 2.63 (s, 3H, H-1'').

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ/ppm = 166.8 (C-2'), 159.9 (C-1'), 145.8 (C-2,6), 128.2 (C-3,5), 61.2 (C-4), 21.9 (C-1'').

IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  = 3423 (m), 3379 (m), 3286 (br, m), 3188 (br, m), 3012 (w), 2959 (w), 1685 (m), 1642 (s), 1617 (m), 1576 (m), 1559 (w), 1473 (w), 1424 (w), 1419 (m), 1401 (m), 1307 (m), 1266 (m), 1241 (w), 1202 (w), 1177 (w), 1069 (s), 1019 (s), 974 (m), 860 (w), 788 (w), 765 (m), 708 (w), 667 (m).

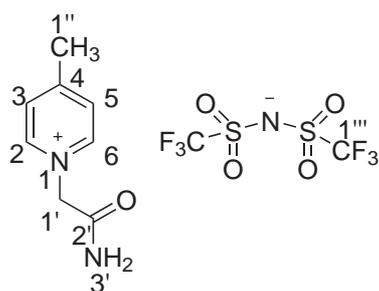
### 11.3.15 1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumbis(trifluormethansulfon)amid **13**

[MSK406]



4.00 g (21.4 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Amidoethyl)-4-methylpyridiniumchlorid **11** wurden in 50 ml Wasser gelöst und 6.15 g (21.4 mmol, 1.00 eq) Lithiumbis(trifluormethylsulfon)amid **46** zugegeben. Das Gemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene zweite Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **13** konnte als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

Summenformel:	$C_{10}H_{11}F_6N_3O_5S_2$
Molmasse:	431.33 g/mol
exakte Masse:	431 u ( $[K]^+$ 151.09, $[A]^-$ 279.92)
Ausbeute:	2.43 g, 5.63 mmol, 26 %
Habitus:	farblose Flüssigkeit
MS (API-ES) m/z:	151.1 $[K]^+$ , 279.9 $[A]^-$
ESI HRMS m/z:	$[K]^+$ 151.087 $\pm$ 0.0015 (berechnet: 151.0871)



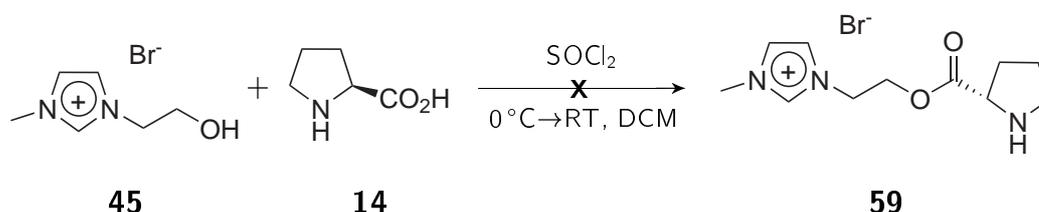
- $^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 8.77$  (d, 2H, H-2,3,5,6,  $J = 6.1$  Hz), 8.28 (s, 1H, H-3'), 7.95 (d, 2H, H-2,3,5,6,  $J = 6.1$  Hz) 7.66 (s, 1H, H-3'), 5.44 (s, 2H, H-1'), 2.56 (s, 3H, H-1'').
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 167.1$  (C-2'), 160.2 (C-1'), 145.3 (C-2,6), 128.3 (C-3,5), 123.1 (C-1''',  $J = 320$  Hz), 60.8 (C-4), 22.0 (C-1'').
- IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3339$  (br, vs), 1690 (s), 1644 (s), 1518 (m), 1477 (m), 1409 (m), 1310 (m), 1241 (w), 1204 (m), 1134 (w), 1056 (w), 1039 (w), 821 (m), 785 (m), 665 (s).

## 11.4 Anbindung von Prolin an funktionalisierte ionische Flüssigkeiten

### 11.4.1 Anbindung von Prolin an hydroxyfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten

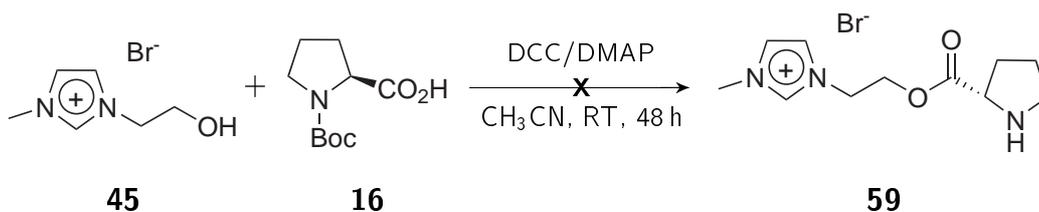
#### 11.4.1.1 Synthese von (S)-1-Methyl-3-(2-(pyrrolidin-2-carbonyloxy)ethyl)imidazoliumbromid **59**

[MSK275-279]



1.00 g (8.70 mmol, 1.00 eq) (*L*)-Prolin **14** wurden unter Argon auf 0 °C gekühlt. Es folgte Zugabe von 5 ml (8.15 g, 68.5 mmol, 8.00 eq) Thionylchlorid. Nachdem sich die Substanz gelöst hatte, wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über einen Zeitraum von 2 h gerührt. Das verbleibende Thionylchlorid wurde unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Nach Zugabe von 20 ml absolutes Dichlormethan wurde erneut auf 0 °C abgekühlt und 1.80 g (8.70 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **45** im Argon-Gegenstrom hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 21 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung dreimal mit einer kleinen Menge gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase unter reduziertem Druck vom Lösemittel befreit. Es blieb ein brauner Feststoff zurück, der mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurde. Es konnte nur nicht abreagiertes Prolin **14** detektiert werden.

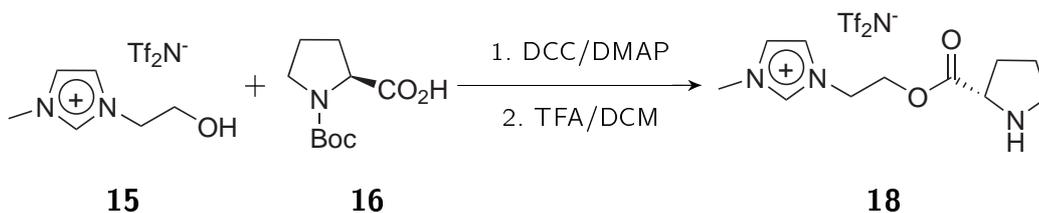
In einem weiteren Versuch zur Synthese von (S)-1-Methyl-3-(2-(pyrrolidin-2-carbonyloxy)ethyl)imidazoliumbromid **59** wurden die Peptidkupplungsreagenzien DCC und DMAP verwendet.



In einem inertisierten Schlenkkolben wurden in 20 ml Acetonitril 1.06 g (5.00 mmol, 2.50 eq) 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **45** gelöst, 2.15 g (10.0 mmol, 5.00 eq) Boc-(L)-Prolin **16**, 240 mg (2.00 mmol) DMAP **99** und 2.06 g (10.0 mmol, 5.00 eq) DCC **100** zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 48 h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Mehrfach wurde mit kleinen Portionen Acetonitril nachgewaschen und darauf folgend das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde zuerst mit Diethylether gewaschen, dann in 50 ml Dichlormethan gelöst und dreimal mit je 10 ml verdünnter Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösemittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das gelbe zähflüssige Produkt wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Lediglich Boc-(L)-Prolin **16** konnte detektiert werden. Bei der Analyse der wässrigen Phase konnte die eingesetzte ionische Flüssigkeit **45** detektiert werden. Diese stellte sich als sehr gut in Wasser löslich heraus.

#### 11.4.1.2 Synthese von (S)-1-Methyl-3-(2-(pyrrolidin-2-carboxyloxy)ethyl)-imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **18**

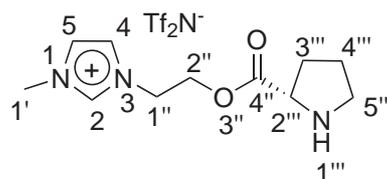
[MSK281, 282, 311, 322]



7.29 g (24.8 mmol) 1-(2-Hydroxy)ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfon)amid **15** wurden im Schlenkkolben vorgelegt und bei 60 °C im Feinvakuum 3 h ausgeheizt. Mehrfach wurde im Wechsel mit Argon gespült und evakuiert. Unter Argon wurden im Gegenstrom 60 ml absolutes Acetonitril zugegeben. 7.70 g

(35.8 mmol) Boc-(L)-Prolin **16**, 825 mg (6.75 mmol) 4-Dimethylaminopyridin **99** und 7.38 g (35.8 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid **100** wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt, über Celite filtriert und mit Acetonitril nachgespült. Hierbei fiel ein farbloser Feststoff in großen Nadeln aus, welcher durch Filtration entfernt wurde. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, wobei erneut Feststoff ausfiel. Das Rohprodukt, eine gelbe klare Flüssigkeit, wurde in Diethylether gelöst und filtriert. Nach Umfüllen der Etherphase bildeten sich zwei Phasen. Sie wurden getrennt, die Etherphase wurde verworfen. Die Produktphase wurde im Vakuum von Lösemittelresten befreit. Das erhaltene Produkt wurde in Dichlormethan gelöst und dreimal mit je 15 ml 2 M Salzsäure gewaschen. Die Dichlormethanphase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zum weiteren Entfernen von DMAP-Verunreinigungen wurde erneut in Dichlormethan gelöst und dreimal mit gesättigter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Die Dichlormethanphase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Zum Entschützen wurde das Produkt **17** in 10 ml trockenem Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 10.0 ml (15.4 g, 135 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Nach 30 min wurde das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt konnte nach dem Trocknen im Vakuum als braungelbe klare viskose Flüssigkeit erhalten werden.

Summenformel:	$C_{13}H_{18}F_6N_4O_6S_2$
Molmasse:	504.43 g/mol
exakte Masse:	504.06 u ( $[K]^+$ 224.14, $[A]^-$ 279.92)
Ausbeute:	4.99 g, 9.90 mmol, 40 %
Habitus:	braungelbe, viskose Flüssigkeit
MS (API-ES) m/z:	224.1 $[K]^+$ , 279.9 $[A]^-$
ESI HRMS m/z:	$[K]^+$ 224.140 $\pm$ 0.0015 (berechnet: 224.1399)



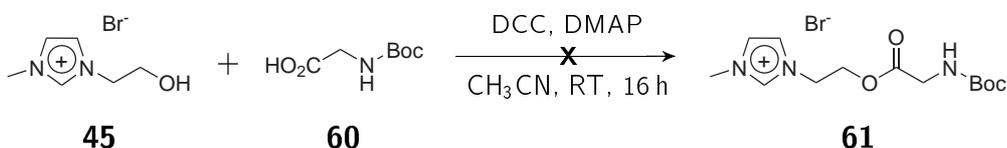
$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 9.10$  (s, 1H, H-2), 7.71 (s, 1H, H-4/5), 7.67 (s, 1H, H-4/5), 4.21 (t, 2H, H-1''/2''), 3.86 (s, 3H, H-1'), 3.72 (t, 2H, H-1''/2''), 3.15-3.30 (m, 2H, H-2'''-5'''), 2.21-2.32 (m, 1H, H-2'''-5'''), 1.85-2.04 (m, 4H, H-2'''-5'''). Das NH-Proton konnte nicht detektiert werden.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 170.8$  (C-4''), 137.3 (C-2), 123.6 (C-4/5), 123.1 (C-4/5), 59.7 (C-1''/2''), 59.2 (C-2'''-C5'''), 52.0 (C-1''/2''), 45.8 (C-2'''-C5'''), 35.9 (C-1'), 28.1 (C-2'''-C5'''), 23.3 (C-2'''-C5''').

IR (ATR):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3160$  (m), 3124 (m), 2964 (m), 1734 (m), 1672 (s), 1651 (s), 1567 (m), 1430 (m), 1405 (m), 1349 (s), 1183 (br, vs), 1132 (br, vs), 1056 (vs), 943 (m), 835 (m), 813 (s), 796 (s), 740 (s), 721 (s), 706 (s).

#### 11.4.1.3 Synthese von 1-(2-(2-(tert.-Butoxycarbonylamino)acetoxy)ethyl)-3-methylimidazoliumbromid **61**

[MSK338]

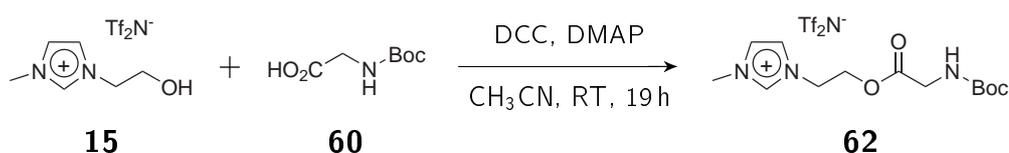


3.00 g (14.5 mmol) 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbromid **45** wurden in einem Schlenkcolben inertisiert und 20 ml absolutes Acetonitril hinzugefügt. Nachdem die Substanz aufgelöst war, wurden nacheinander 3.65 g (20.0 mmol) Boc-Glycin **60**, 481 mg (3.94 mmol) 4-Dimethylaminopyridin und 4.30 g (20.9 mmol)

*N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur hatte sich das Reaktionsgemisch gelb verfärbt und ein Feststoff war ausgefallen. Nach Filtration über Celite und Nachspülen mit Acetonitril wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es blieb ein gelb gefärbter Feststoff zurück. Das NMR-Spektrum zeigte DMAP-Reste im Rohprodukt. Das Rohprodukt wurde im Feinvakuum getrocknet, worauf sich ein zäher Schaum bildete, der später erstarrte. Dieser wurde mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es folgte Lösen in Dichlormethan (150 ml) und anschließend dreimaliges Ausschütteln mit 2 M Salzsäure (je 30 ml). Die organische Phase wurde vom unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und im Feinvakuum getrocknet. Das NMR-Spektrum zeigte eine nicht zugeordnete stark verunreinigte Substanz.

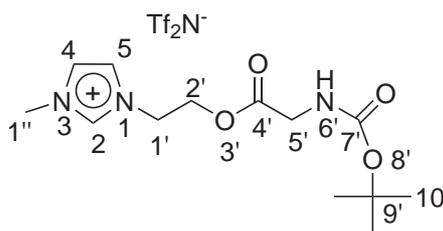
#### 11.4.1.4 Synthese von 1-(2-(2-(*tert.*-Butoxycarbonylamino)acetoxy)ethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **101**

[MSK339]



8.37 g (28.5 mmol) 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **15** wurden unter Argon in 50 ml absolutem Acetonitril gelöst und im Argongegenstrom 7.20 g (41.1 mmol) Boc-Glycin **60**, 948 mg (7.76 mmol) 4-Dimethylaminopyridin und 8.48 g (41.1 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben. Nach 19 h Rühren bei Raumtemperatur fiel ein farbloser Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert und mehrmals mit Acetonitril nachgespült. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Das bräunlich gefärbte Rohprodukt wurde dreimal mit kleinen Portionen Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. 100 ml Dichlormethan wurden zugegeben und die Lösung dreimal mit je 30 ml 2 M Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt fiel als braunes Öl an.

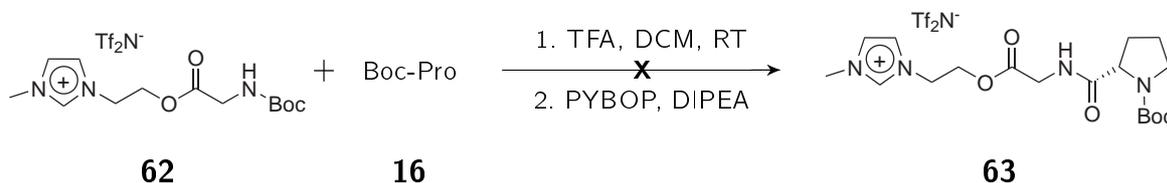
Summenformel:	$C_{15}H_{22}F_6N_4O_8S_2$
Molmasse:	564.48 g/mol
exakte Masse:	564.08 u ( $[K]^+$ 284.16, $[A]^-$ 279.92)
Ausbeute:	8.16 g, 14.5 mmol, 51 %
Habitus:	braunes Öl
MS (API-ES) m/z:	284.1 $[K]^+$ , 279.9 $[A]^-$
ESI HRMS m/z:	$[K]^+$ 284.162 $\pm$ 0.0015 (berechnet: 284.1610)



$^1H$ -NMR:	(300 MHz, DMSO- $d_6$ ): $\delta$ /ppm = 9.10 (s, 1H, H-2), 7.76 (s, 1H, H4/5), 7.71 (s, 1H, H-4/5), 4.42-4.48 (m, 2H, H-5'), 3.87 (s, 3H, H-1''), 3.62-3.71 (m, 4H, H-1', 2'), 1.38 (s, 9H, H10'). Das NH-Proton konnte nicht detektiert werden.
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR:	(75 MHz, DMSO- $d_6$ ): $\delta$ /ppm = 170.4 (C-4'), 156.3 (C-7'), 137.4 (C-2), 124.1 (C-4/5), 123.1 (C-4/5), 119.9 (q, $CF_3$ , $J = 320$ Hz), 78.8 (C-9'), 62.6 (C-5'), 48.3 (C-1'/2'), 42.1 (C-1'/2'), 36.1 (C-1''), 28.2 (C-10').
IR (ATR):	$\tilde{\nu}/cm^{-1} = 3405$ (m), 3290 (m), 3157 (m), 3121 (m), 2981 (m), 2938 (m), 1751 (s), 1698 (s), 1651 (s), 1566 (m), 1515 (m), 1452 (m), 1394 (m), 1349 (vs), 1166 (br, vs), 1133 (br, vs), 1053 (vs), 949 (m), 856 (m), 789 (s), 763 (m), 740 (s).

### 11.4.1.5 Synthese von (S)-1-(2-(2-(1-(*tert.*-Butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxamido)acetoxy)ethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **63**

[MSK340]

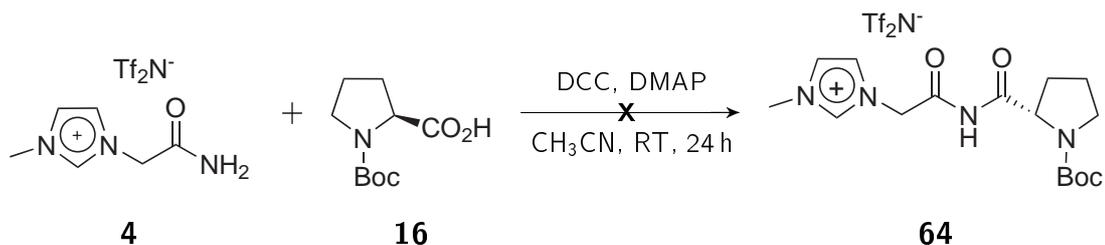


2.84 g (5.00 mmol) 1-(2-(2-(*tert.*-Butoxycarbonylamino)acetoxy)ethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **62** wurden im Vakuum getrocknet und unter Argonatmosphäre in 10 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Im Argongegenstrom wurden 10 ml Trifluoressigsäure zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit, in 40 ml absolutem Acetonitril gelöst, 1.61 g (7.50 mmol) Boc-(*L*)-Prolin **16** und 3.90 g (7.50 mmol) PYBOP zugegeben. Anschließend wurden 2.40 ml (1.94 g, 15.0 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde für 16 h auf 35 °C erwärmt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und nach dreimaligem Waschen mit je 20 ml Diethylether wurde der Rückstand in 50 ml Dichlormethan gelöst. Nach dreimaligem Waschen mit je 20 ml Wasser wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es blieb ein dunkelbrauner Feststoff zurück. NMR-spektroskopisch konnte kein Produkt nachgewiesen werden.

## 11.4.2 Versuche zur Anbindung von Prolin an amidfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten

### 11.4.2.1 Synthese von (S)-1-(2-(1-(tert.-Butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxamido)-2-oxoethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **64**

[MSK328]

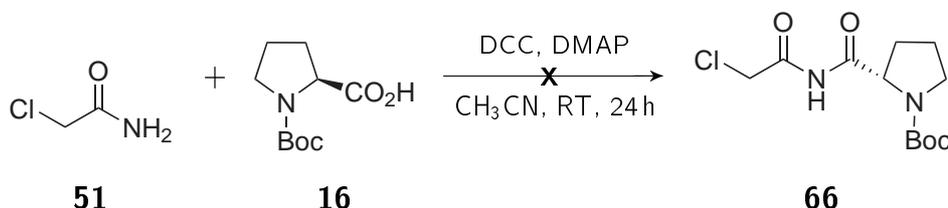


7.65 g (18.2 mmol) Synthese von 1-(2-Amino-2-oxoethyl)-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **4** wurden im Feinvakuum getrocknet. 100 ml trockenes Acetonitril wurden zugegeben. Nachdem die ionische Flüssigkeit gelöst war, wurden 7.84 g (36.4 mmol) Boc-(L)-Prolin **16**, 890 mg (7.28 mmol) 4-Dimethylaminopyridin und 7.51 g (36.4 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid im Argongegenstrom zugegeben und bei Raumtemperatur 24 h lang gerührt. Kurz nach der Zugabe von DCC fiel ein farbloser Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert. Die blassgelb gefärbte Lösung wurde erneut filtriert, um übriggebliebenen Feststoff zu entfernen. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde viermal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Der Ether wurde abdekantiert und der Feststoff im Feinvakuum getrocknet, wobei er zu einem farblosen Schaum erstarrte und beim Erhitzen auf 60 °C wieder honigartig zusammenfloss. Das Rohprodukt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigte starke Verunreinigungen durch die Kupplungsreagenzien. Der Versuch, das Produkt säulenchromatographisch zu reinigen, gelang nicht.

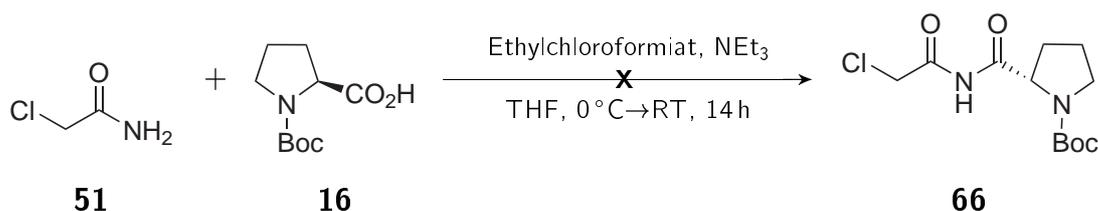
## 11.4.2.2 Synthese von

**(S)-tert.-Butyl-2-(2-chloracetylcarbamoyl)pyrrolidin-1-carboxylat **66****

[MSK331, 346-348]

**Verwendung von DCC/DMAP als Kupplungsreagenzien [MSK346]**

2.00 g (21.4 mmol) 2-Chloroacetamid **51** wurden in 50 ml absolutem Acetonitril gelöst, 6.63 g (30.8 mmol) Boc-(L)-Prolin **16**, 710 mg (5.81 mmol) 4-Dimethylaminopyridin und 6.35 g (30.8 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es verfärbte sich blassgelb und ein Feststoff fiel aus, der sich mit der Zeit braun färbte. Nach Filtration durch Celite wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde viermal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Der Ether wurde abdekantiert und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Das gewünschte Produkt konnte nicht detektiert werden.

**Verwendung von Ethylchloroformiat als Kupplungsreagenz [MSK331]**

In 20 ml absolutem THF wurden unter Argon bei 0°C 2.15 g (10.0 mmol) Boc-(L)-Prolin **16** und 3.06 ml (2.20 g, 21.8 mmol) Triethylamin vorgelegt. 1.05 ml (1.19 g, 11.0 mmol) Ethylchloroformiat **67** wurden unter Rühren langsam zugetropft und 935 mg (10.0 mmol) 2-Chloroacetamid **51** zugegeben. Das Eisbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 14 h lang gerührt. Der entstandene Feststoff wurde



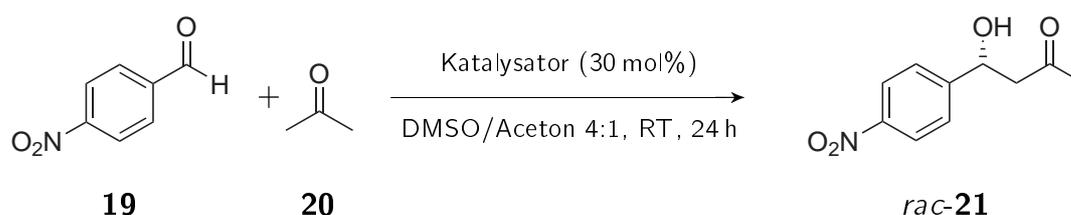




## 12 Katalyseexperimente mit IL-gebundenen Prolinderivaten

### 12.1 Direkte katalytische Aldolreaktion

#### 12.1.1 Allgemeine Vorschrift für die direkte katalytische Aldolreaktion von *p*-Nitrobenzaldehyd **19** und Aceton **20**



In 1 ml eines Gemisches von DMSO und Aceton **20** im Verhältnis 4:1 wurde der Katalysator (30 mol% bezogen auf das Substrat **19**) gelöst. Es wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt, 15.0 mg (100  $\mu$ mol) *p*-Nitrobenzaldehyd **19** zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. 1 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung wurden zugegeben und dreimal mit je 3 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die Essigesterphasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: *n*-Hexan/Essigester 3:1) gereinigt. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC bestimmt (Säule: Daicel CHIRALCEL<sup>®</sup> OJ-R, Lösemittelgemisch: *n*-Hexan/*i*-Propanol 90:10, Flow: 1 ml/min).

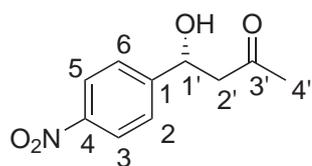
Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>

Molmasse: 209.20 g/mol

Exakte Masse: 209.07 u

API-ES: 214 u (M - H<sub>2</sub>O + Na)<sup>+</sup>

HPLC:  $\tau_R$  = 31.01 min und 36.00 min (willkürliche Zuordnung)



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 8.20$  (d, 2H, H-2,3,5,6, ( $J = 9$  Hz)),  $7.64$  (d, 2H, H-2,3,5,6, ( $J = 9$  Hz)),  $5.70$  (d, 1H, OH, ( $J = 3$  Hz)),  $5.12$ - $5.18$  (m, 1H, H-1'),  $2.75$  (d, 2H, H-2'),  $2.14$  (s, 3H, H-4').

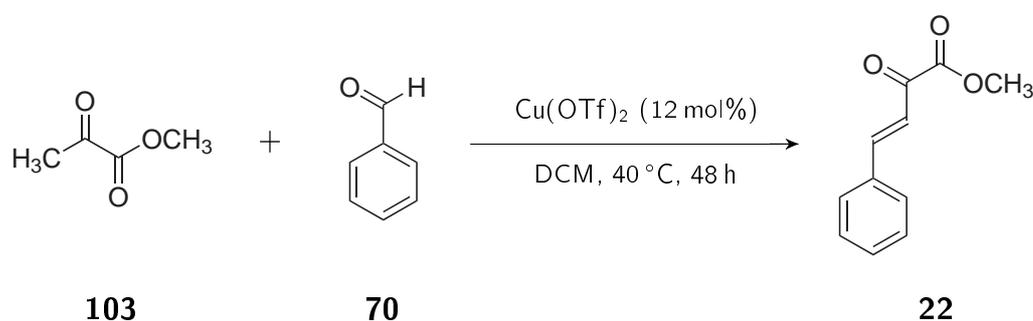
Als Katalysator für die Reaktion wurden *L*-Prolin **14** und (*S*)-1-Methyl-3-(2-(pyrrolidin-2-carboxyloxy)ethyl)imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **18** verwendet. In der Prolin-IL **18** verblieben nach der Synthese Spuren an DMAP. Um den Einfluss von DMAP auf die Reaktion zu testen, wurden Katalyseexperimente ohne Prolin **14**, mit reinem DMAP in katalytischer Menge (30 %) und mit *L*-Prolin **14** als Katalysator unter Zusatz von DMAP (1 eq bezogen auf den Katalysator) durchgeführt. Die Blindprobe ohne Zusatz eines Katalysators ergab keinen Umsatz.

## 12.2 Hetero-Diels-Alder Reaktion

Als Substrate für das Testsystem der Hetero-Diels-Alder-Reaktion kamen 3-Methylbutyraldehyd **103** und (*E*)-4-Phenylbutan-2-on-3-ensäuremethylester **22** zum Einsatz. Die erste Komponente ist kommerziell erhältlich. Letztere wurde synthetisiert.

### 12.2.1 Synthese von (*E*)-4-Phenylbutan-2-on-3-ensäuremethylester **22**

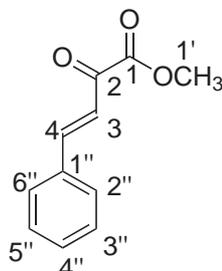
[MSK-379]



In 50 ml absolutem Dichlormethan wurden 4.16 ml (4.70 g, 46.1 mmol, 1 eq) Methylpyruvat **103** und 5.59 ml (5.87 g, 55.3 mmol, 1.2 eq) Benzaldehyd **70** gelöst. Es folgte Zugabe von 2.00 g (5.53 mmol, 12 mol%) Kupfer(II)-trifluormethansulfonat und das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von 48 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch durch Aluminiumoxid filtriert und mit Dichlormethan nachgespült. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Es blieb ein braunes Öl zurück. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Laufmittel Cyclohexan:Essigester 10:1). Das Produkt **22** wurde als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$   
Molmasse: 190.20 g/mol  
Ausbeute: 1.69 g (8.89 mmol, 19 %)  
Habitus: gelber Feststoff  
Exakte Masse: 190.06 u

API-ES:	212.9 u (M + Na) <sup>+</sup>
Schmelzpunkt:	68 °C (Lit.: 70-71 °C) [139, 140]
R <sub>f</sub> :	0.24
GC-MS:	τ <sub>R</sub> = 10.56 min, (m/z = 190 u)



<sup>1</sup> H-NMR:	(300 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ/ppm = 7.86-7.90 (m, 2H, H-2'', 6''), 7.89 (d, 1H, H-3, 4 ( <sup>1</sup> J = 16 Hz)), 7.50-7.58 (m, 3H, H-3'', 4'', 5''), 7.39 (d, 1H, H-3,4 ( <sup>1</sup> J = 16 Hz)), 3.92 (s, 3H, H-1').
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR:	(75 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ/ppm = 184.3 (C-2), 163.3 (C-1), 148.6 (C-4), 134.4 (C-1''), 132.3 (C2''-C6''), 129.7 (C2''-C6''), 129.6 (C2''-C6''), 122.0 (C-3), 53.4 (C-1').
IR (ATR):	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3336 (br, m), 3167 (br, m), 3063 (m), 3030 (m), 2955 (m), 2849 (w), 1726 (s), 1689 (s), 1605 (s), 1595 (m), 1495 (m), 1452 (m), 1437 (m), 1303 (m), 1263 (s), 1205 (m), 1179 (m), 1085 (s), 1075 (s), 995 (m), 971 (m), 954 (m), 921 (m), 896 (m), 875 (m), 830 (m), 806 (m), 797 (m), 748 (s), 697 (s).

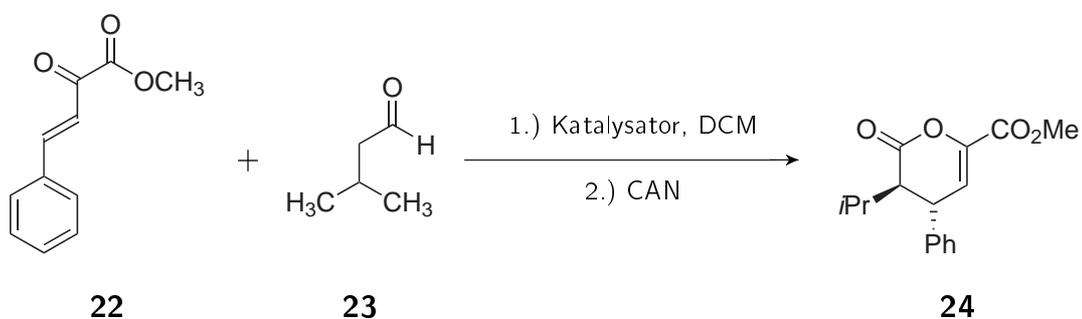


men *L*-Prolinol **41** und die ionische Flüssigkeit **18** mit angebindenem Prolin zum Einsatz. Die Katalysatormenge betrug bei allen Experimenten 20 mol%, bezogen auf die Substratmenge (Tabelle 12.3).

**Tabelle 12.3:** Ergebnisse der Versuche zur katalytischen Hetero-Diels-Alder-Reaktion von 3-Methylbutyraldehyd **23** und (*E*)-4-Phenylbutan-2-on-3-ensäuremethylester **22**.

Katalysator	ee [%]
Pyrrolidin <b>105</b>	rac
<i>L</i> -Prolinol <b>41</b>	56
Prolin-IL <b>18</b>	–

### 12.2.3 Allgemeine Vorschrift für die Experimente zur Hetero-Diels-Alder-Reaktion von 3-Methylbutyraldehyd **23** und (*E*)-2-Oxo-4-phenyl-but-3-ensäuremethylester **22** mit anschließender Oxidation durch CAN



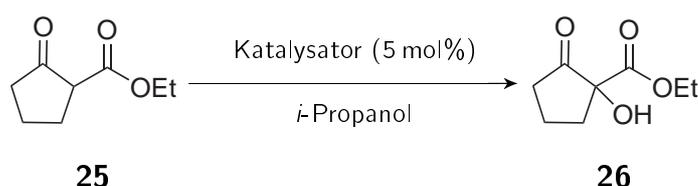
In 500  $\mu\text{l}$  absolutem Dichlormethan wurden 27.1  $\mu\text{L}$  (21.5 mg, 250  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) 3-Methylbutyraldehyd **23** und 47.6 mg (250  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) (*E*)-4-Phenylbutan-2-on-3-ensäuremethylester **22** gelöst. Es folgte Zugabe von 20 mol% des jeweiligen Katalysators und 50 mg Kieselgel. Das Reaktionsgemisch wurde über einen Zeitraum von 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde es über Kieselgel filtriert und zuerst mit 1 ml Dichlormethan und danach mit 1 ml eines Gemisches aus 15 % Diethylether und Dichlormethan nachgespült. Die Lösung wurde mit 137.1 mg

(250  $\mu\text{mol}$ ) CAN versetzt und es folgte Rühren über einen Zeitraum von einer Stunde bei Raumtemperatur. Das Gemisch wurde über Kieselgel filtriert und mit 1 ml Dichlormethan nachgespült. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Isopropanol aufgenommen. Das Produkt wurde mittels HPLC analysiert. In der Reaktion wurden Pyrrolidin **105** und die mit einer Prolin-Einheit funktionalisierte IL **18** eingesetzt. Es konnte in beiden Fällen kein Produkt detektiert werden.



## 13 Versuche zu Cer-vermittelten Oxidationsreaktionen

### 13.1 Allgemeine Vorschrift für die Versuche zur Cer-katalysierten Oxidation von Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25**



381  $\mu$ l (400 mg, 2.56 mmol) Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25** und 5 mol% des jeweiligen Katalysators wurden in 10 ml wasserfreiem Isopropanol gelöst. Es wurde 16 h lang unter Durchleiten eines Stromes synthetischer Luft bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Diethylether gelöst. Es wurde eine Probe für die GC-MS-Analytik entnommen.

Summenformel: Edukt **25**: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Produkt **26**: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>

Molmasse: Edukt **25**: 156.18 g/mol, Produkt **26**: 172.18 g/mol

Exakte Masse: Edukt **25**: 156.08 g/mol, Produkt **26**: 172.07 g/mol

GC-MS:  $\tau_R = 6.31$  min (Edukt **25**) ( $m/z = 156$  M<sup>+</sup>), 6.57 min (Produkt **26**) ( $m/z = 172$  M<sup>+</sup>).

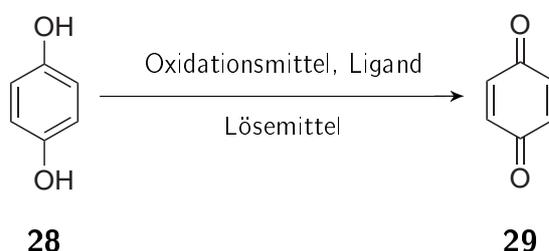
Die Reaktion wurde mit CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O als Katalysator unter Luft und unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Ein weiteres Experiment fand mit AlCl<sub>3</sub> als Katalysator unter Luft statt (Tabelle 13.1).

**Tabelle 13.1:** Ergebnisse der Versuche zur katalytischen Oxidation von Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25**.

Katalysator	Luft	Umsatz [%]
CeCl <sub>3</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	✓	99 %
CeCl <sub>3</sub> ·7 H <sub>2</sub> O	–	–
AlCl <sub>3</sub>	✓	–

## 13.2 Allgemeine Vorschrift der Versuche zur Cer-vermittelten Oxidation von Hydrochinon **28** zu Benzochinon **29**

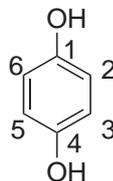
In 4 ml eines Gemisches aus Wasser und Acetonitril im Verhältnis 1:3, respektive Isopropanol ohne Zugabe von Wasser, wurden 110 mg (1.00 mmol, 1 eq) *p*-Hydrochinon **28** gelöst, das Oxidationsmittel sowie in einigen der Versuche 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** als Ligand zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich gelb und blieb klar. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 20 ml Wasser gegossen. In einigen der Reaktionen wurde über die gesamte Reaktionszeit ein kontinuierlicher Strom synthetischer Luft durch das Reaktionsgemisch geleitet. Dreimal wurde mit Diethylether extrahiert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Ein gelber Feststoff blieb zurück. Dieser wurde in DMSO-d<sub>6</sub> gelöst und mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte mittels Integration der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.



Hydrochinon **28** (Edukt)

Summenformel:  $C_6H_6O_2$

Molmasse: 110.11 g/mol

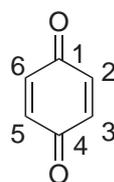


$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 8.61$  (s, 2H, OH),  
 $6.56$  (s, 4H, H-2,3,5,6).

Benzochinon **29** (Produkt)

Summenformel:  $C_6H_4O_2$

Molmasse: 108.09



$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm} = 6.88$  (s, 4H, H-2,3,5,6).

In Tabelle 13.2 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengefasst.

**Tabelle 13.2:** Ergebnisse der Versuche zur Oxidation von Hydrochinon **28**.

t	Ox.-Mittel	eq. Ox.-Mittel	eq Ligand	Solv.	Synth. Luft	Ums. [%]
5 min	CAN	2	–	CH <sub>3</sub> CN	–	100
5 min	CAN	0.1	–	CH <sub>3</sub> CN	–	9
5 min	CAN	0.1	0.1	CH <sub>3</sub> CN	–	7
8 h	CAN	0.1	0.1	CH <sub>3</sub> CN	–	7
8 h	CAN	0.1	0.1	CH <sub>3</sub> CN	✓	4
8 h	CAN	0.1	0.4	CH <sub>3</sub> CN	✓	5
6 h	CeCl <sub>3</sub>	0.1	0.4	CH <sub>3</sub> CN	✓	–
8 h	CeCl <sub>3</sub>	0.1	0.4	<i>i</i> -PrOH	✓	–

## 14 DFT-Berechnungen zur Komplexierung von Cer(III) durch $\beta$ -Diketone

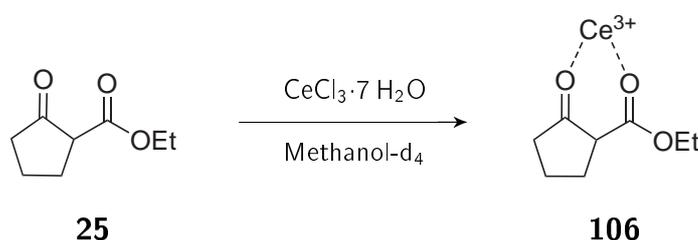
Alle DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian03 auf den Großrechnern des Regionalen Rechenzentrums Köln durchgeführt [141]. Zur Voroptimierung der jeweiligen Molekülgeometrie wurde eine Kraftfeldrechnung mit dem Kraftfeld MM2 durchgeführt. Bei der anschließenden DFT-Berechnung wurde die Methode B3LYP [142, 143] verwendet und beginnend mit dem STO-3G-Basissatz über den 6-31G\*, bis zum größten verwendeten Basissatz 6-311++G\*\* [144] jeweils Geometrieoptimierungen durchgeführt. Hierbei wurde jeweils die mit dem kleineren Basissatz optimierte Geometrie als Startgeometrie für die Berechnung mit dem größeren Basissatz gewählt. Die Konvergenzkriterien wurden in allen Fällen erfüllt. Die anschließenden Frequenzrechnungen bestätigten das Vorliegen eines Minimums. Bei den Berechnungen, bei denen die Komplexierung von Cer(III)-Kationen durch  $\beta$ -Diketone untersucht wurde, wurde anstelle des Cers ein Calcium(II)-Kation eingesetzt.



## 15 Spektroskopische Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von $\beta$ -Diketonen an Cer(III)

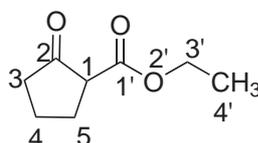
### 15.1 NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexbildung von Cer(III) durch $\beta$ -Diketone.

#### 15.1.1 Experimente zur Koordination von Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester 25 an Cer(III)



Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>

Molmasse: 156.18 g/mol



<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>):  $\delta$ /ppm = 4.14-4.15 (m, 2H, H-3'), 3.19-3.25 (m, 1H, H-1), 1.90-2.29 (m, 6H, H-2-5), 1.26 (t, 3H, H-4' (J = 6.7 Hz)).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (125 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>):  $\delta$ /ppm = 214.8 (C-1'), 171.6 (C-2), 62.4 (C-3'), 56.2 (C-1), 38.9, 28.7, 22.0 (C-3-5), 14.9 (C-4').

<sup>17</sup>O-NMR: (68 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>):  $\delta$ /ppm = 541.64 (O-1'), 354.15 (O-2).

#### 15.1.1.1 $^{17}\text{O}$ -NMR-Experimente

In 600  $\mu\text{l}$  Methanol- $d_4$  wurden 50.0  $\mu\text{l}$  (52.5 mg, 336  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25** gelöst. Ein Sauerstoffspektrum wurde aufgenommen. Nach Zugabe von 125 mg (336  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq)  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und Durchmischen der Probe wurde ein weiteres Spektrum aufgenommen.

#### 15.1.1.2 $^{13}\text{C}$ -NMR-Titration

In 600  $\mu\text{l}$  Methanol- $d_4$  wurden 50.0  $\mu\text{l}$  (52.5 mg, 336  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25** gelöst. Ein Kohlenstoffspektrum wurde aufgenommen. Zuerst wurden 12.5 mg (33.6  $\mu\text{mol}$ , 0.1 eq)  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  zugegeben, dann wurde auf eine Gesamtmenge von 41.7 mg (112  $\mu\text{mol}$ , 0.33 eq) erhöht und zuletzt auf eine Menge von 125 mg (336  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq). Nach jeder Erhöhung der Menge an  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  wurde ein Spektrum aufgenommen.

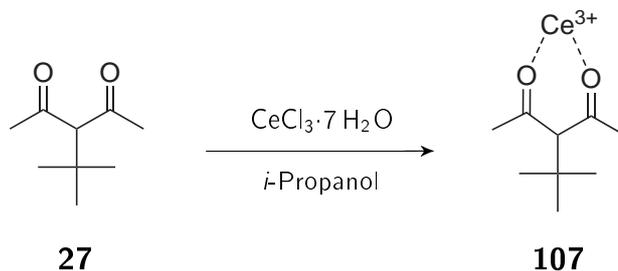
#### 15.1.1.3 Zeitabhängige $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente

In 600  $\mu\text{l}$  Methanol- $d_4$  wurden 50.0  $\mu\text{l}$  (52.5 mg, 336  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25** gelöst. Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde aufgenommen. Es folgte Zugabe von 125 mg (336  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq)  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Das erste Kohlenstoffspektrum wurde direkt nach der Zugabe, ein weiteres nach 14 h Wartezeit und ein weiteres nach 4 d aufgenommen.

#### 15.1.1.4 VT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente

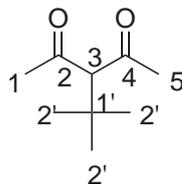
In 600  $\mu\text{l}$  Methanol- $d_4$  wurden 50.0  $\mu\text{l}$  (52.5 mg, 336  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25** gelöst. Danach wurden 125 mg (336  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq)  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Nacheinander wurden bei verschiedenen Temperaturen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Gemisches aufgenommen. Ausgehend von 298 K wurde die Probe zunächst auf 263 K gekühlt. Die weiteren Schritte wurden in Stufen von je 10 K bis auf 233 K vorgenommen.

### 15.1.2 Experimente zur Koordination von 3-tert.-Butylpentan-2,4-dion **27** an Ce(III)



Summenformel:  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$

Molmasse: 156.22 g/mol



$^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta/\text{ppm} = 3.92$  (s, 1H, H-3),  
2.22 (s, 6H, H-1/5), 1.06 (s, 9H, H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta/\text{ppm} = 206.4$  (C-2,4), 75.8  
(C-3), 36.1 (C-1'), 33.2 (C-1,5), 28.8 (C-2'-4').

#### 15.1.2.1 $^{13}\text{C-NMR}$ -Experimente

In 700  $\mu\text{l}$  Methanol- $d_4$  wurden 83.0 mg (531  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) 3-tert.-Butylpentan-2,4-dion **27** gelöst. Ein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurde aufgenommen. Nach Zugabe von 199 mg (533  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq)  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und gutem Durchmischen wurde ein weiteres Spektrum aufgenommen.

#### 15.1.2.2 Zeitabhängige $^{13}\text{C-NMR}$ -Experimente

In 600  $\mu\text{l}$  Methanol- $d_4$  wurden 50.0 mg (320  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq) 3-tert.-Butylpentan-2,4-dion **27** gelöst. 119 mg (320  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq)  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  wurden hinzugefügt und

gut durchmischt.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden vor der Zugabe des Cersalzes, direkt nach der Zugabe, 14 h danach und nach 4 d aufgenommen.

## 15.2 UV-spektroskopische Untersuchungen zur Koordination von $\beta$ -Diketonen an Cer(III)

### 15.2.1 Experimente zur Koordination von Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25** an Cer(III)

In einem 100 ml Maßkolben wurden 50.1 mg ( $135\ \mu\text{mol}$ )  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\ \text{H}_2\text{O}$  in Isopropanol gelöst. Die so erhaltene Stammlösung hatte eine Konzentration von  $1.345 \cdot 10^{-3}\ \text{mol/l}$ . Eine weitere Lösung mit der gleichen Konzentration wurde durch Lösen von 21.0 mg ( $135\ \mu\text{mol}$ ) Cyclopentan-2-oncarbonsäureethylester **25** in 100 ml Isopropanol hergestellt. Für die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten der einzelnen Substanzen wurden UV-Spektren in verschiedenen Verdünnungen der Stammlösung aufgenommen. Hierzu wurden die Lösungen jeweils in eine Quarzglasküvette von 1 cm Dicke eingefüllt und auf 2.5 ml aufgefüllt. Die Verdünnung der Stammlösung erfolgte in Schritten von 10 % bis zu einer Konzentration von 10 % der Ausgangskonzentration. Bei jeder der Konzentrationen erfolgte eine Aufnahme eines UV-Spektrums. Für die Messungen der Spektren des Komplexes wurden Mischungen der beiden zuvor angesetzten Lösungen in verschiedenen Verhältnissen hergestellt. Auch hier wurde in 10 %-Schritten variiert, sodass die Summe der Konzentrationen der beiden Komponenten jeweils die gleiche Gesamtkonzentration ergab. Für jedes der so erhaltenen Gemische wurde ein UV-Spektrum aufgenommen.

### 15.2.2 Experimente zur Koordination von 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** an Cer(III)

In einem 100 ml Maßkolben wurden 21.0 mg (135  $\mu$ mol) 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** in Isopropanol gelöst. Wie oben beschrieben wurden zuerst Einzelspektren der Lösungen der Verdünnungsreihe aufgenommen. Hieraus wurde der Extinktionskoeffizient bestimmt. Im Folgenden wurden ebenfalls Mischungen der Lösung von 3-*tert.*-Butylpentan-2,4-dion **27** und  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in verschiedenen Verhältnissen angesetzt (s.o.) und jeweils Spektren aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mittels eines *Job*-Plots.



**Teil IV**

**Anhang**



## 16 Abkürzungen

Ac:	Acetyl
[A] <sup>-</sup> :	Anion
BASIL <sup>®</sup> :	Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids; Prozess der BASF AG
Boc:	<i>tert.</i> -Butyloxycarbonyl
CAN:	Ammoniumhexanitratocerat(IV)
COSY:	correlated spectroscopy
d:	Dublett
DCC:	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM:	Dichlormethan
DFT:	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA:	Diisopropylethylamin
DMAP:	Dimethylaminopyridin
DMSO:	Dimethylsulfoxid
EA:	Elementaranalyse
ee:	Enantiomerenüberschuss
eq:	Äquivalente
ESI:	Electrospray-Ionisation
GC:	Gaschromatographie
GC-MS:	Gaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie
Gly:	Glycin
h:	Stunden
hfpd:	1,1,1,5,5,5-Hexafluorpentan-2,4-dion
HMBC:	heteronuclear multiple bond correlation
HMQC:	heteronuclear multiple quantum coherence
HRMS:	high resolution mass spectrometry (Massenfeinbestimmung)
IL:	ionic liquid (ionische Flüssigkeit)
<i>i</i> -Pr:	Isopropyl
IR:	infraroter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
K:	Kelvin
[K] <sup>+</sup> :	Kation
KO <sup>t</sup> Bu:	Kalium- <i>tert.</i> -butanolat

Leu:	Leucin
LM:	Lösemittel
m:	Multipllett
MeOH:	Methanol
MS:	Massenspektrometrie
NHPI:	<i>N</i> -Hydroxyphtalimid
NMR:	nuclear magnetic resonance (kernmagnetische Resonanz)
Phe:	Phenylalanin
ppm:	parts per million
Pro:	Prolin
PYBOP <sup>®</sup> :	Benzotriazol-1-yl-oxy-trispyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat
q:	Quartett
rac:	racemisch
$R_f$ :	Retentionsfaktor
RTIL:	room temperature ionic liquid (Raumtemperatur-ionische Flüssigkeit)
RT:	Raumtemperatur
s:	Singulett
SILP:	Supported Ionic Liquid Phase Catalysis
Smp:	Schmelzpunkt
t:	Tripllett, Zeit
T:	Temperatur
$\tau_R$ :	Retentionszeit
TEMPO:	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
THF:	Tetrahydrofuran
Tyr:	Tyrosin
UV:	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
VIS:	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums (visible)

## Literaturverzeichnis

- [1] Z. Dega-Szafran, G. Schroeder, M. Szafran, A. Szwajca, B. Leska, M. Lewandowska, „Experimental and quantum chemical evidences for C-H...N hydrogen bonds involving quaternary pyridinium salts and pyridinium ylides“, *J. Mol. Struct.* **2000**, *555*, 31–42.
- [2] K. Juhl, K. A. Jørgensen, „The First Organocatalytic Enantioselective Inverse-Electron-Demand Hetero-Diels-Alder Reaction“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1498–1501, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1536-1539.
- [3] J. Christoffers, T. Werner, „Cerium-catalyzed  $\alpha$ -Oxidation of  $\beta$ -Dicarbonyl Compounds with Molecular Oxygen“, *Synlett* **2002**, 119–121.
- [4] G. S. Omenn, „Grand Challenges and Great Opportunities in Science, Technology, and Public Policy“, *Science* **2006**, *314*, 1696–1704.
- [5] D. J. Cole-Hamilton, „Homogeneous Catalysis—New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling“, *Science* **2003**, *299*, 1702–1706.
- [6] R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [7] M. Poliakoff, P. Anastas, „A principled stance“, *Nature* **2001**, *413*, 257.
- [8] A. Chauvel, A. Delmon, W. F. Hölderich, „New catalytic processes developed in Europe during the 1980's“, *Appl. Catal. A: General* **1994**, *115*, 173–217.
- [9] W. F. Hölderich, „Environmentally benign manufacturing of fine and intermediate chemicals“, *Catal. Today* **2000**, *62*, 115–130.
- [10] P. Wasserscheid, W. Keim, „Ionische Flüssigkeiten - neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3773–3789, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-3945.
- [11] P. Wasserscheid, „Innovative Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse - Ioni-sche Flüssigkeiten“, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 52–63.

- [12] P. Walden, „Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts.“, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, *8*, 405–422.
- [13] 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.
- [14] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguene, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, „Why are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies“, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427–13434.
- [15] I. Krossing, I. Raabe, „Nichtkoordinierende Anionen - Traum oder Wirklichkeit? Eine Übersicht zu möglichen Kandidaten“, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [16] T. Welton, „Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis“, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- [17] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, „Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation“, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1475–1517.
- [18] C. Reichardt, „Polarity of ionic liquids empirically determined by means of solvatochromic pyridinium *N*-phenolate betaine dye“, *Green Chem.* **2005**, *7*, 339–351.
- [19] P. A. Z. Suarez, V. M. Selbach, J. E. L. Dullius, S. Einloft, C. M. S. Piatnicki, D. S. Azambuja, R. F. de Souza, J. Dupont, „Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts“, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2533–2535.
- [20] B. W. Metcalf, J. P. Burkhart, K. Jund, „Cleavage of *tert*-Butyldimethylsilyl Ethers by Tetrafluoroborate Salts“, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 35–36.

- [21] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, „Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate“, *Green Chem.* **2003**, *5*, 361–363.
- [22] S. Chowdhury, R. S. Mohan, J. L. Scott, „Reactivity of ionic liquids“, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363–2389.
- [23] K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, J. L. Scott, „Thermal Degradation of Ionic Liquids at Elevated Temperatures“, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 145–147.
- [24] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, „Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate“, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7315–7320.
- [25] P. J. Dyson, G. Laurenczy, 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.
- [26] 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.
- [27] P. J. Dyson, „Biphasic Chemistry Utilising Ionic Liquids“, *Chimia* **2005**, *59*, 66–71.
- [28] M. Freemantle, „Designer solvents - Ionic liquids may boost clean technology development“, *Chem. Eng. News* **1998**, *76*, 32–37.
- [29] J. J. H. Davis, „Task-Specific Ionic Liquids“, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072–1077.
- [30] S. Lee, „Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications“, *Chem. Commun* **2006**, 1049–1063.
- [31] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

- [32] K.-M. Lee, Y.-T. Lee, I. J. B. Lin, „Supramolecular liquid crystals of amide functionalized imidazolium salts“, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1079–1084.
- [33] R. Sheldon, „Catalytic Reactions in ionic liquids“, *Chem. Commun.* **2001**, 2399–2407.
- [34] J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, „Room Temperature Molten Salts: Neoteric ‚Green‘ Solvents for Chemical Reactions and Processes“, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 337–344.
- [35] T. Schäfer, C. M. Rodrigues, C. A. M. Afonso, J. G. Crespo, „Selective recovery of solutes from ionic liquids by pervaporation - a novel approach for purification and green processing“, *Chem. Commun.* **2001**, 1622–1623.
- [36] V. I. Parvulescu, C. Hardacre, „Catalysis in Ionic Liquids“, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665.
- [37] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, „Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis“, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692.
- [38] R. Giernoth, M. S. Krumm, „Enantioselective Hydrogenation of Trimethylindolenine in Ionic Liquids“, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 989–992.
- [39] S. G. Kazarian, B. J. Briscoe, T. Welton, „Combining ionic liquids and supercritical fluids: *in situ* ATR-IR study of CO<sub>2</sub> dissolved in two ionic liquids at high pressures“, *Chem. Commun.* **2000**, 2047–2048.
- [40] S. Park, R. J. Kazlauskas, „Biocatalysis in ionic liquids – advantages beyond green technology“, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2003**, *14*, 432–437.
- [41] P. J. Dyson, „Biphasic Chemistry“, *Chimia* **2005**, *59*, 66–71.
- [42] A. P. Abbott, K. J. McKenzie, „Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4265–4279.
- [43] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, G. Wu, „Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review“, *Green Chem.* **2006**, *8*, 325–327.

- [44] C. Graenacher, „Cellulose solution“, *US Pat.* **1934**, 1943176.
- [45] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, „Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant“, *Chem. Commun* **2001**, 2244–2245.
- [46] M. Maase, K. Massonne, „Biphasic acid scavenging utilizing ionic liquids: The first commercial process with ionic liquids“, *ACS Symposium Series* **2005**, *902*, 126–132.
- [47] Air Products, „A new system for delivering ion implantation gases“, <http://www.airproducts.com/markets/Electronics/Newsletter/SolutionsUpdate2.htm>, **2007**.
- [48] R. A. Sheldon, „Atom efficiency and catalysis in organic synthesis“, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1233–1246.
- [49] M. M. Kirchhoff, „Promoting Green Engineering through Green Chemistry“, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 5349–5353.
- [50] D. M. Fox, W. H. Awad, G. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. D. Long, P. C. Trulove, „Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts“, *Green Chem.* **2003**, *5*, 724–727.
- [51] M. J. Earle, K. R. Seddon, „Ionic Liquids. Green Solvents for the future.“, *Pure Appl. Chemistry* **2000**, *72*, 1391–1398.
- [52] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, „Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry“, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686–694.
- [53] M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, „Green Chemistry: Science and Politics of Change“, *Science* **2002**, *297*, 807–810.
- [54] I. T. Horvath, P. T. Anastas, „Introduction: Green Chemistry“, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2167–2168.
- [55] I. T. Horvath, P. T. Anastas, „Innovations and Green Chemistry“, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2169–2173.

- [56] K. M. Docherty, C. F. Kulpa, „Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids“, *Green Chem.* **2005**, *7*, 185–189.
- [57] S. Stolte, J. Arning, U. Bottin-Weber, M. Matzke, F. Stock, K. Thiele, M. Uerdingen, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, „Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids“, *Green Chem.* **2006**, *8*, 621–629.
- [58] N. Gathergood, M. T. Garcia, P. J. Scammels, „Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation“, *Green Chem.* **2004**, *6*, 166–175.
- [59] M. T. Garcia, N. Gathergood, P. J. Scammels, „Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology“, *Green Chem.* **2005**, *7*, 9–14.
- [60] N. Gathergood, P. J. Scammels, M. T. Garcia, „Biodegradable ionic liquids Part III. The first readily biodegradable ionic liquids“, *Green Chem.* **2006**, *8*, 156–160.
- [61] J. Durand, E. Teuma, M. Gomez, „Ionic Liquids as a medium for enantioselective catalysis“, *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 152–177.
- [62] P. Wasserscheid, A. Bösmann, C. Bolm, „Synthesis and properties of ionic liquids derived from the 'chiral pool'“, *Chem. Commun.* **2002**, 200–201.
- [63] S. T. Handy, „Greener Solvents: Room Temperature Ionic Liquids from Biorenewable Sources“, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2938–2944.
- [64] S. T. Handy, M. Okello, G. Dickenson, „Solvents from Biorenewable Sources: Ionic Liquids Based on Fructose“, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2513–2515.
- [65] W. Bao, Z. Wang, Y. Li, „Synthesis of Chiral Ionic Liquids from Natural Amino Acids“, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 591–593.
- [66] G.-H. Tao, L. He, N. Sun, Y. Kuo, „New generation ionic liquids: cations derived from amino acids“, *Chem. Commun.* **2005**, 3562–3564.
- [67] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, „Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids“, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2398–2399.

- [68] A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, „Propene and 1-Octene Hydroformylation with Silica-Supported, Ionic Liquid-Phase (SILP) Rh-Phosphine Catalysts in Continuous Fixed-Bed Mode“, *Cat. Letters* **2003**, *90*, 149–153.
- [69] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, „Supported Ionic Liquid Catalysis - A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis“, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932–12933.
- [70] N. Audic, H. Clavier, M. Mauduit, J.-C. Guillemin, „An Ionic Liquid-Supported Ruthenium Carbene Complex: A Robust and Recyclable Catalyst for Ring-Closing Olefin Metathesis in ionic Liquids“, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9248–9249.
- [71] W. Miao, T.-H. Chan, „Ionic-Liquid-Supported Peptide Synthesis Demonstrated by the Synthesis of Leu5-enkephalin“, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3251–3255.
- [72] W. Miao, T. H. Chan, „Ionic-liquid-supported organocatalyst: Efficient and recyclable ionic-liquid-anchored proline for asymmetric aldol reaction“, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1711–1718.
- [73] J. Seayad, B. List, „Asymmetric Organocatalysis“, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719–724.
- [74] B. List, R. A. Lerner, C. F. B. III, „Proline-Catalyzed Direct Asymmetric Aldol Reactions“, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395–2396.
- [75] B. List, „Proline-catalyzed asymmetric reactions“, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5573–5590.
- [76] D. O. Bankmann, „Untersuchungen zur Reaktivität imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten“, *Dissertation, Universität zu Köln* **2003**.
- [77] Y. Peng, Y. Cai, G. Song, J. Chen, „Ionic Liquid-Grafted Mn(III)-Schiff Base Complex: A Highly Efficient and Recyclable Catalyst for the Epoxidation of Chalcones“, *Synlett* **2005**, 2147–2150.

- [78] G. Song, Y. Cai, Y. Peng, „Amino-Functionalized Ionic Liquid as A Nucleophilic Scavenger in Solution Phase Combinatorial Synthesis“, *J. Comb. Chem.* **2005**, 7, 561–566.
- [79] P. Wasserscheid, R. van Hal, A. Bösmann, „1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate - an even 'greener' ionic liquid“, *Green. Chem.* **2002**, 4, 400–404.
- [80] D. F. DeTar, R. Silverstein, „Reactions of Carbodiimides. I. The Mechanisms of the Reactions of Acetic Acid with Dicyclohexylcarbodiimide“, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1013–1019.
- [81] D. F. DeTar, R. Silverstein, „Reactions of Carbodiimides. II. The Reactions of Dicyclohexylcarbodiimide with Carboxylic Acids in the Presence of Amines and Phenols“, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1020–1023.
- [82] D. F. DeTar, R. Silverstein, J. F. F. Rogers, „Reactions of Carbodiimides. III. The Reactions of Carbodiimides with Peptide Acids“, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1024–1030.
- [83] B. Neises, W. Steglich, „Esterification of Carboxylic Acids with Dicyclohexylcarbodiimide/4-Dimethylaminopyridine: *tert*-Butyl Ethyl Fumarate“, *Org. Synth.* **1985**, 63, 180.
- [84] J. R. Vaughan, J. R. L. Osato, „Preparation of Peptides Using Mixed Carboxylic Acid Anhydrides“, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5553–5555.
- [85] J. J. R. Vaughan, „Preliminary Investigations on the Preparation of Optically Active Peptides Using Mixed Carbonic-Carboxylic Acid Anhydrides“, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6137–6139.
- [86] J. J. R. Vaughan, R. L. Osato, „The Preparation of Peptides Using Mixed Carbonic-Carboxylic Acid Anhydrides“, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 676–678.
- [87] J. J. R. Vaughan, J. A. Eichler, „The Preparation of Optically-active Peptides Using Mixed Carbonic-Carboxylic Acid Anhydrides“, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 5556–5560.

- [88] J. J. R. Vaughan, J. A. Eichler, „Synthesis of Model, High Molecular Weight Peptides by the Mixed Carbonic-Carboxylic Acid Anhydride Procedure“, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2474–2476.
- [89] A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis: From Biomimetic Concepts to Applications in Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [90] T.-L. Ho, „Ceric Ion Oxidation in Organic Chemistry“, *Synthesis* **1973**, 347–354.
- [91] V. Nair, S. B. Panicker, L. G. Nair, T. G. George, A. Augustine, „Carbon-Heteroatom Bond-Forming Reactions Mediated by Cerium(IV) Ammonium Nitrate: An Overview“, *Synlett* **2003**, 156–165.
- [92] V. Nair, L. Balagopal, R. Rajan, J. Mathew, „Recent Advances in Synthetic Transformations Mediated by Cerium(IV) Ammonium Nitrate“, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 21–30.
- [93] K. Binnemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Applications of Tetravalent Cerium Compounds*, 281–392, Elsevier, London, **2006**.
- [94] V. Nair, A. Deepthi, „Cerium(IV) Ammonium Nitrate – A Versatile Single-Electron Oxidant“, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1862–1891.
- [95] V. Nair, J. Mathew, J. Prabhakaran, „Carbon-carbon bond forming reactions mediated by cerium(IV) reagents“, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 127–132.
- [96] P. M. Nave, W. S. Trahanovsky, „Oxidation of Organic Compounds with Cerium(IV). XI. Oxidative Cleavage of 1,2-Diarylethanol and 1-Aryl-2,3-diphenylpropan-2-ols by Cerium(IV) and Chromic Acid“, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4536–4540.
- [97] K. Meyer, J. Rocek, „One-Electron vs. Two-Electron Oxidations. Cerium(IV) and Cyclobutanol“, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1209–1214.
- [98] W. S. Trahanovsky, L. B. Young, G. L. Brown, „Oxidation of Organic Compounds with Cerium(IV). IV. Oxidation of Benzyl and Related Alcohols“, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3865–3868.

- [99] W. S. Trahanovsky, J. Cramer, „Oxidation of Organic Compounds with Cerium(IV). XIII. Oxidative Cleavage and Ketone Formation of Alkylphenylcarbinols“, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1890–1893.
- [100] G. Hargreaves, L. H. Suttcliffe, „The Oxidation of Aqueous Formaldehyde by Ceric Ions“, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 1105–1111.
- [101] J. Shorter, „The Kinetics of the Oxidation of Organic Compounds by Ceric Sulphate. Part II. The Reactivities of Aliphatic Ketones and Acetaldehyde.“, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3425–3431.
- [102] T. L. Ho, T. W. Hall, C. M. Wong, „Ceric ammonium nitrate oxidation of hydroquinones“, *Chem. Ind.* **1972**, *18*, 729.
- [103] L. B. Young, „The Oxidation of Cyclopropanes By Ceric Ammonium Nitrate“, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 5105–5108.
- [104] L. Syper, „Partial Oxidation of Aliphatic Side Chains with Cerium(IV)“, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 4493–4498.
- [105] E. Baciocchi, G. Civitarese, R. Ruzziconi, „Synthesis of 1,4-Dicarbonyl Compounds by the Ceric Ammonium Nitrate Promoted Reaction of Ketones with Vinyl and Isopropeny Acetate“, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5357–5360.
- [106] A. Citterio, L. Pesce, R. Sebastiano, R. Santi, „Synthesis of 2-Hydroxy-1-naphthoic Acid Derivatives by Oxidative Cyclization of Esters of 5-Aryl-3-oxopentanoic Acid by Mn(III) and Ce(IV) Salts“, *Synthesis* **1990**, 142–144.
- [107] J. R. Hwu, K.-L. Chen, S. Ananthan, „A New Method for Nitration of Alkenes to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Nitroalkenes“, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1425–1426.
- [108] Y. Hatanaka, T. Imamoto, M. Yokoyama, „Cerium(IV) Ammonium Nitrate-Charcoal System. An Effective Catalyst for the Air Oxidation of Benzyl Alcohols and Acyloins“, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2399–2400.
- [109] S.-J. Ji, S.-Y. Wang, „Ultrasound-accelerated Michael Addition of Indole to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones Catalyzed by Ceric Ammonium Nitrate (CAN)“, *Synlett* **2003**, 2074–2076.

- [110] J. Christoffers, „Novel Manganese-Catalyzed  $\alpha$ -Oxidation of Cyclic  $\beta$ -Keto Esters with Molecular Oxygen“, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7668–7669.
- [111] A. S. Demir, A. Jeganathan, „Selective oxidation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketones at the  $\alpha'$ -position“, *Synthesis* **1992**, *3*, 235–247.
- [112] E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, „Transition-Metal Peroxide Reactions. Synthesis of  $\alpha$ -Hydroxycarbonyl Compounds from Enolates“, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 188–195.
- [113] A. J. Hubert, P. S. Starcher, „The Baeyer-Villiger Oxidation of Alkyl Oxocyclohexanecarboxylates“, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2500–2502.
- [114] R. Z. Andriamialisoa, N. Langlois, Y. Langlois, „ $\alpha$ -Hydroxylation of  $\beta$ -Dicarbonyl Compounds“, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3563–3566.
- [115] W. Adam, F. Prechtel, „Highly Efficient Hydroxylation of Carbonyl Compounds with Dimethyldioxirane“, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2369–2372.
- [116] W. Adam, A. K. Smerz, „Nickel-Catalyzed Hydroxylation of 1,3-Dicarbonyl Compounds by Dimethyldioxirane“, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5799–5804.
- [117] J. Christoffers, T. Werner, S. Unger, W. Frey, „Preparation of Acyloins by Cerium-Catalyzed, Direct Hydroxylation of  $\beta$ -Dicarbonyl Compounds with Molecular Oxygen“, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 425–431.
- [118] J. Jiao, Y. Zhang, I. J. J. Devery, L-Xu, J. Deng, I. R. A. Flowers, „Mechanistic Studies of Ce(IV)-Mediated Oxidation of  $\beta$ -Dicarbonyls: Solvent-Dependent Behavior of Radical Cation Intermediates“, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5486–5492.
- [119] J. Christoffers, T. Werner, W. Frey, A. Baro, „Cerium-Catalyzed Reaction of  $\beta$ -Dicarbonyl Compounds with Styrene and Atmospheric Oxygen“, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4879–4886.
- [120] J. Christoffers, T. Kauf, T. Werner, M. Rössle, „Cerium-Catalyzed  $\alpha$ -Hydroxylation Reactions of  $\alpha$ -Cyclopropyl  $\beta$ -Dicarbonyl Compounds with Molecular Oxygen“, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2601–2608.

- [121] N. Kornblum, H. E. DeLaMare, „The base catalyzed decomposition of a dialkyl peroxide“, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 880–881.
- [122] M. Rössle, T. Werner, W. Frey, J. Christoffers, „Cerium-Catalyzed, Aerobic Oxidative Synthesis of 1,2-Dioxane Derivatives from Styrene and Their Fragmentation into 1,4-Dicarbonyl Compounds“, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 5031–5038.
- [123] J. G. Stites, C. N. McCarthy, L. L. Quill, „The Rare Earth Metals and their Compounds. VIII. An Improved Method for the Synthesis of Some Rare Earth Acetylacetonates“, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *71*, 3142–3143.
- [124] R. M. Lester, J. R. Norman, „Eight Coordinate Trivalent Rare Earth Metal Chelates with  $\beta$ -Diketones“, *US Pat.* **1966**, 3254103.
- [125] G. Shankar, S. K. Ramalingam, „Phenylisocyanation and Bromination Studies on Lanthanide  $\beta$ -Diketonates“, *Transition Met. Chem.* **1984**, *9*, 449–453.
- [126] D. R. van Staveren, G. A. van Albada, J. G. Haasnoot, H. Kooijman, A. M. M. Lanfredi, P. J. Nieuwenhuizen, A. L. Spek, F. Ugozzoli, T. Weyhermüller, J. Reedijk, „Increase in coordination number of lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline by using  $\beta$ -diketonates with electron-withdrawing groups“, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *315*, 163–171.
- [127] W. Kläui, H. Neukomm, „Unterscheidung enantiotoper/diastereotoper Protonen und regioselektive Spinentkopplung in metallorganischen Komplexen mit Hilfe von Shiftreagenzien“, *Org. Magn. Res.* **1977**, *10*, 126–131.
- [128] P. Lenaerts, K. Driesen, R. V. Deun, K. Binnemans, „Covalent Coupling of Luminescent Tris(2-thenoyltrifluoroacetato)lanthanide(III) Complexes on a Merrifield Resin“, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2148–2154.
- [129] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier Science, London, **1999**.
- [130] S. Berger, S. Braun, *200 and More NMR Experiments. A Practical Course*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

- [131] K. Hirose, „A Practical Guide for the Determination of Binding Constants“, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *39*, 193–209.
- [132] P. Job, „Spectrographic study of the formation of complexes in solution and of their stability.“, *Compt. Rend.* **1925**, *180*, 928–930.
- [133] A. K. Burrell, R. E. D. Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker, „The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids“, *Green. Chem.* **2007**, *9*, 449–454.
- [134] B. L. Stocker, P. Teesdale-Spittle, J. O. Hoberg, „Studies on the origin of 1,5-anti induction in boron-mediated aldol reactions“, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 330–336.
- [135] I. A. B. Smith, P. A. Levenberg, „Oxidation of  $\beta$ -Hydroxyketones and Esters: A Convenient Synthesis of 1,3-Diketones and  $\beta$ -Ketoesters“, *Synthesis* **1981**, 567–570.
- [136] W. L. Armarego, C. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth Heinemann, Cornwall, **2004**.
- [137] W. 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.
- [138] J.-Y. Cheng, Y.-H. Chu, „1-Butyl-2,3-trimethyleneimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([b-3C-im][NTf<sub>2</sub>]): a new, stable ionic liquid“, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1575–1579.
- [139] H. Audrain, J. Thorhauge, R. G. Hazell, K. A. J. rgensen, „A Novel Catalytic and Highly Enantioselective Approach for the Synthesis of Optically Active Carbohydrate Derivatives“, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4487–4497.
- [140] G. Dujardin, S. Leconte, A. Benard, E. Brown, „A Straightforward Route to *E*- $\gamma$ -Aryl- $\alpha$ -oxobutenoic Esters by One-step Acid-catalysed Crotonisation of Pyruvates“, *Synlett* **2001**, 147–149.

- [141] 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**.
- [142] A. D. Becke, „Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange“, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [143] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, „Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density“, *Phys. Rev. B* **1993**, *37*, 785–789.
- [144] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, „Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions“, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.

## 16.1 Zusammenfassung im Sinne der Promotionsordnung der Universität zu Köln

### Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Anbindung von Katalysatoren an ionische Flüssigkeiten untersucht. Es konnten eine Reihe neuer, amidfunktionalisierter ionischer Flüssigkeiten synthetisiert werden. Einige von ihnen waren bereits bei Raumtemperatur flüssig. Die Aminosäure (*L*)-Prolin konnte an eine hydroxyfunktionalisierte ionische Flüssigkeit angebunden werden. Der so entstandene potentielle Organokatalysator zeigte in der direkten Aldolreaktion und der Hetero-Diels-Alder-Reaktion keine Aktivität.

Die Cer-katalysierte Oxidation von 1,3-Diketonen mit Luftsauerstoff wurde untersucht. Hierbei wurde versucht, das Konzept der Katalyse auf die Oxidationsreaktion von Hydrochinon zu übertragen. Die Koordination von Diketonen an Ce(III) wurde untersucht. Dies wurde mittels Kombination von DFT-Methoden, NMR- und UV-Spektroskopie erzielt. Die UV-spektroskopischen Daten wurden mittels *Job*-Plots ausgewertet. Für 3-*tert.*-Butyl-2,6-pentandion und Ce(III) konnte die stöchiometrische Zusammensetzung des Komplexes aufgeklärt werden. Es ergab sich eine Komplexzusammensetzung vom Verhältnis 1:1.

### Abstract

In this thesis the connection of catalysts with ionic liquids was studied. A set of new amide-functionalized ionic liquids was synthesized, some of them being liquid at room temperature. The amino acid (*L*)-proline was successfully bound to a hydroxy-functionalized ionic liquid. The resulting „organocatalyst“ showed no activity in the direct aldol reaction and in the hetero-Diels-Alder reaction.

The cerium-catalyzed oxidation of 1,3-diketones with atmospheric oxygen was studied. It was attempted to transfer the concept of the catalysis to the oxidation reaction of hydroquinone. The coordination of diketones to Ce(III) was investigated. This was achieved by applying DFT-methods, NMR- and UV-spectroscopy. The data stemming from UV-spectroscopical measurements were analyzed via *Job*-plots. For 3-*tert.*-butyl-2,6-pentanedione and Ce(III) the stoichiometry of the complex was revealed. The host-to-guest ratio was 1:1.

**Erklärung**

„Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Hilfsmittel und Quellen 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 noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Privatdozent Dr. Ralf Giernoth betreut worden.“

Köln, den 10.10.2007

Matthias Krumm

## Lebenslauf

**Persönliche Daten** Matthias Stefan Krumm  
Anne-Frank-Str. 24  
51429 Bergisch Gladbach  
Geburtsdatum 16. Mai 1975  
Geburtsort Bergisch Gladbach  
Nationalität Deutsch

## Schulbildung

1982-1986 kath. Grundschule In der Auen, Bergisch Gladbach  
1986-1993 Albertus-Magnus-Gymnasium, Bergisch Gladbach  
1993-1995 Gymnasium Schaurtestr., Köln  
06/1995 Allgemeine Hochschulreife

## Zivildienst

10/1995-10/1996 Johanniter-Unfall-Hilfe e.V., Köln

## Studium

10/1996-03/1997 Geophysik (Diplom), Universität zu Köln  
04/1997-05/2003 Chemie (Diplom), Universität zu Köln  
12/2001 Diplom-Chemiker-Vorprüfung  
05/2003 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung  
06/2003-01/2004 Diplomarbeit  
„Enantioselektive Hydrierung von Iminen in Ionischen Flüssigkeiten“  
unter Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. Ralf Giernoth  
am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln  
Studienabschluss: Diplom-Chemiker

## Promotion

seit 02/2004 Doktorarbeit  
„Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten für die Katalyse“  
unter Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. Ralf Giernoth  
am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln