

Oniumsalze als Lösungsmittel, Reagenz und Ligand in der organischen Synthesechemie

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Sven Arenz
aus Koblenz

Köln 2010

Berichtersteller/in:

Priv.-Doz. Dr. R. Giernoth

Prof. Dr. H.-G. Schmalz

Tag der letzten mündlichen Prüfung:

27.01.2010

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2005 bis Januar 2010 am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln unter der Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Ralf Giernoth angefertigt.

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Priv.-Doz. Dr. Ralf Giernoth danke ich für die interessante Themenstellung und die stete Unterstützung und Betreuung seit meiner Diplomarbeit. Herrn Prof. Dr. Anthony J. Arduengo möchte ich für die freundliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl und die hervorragende Betreuung während meines Aufenthalts in Tuscaloosa, Alabama danken.

Professor Dr. Hans-Günter Schmalz danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit und Herrn Prof. Albrecht Berkessel möchte ich für die freundliche Aufnahme und die Bereitstellung der hervorragenden Rahmenbedingungen am Lehrstuhl danken.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises Berkessel und Giernoth danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die fachlichen Diskussionen und die außeruniversitären Aktivitäten. Dabei gilt besonderer Dank Dr. Dennis Bankmann, meinen Laborkollegen, Dr. Matthias Krumm und Marcel Treskow, David Müller, Thomas Günther, Dr. Ilona Jurkiewicz und Dr. Nicolas Leconte.

Für die Durchsicht meiner Arbeit danke ich Dr. Dennis Bankmann, Dr. Ilona Jurkiewicz und David Müller. Für unzählige Ratschläge und die große Hilfestellung bei den NMR-spektroskopischen Fragen danke ich Herrn Dr. Nils Schlörer. Der gesamten Analytikabteilung des Instituts, namentlich Herrn Christof Schmitz (GC-MS, EA, IR), Herrn Dr. Jörg Neudörfl (Röntgenstrukturanalyse), Frau Kathrin König (NMR), Herrn Michael Neihls und Herrn Dr. Mathias Schäfer (MS) danke ich für die vielen Analysen. Den Mitarbeitern des Instituts, vor allem Frau Susanne Geuer, Herrn Dietmar Rutsch, Herrn Sawar Aziz, Herrn Hartmann und dem Team in der feinmechanischen Werkstatt danke ich für die Hilfe bei allen organisatorischen und technischen Fragen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre unermessliche Unterstützung während der ganzen Jahre bedanken. Ohne sie wäre dies alles nicht möglich gewesen. Ebenso gilt ein großer Dank meiner Freundin Melanie Hannig für ihre Geduld, ihr Verständnis und ihre Aufmunterungen.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

I Zusammenfassung	15
1 Darstellung anionen chiraler Oniumsalze	17
2 NMR-spektroskopische Untersuchungen von Oniumsalzen	19
3 Lanthanoid-vermittelte organische Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten	21
4 Hydroxyfunktionalisierte heterocyclische Carbenliganden	21
5 Synthese von Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen	22
II Einleitung	25
III Kenntnisstand	29
1 Oniumsalze	31
1.1 Ionische Flüssigkeiten	32
1.2 Kurzbezeichnungen von Oniumsalzen	34
1.3 Funktionalisierte Oniumsalze	35
1.3.1 Chirale Oniumsalze	36
1.4 Untersuchung der Struktur ionischer Flüssigkeiten	38
1.5 Synthese von Oniumsalzen	40
1.5.1 Unfunktionalisierte Oniumsalze der Stickstofffamilie	40
1.5.2 Funktionalisierte Oniumkationen	42
1.5.3 Funktionalisierte Anionen	42
2 Kaliumorganotrifluoroborate	44
2.1 Synthese von Organotrifluoroboratsalzen	44
2.2 Organotrifluoroboratsalze	47
3 Fluorierte Imidazolverbindungen	49
3.1 Synthese ringfluorierter Imidazole	49
3.2 Synthese von 1 <i>H</i> -Imidazol-5-ylcarbamaten	52

4	Lanthanoide in der organischen Chemie	55
4.1	Vierwertige Lanthanoide	55
4.2	Dreiwertige Lanthanoide	55
4.3	Niedervalente Lanthanoide	56
4.4	Samariumdiodid-vermittelte organische Reaktionen	57
4.5	Einfluss von Lösemitteln und Additiven	58
4.6	Verwendung von Lanthanoidmetallen	60
5	Lanthanoid-vermittelte organischen Reaktionen in ILs	62
6	Synthese von <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen	66
6.1	Darstellung von Imidazo[4,5- <i>d</i>]imidazolen	71
6.1.1	Darstellung von 4 <i>H</i> -Imidazolen	73
7	NMR-Spektroskopie	75
7.1	Der Kern-Overhauser-Effekt	75
7.2	NMR in ionischen Flüssigkeiten	83
IV	Zielsetzung	85
1	NMR-spektroskopische Untersuchungen von Oniumsalzen	87
2	Darstellung chiraler Organotrifluoroboratanionen	88
3	Darstellung von Imidazoliumimidazoliden	89
4	Lanthanoid(II)-vermittelte reduktive Kupplung von aromatischen Aldehyden in ionischen Flüssigkeiten	89
5	Hydroxyfunktionalisierte heterocyclischen Carbenliganden	90
V	Durchführung, Ergebnisse und Diskussion	91
1	Synthese von Oniumsalzen	93
1.1	Unfunktionalisierte Oniumbromide	93
1.2	Anionenmetathese unfunktionalisierter Oniumbromide	95
1.3	Synthese von 1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-3-methylimidazoliumiodid 1	97
2	Synthese von Oniumsalzen mit funktionalisierten Alkyltrifluoroboratanionen	98
2.1	Darstellung chiraler Kaliumalkyltrifluoroborate	98
2.2	Kationenmetathese von Oniumbromiden	101
3	Anwendungen von Oniumsalzen	105
3.1	Lanthanoid(II)-vermittelte organische Reaktionen in ILs	105

3.2	Samarium-Grignard-Reaktion mit hydroxyfunktionalisierten Carbenliganden	112
4	NMR-Spektroskopische Untersuchungen von Oniumsalzen	115
5	Darstellung ringfluorierter Imidazoliumsalze	131
5.1	Darstellung von Imidazol-5-ylcarbamaten	131
5.2	Darstellung von 4-Nitroimidazol	140
5.3	Photochemische <i>in situ</i> Fluordediazotierung	141
5.4	Darstellung von 4(5)-Fluor-1 <i>H</i> -imidazoliumsalze	143
6	Untersuchungen zur Synthese von Imidazoliumimidazoliden	145
6.1	Darstellung von Bisimidoyldichloriden der Oxalsäure	145
6.2	Darstellung von 2-Aryl-5-arylamino-4-arylimino-4 <i>H</i> -imidazol	147
6.3	Darstellung von 4 <i>H</i> -Imidazolen auf Basis von Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff	149
6.4	Untersuchungen zur Darstellung von Imidazoliumimidazoliden	155
6.5	Untersuchung von Imidazolidin-2,4,5-trion und 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion	159
VI Ausblick		165
1	Synthese chiraler Oniumorganotrifluorboraten	167
2	NMR-spektroskopische Untersuchungen von Oniumsalzen	167
3	Hydroxyfunktionalisierte heterocyclische Carbenliganden	168
4	Synthese von Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen	170
VII Experimenteller Teil		171
1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	173
2	Synthese von Onium-Salzen	177
2.1	Synthese von unfunktionalisierten Oniumbromiden	177
2.1.1	1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid 2	177
2.1.2	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid 3	178
2.1.3	1-(3-Methylbutyl)-3-methylimidazoliumbromid 4	179
2.1.4	1-(2-Ethylhexyl)-3-methylimidazoliumbromid 5	180
2.1.5	<i>N</i> -Butyl-4-methylpyridiniumbromid 6	181
2.1.6	<i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -methylpyrrolidiniumbromid 7	182
2.1.7	Heptyltriethylammoniumbromid 8	183

2.2	Derivatisierung von unfunktionalisierten Oniumbromiden	184
2.2.1	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid 9 . .	184
2.2.2	<i>N</i> -Butyl-4-methylpyridiniumbis(trifluormethansulfon)amid 10 . .	185
2.2.3	<i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -methylpyrrolidiniumbis(trifluormethansulfon)amid 11	186
2.2.4	Heptyltriethylammoniumbis(trifluormethansulfon)amid 12	187
2.2.5	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat 13	188
2.2.6	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat 14	189
2.2.7	1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat 15	190
2.3	Synthese von funktionalisierten Oniumorganotrifluoroboraten	191
2.3.1	Natrium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)propanoat 16	191
2.3.2	Natrium-(<i>S</i>)-1-(<i>tert.</i> -butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxylat 17 .	192
2.3.3	Natrium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoat 18	193
2.3.4	Natrium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoat 19	194
2.3.5	Triethylheptylammonium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)propanoyloxymethyltrifluoroborat 20	195
2.3.6	Triethylheptylammonium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoyloxymethyltrifluoroborat 21	196
2.3.7	Triethylheptylammonium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)-3-phenyl-2-propanoyloxymethyltrifluoroborate 22	198
2.3.8	Triethylheptylammonium-(<i>S</i>)-1-(<i>tert.</i> -butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxyloxymethyltrifluoroborat 23	200
2.3.9	1-Butyl-3-methylimidazolium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)-propanoyloxymethyltrifluoroborat 24	201
2.3.10	1-Butyl-3-methylimidazolium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoyloxymethyltrifluoroborat 25	203
2.3.11	1-Butyl-3-methylimidazolium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoyloxymethyltrifluoroborat 26	204
2.3.12	1-Butyl-3-methylimidazolium-(<i>S</i>)-1-(<i>tert.</i> -butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxyloxymethyltrifluoroborat 27	206
2.3.13	<i>N</i> -Butyl-4-methylpyridinium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)propanoyloxymethyltrifluoroborat 28	208
2.3.14	<i>N</i> -Butyl-4-methylpyridinium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoyloxymethyltrifluoroborat 29	209
2.3.15	<i>N</i> -Butyl-4-methylpyridinium-(<i>S</i>)-2-(<i>tert.</i> -butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoyloxymethyltrifluoroborat 30	211

2.3.16	<i>N</i> -Butyl-4-methylpyridinium-(<i>S</i>)-1-(<i>tert.</i> -butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxyloxymethyltrifluoroborat 31	213
3	Lanthanoid-vermittelte organische Reaktionen	215
3.1	Reduktive Kupplung von Aldehyden mit Lanthanoidmetallen und Trimethylsilylbromid in ionischen Flüssigkeiten	215
3.1.1	1,1-Diphenyloxiran 32	215
3.1.2	Reduktive Kupplung von Aldehyden mit Samarium und Trimethylsilylbromid in ionischen Flüssigkeiten mit Bis(trifluormethansulfon)amid-Anionen	216
3.1.3	Reduktive Kupplung von Aldehyden mit Samarium und Trimethylsilylbromid in 1-Butyl-3-methylimidzoliumtetrafluoroborat 13	217
3.1.4	Reduktive Kupplung von 4-Methoxybenzaldehyd 33 mit Lanthanoidmetallen und Trimethylsilylbromid in 1-(3-Methylbutyl)3-methylimidazoliumbromid 4	218
3.2	Samarium-Grignard-Reaktion mit hydroxyfunktionalisierten Carbenliganden	219
3.2.1	1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-imidazol 34	219
3.2.2	1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-3-methylimidazoliumiodid 1	220
3.2.3	Kalium-1-(2-alkoxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazol-2-yliden	221
3.2.4	0.1 M Samariumdiiodid-Tetrahydrofuran-Lösung	222
3.2.5	Samarium-Grignard-Reaktion	222
3.3	Darstellung ringfluorierter Imidazolium-Salze	224
3.3.1	<i>N</i> -Methylglycinethylesterhydrochlorid 35	224
3.3.2	<i>N</i> -Formylglycinethylester 36	225
3.3.3	<i>N</i> -Acetylglycinethylester 37	226
3.3.4	<i>N</i> -Formyl- <i>N</i> -methylglycinethylester 38	227
3.3.5	Versuchte Darstellung von <i>N</i> -Methyl-2-mercaptoimidazol-5-carbonsäureethylester 39	228
3.3.6	<i>N</i> -Methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-4-carbonsäureethylester 40	228
3.3.7	Natrium-3-ethoxy-2-(<i>N</i> -methylmethanamido)-3-oxoprop-1-en-1-olat 41	230
3.3.8	Kalium-3-ethoxy-2-(<i>N</i> -methylmethanamido)-3-oxoprop-1-en-1-olat 42	231

3.3.9	<i>N</i> -Methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -imidazole-4-carbonsäureethyl- ester 40 aus Natrium-3-ethoxy-2-(<i>N</i> -methylemethanamido)-3-oxo- prop-1-en-1-olat 41	232
3.3.10	<i>N</i> -Methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -imidazole-4-carbonsäureethyl- ester 40 aus Kalium-3-ethoxy-2-(<i>N</i> -methylemethanamido)-3-oxo- prop-1-en-1-olat 42	233
3.3.11	Versuche zur Darstellung von Natrium-3-ethoxy-2-methanamido- methyl-3-oxoprop-1-en-1-olat 43	234
3.3.12	2-Thioxo-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-4-carbonsäureethylester 44 . .	234
3.3.13	1 <i>H</i> -Imidazol-4-carbonsäureethylester 45	236
3.3.14	<i>N</i> -Methyl-1 <i>H</i> -imidazol-5-carbonsäureethylester 46	237
3.3.15	<i>N</i> -Methyl-1 <i>H</i> -imidazol-5-carbohydrazid 47	238
3.3.16	1 <i>H</i> -Imidazole-4-carbohydrazid 48	240
3.3.17	1 <i>H</i> -Imidazol-4-carbonylazid 49	241
3.3.18	<i>N</i> -Methyl-1 <i>H</i> -imidazol-5-carbonylazid 50	242
3.3.19	1 <i>H</i> -Imidazol-4-yl- <i>tert.</i> -butylcarbamate 51	243
3.3.20	<i>N</i> -Methyl-1 <i>H</i> -imidazol-5-yl- <i>tert.</i> -butylcarbamate 52	244
3.3.21	Reduktion und photochemische <i>in situ</i> Fluordediazotierung von 4-Nitroimidazol 53	245
3.3.22	Photochemische <i>in situ</i> Fluordediazotierung von 1 <i>H</i> -Imidazol-4- yl- <i>tert.</i> -butylcarbamate 51	247
3.3.23	Photochemische <i>in situ</i> Fluordediazotierung von <i>N</i> -Methyl-1 <i>H</i> - imidazol-5-yl- <i>tert.</i> -butylcarbamate 52	248
3.3.24	Alkylierung von 4-Fluorimidazol 54 unter basischen Bedingungen	248
3.4	Synthese von Bisimidoyldichloriden	250
3.4.1	<i>N,N'</i> -Bisphenyloxalsäurediamid 55	250
3.4.2	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -tolyl)oxalsäurediamid 56	251
3.4.3	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)oxalsäurediamid 57	252
3.4.4	Bis(<i>p</i> -tolylammonium)oxalat 58	253
3.4.5	Versuch zur Kondensation von Bis(<i>p</i> -tolylammonium)oxalat 58 .	254
3.4.6	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -tolyl)oxalsäurediamid 56 aus Oxalsäure 59	255
3.4.7	<i>N,N'</i> -Bisphenyloxalsäurediimidoylchlorid 60	256
3.4.8	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -tolyl)oxalsäurediimidoylchlorid 61	257
3.4.9	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylchlorid 62 . . .	258

3.5	Synthese von 4 <i>H</i> -Imidazolen	259
3.5.1	2-Phenyl-5-phenylamino-4-phenylimino-4 <i>H</i> -imidazol 63	259
3.5.2	2-Phenyl-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolylimino-4 <i>H</i> -imidazol 63	261
3.5.3	Versuche zur Darstellung von 2-Phenyl-5-(2,4,6-trimethylphenyl)- amino-4-(2,4,6-trimethylphenyl)imino-4 <i>H</i> -imidazol 64	263
3.5.4	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylmethylester 65	263
3.5.5	Bismesityloxalsäurediimidoylchlorid-DMAP-Addukt 66	264
3.5.6	2-Amino-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolylimino-4 <i>H</i> -imidazol 67	265
3.5.7	Versuch zur Diazotierung von 2-Amino-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolyl- imino-4 <i>H</i> -imidazol 67 mit Natriumnitrit	267
3.5.8	Versuch zur Diazotierung von 2-Amino-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolyl- imino-4 <i>H</i> -imidazol 67 mit <i>iso</i> -Amylnitrit	268
3.5.9	Versuch zur Kondensation von 2-Amino-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolyl- imino-4 <i>H</i> -imidazol 67 mit Benzaldehyd 68	269
3.5.10	<i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -tolyl)oxalamidin 69	269
3.5.11	Umsetzung von <i>N,N'</i> -Bis(<i>p</i> -tolyl)oxalamidin 69 mit Kohlenstoff- disulfid	270
3.5.12	Umsetzung von 2-Phenyl-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolylimino-4 <i>H</i> -imidazol 63 mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd	271
3.5.13	Umsetzung 2-Phenyl-4-tolylamino-5-tolylimino-4 <i>H</i> -imidazol 70 und Phenylisonitril 71	271
3.5.14	Reduktion 2-Phenyl-4-tolylamino-5-tolylimino)-4 <i>H</i> -imidazol 70 mit Zink	272
3.5.15	Reduktion 2-Phenyl-4-tolylamino-5-tolylimino)-4 <i>H</i> -imidazol 70 mit Magnesium	272
3.5.16	Imidazolin-2,4,5-trion 72	273
3.5.17	2-Iminoimidazolidin-4,5-dion 73	274
3.5.18	Chlorierung von 2-Iminoimidazolin-4,5-dion 73 mit PCl ₅	275
3.5.19	2,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4 <i>H</i> -imidazol-4-on 74	275
3.5.20	Silylierung von 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion 73	276
3.5.21	Versuch zur Kondensation von 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion 73 mit Dimethylharnstoff 75 in Toluol	277
3.5.22	Versuch zur Kondensation von 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion 73 mit Dimethylharnstoff 75	277

Teil I

Zusammenfassung

1 Darstellung anionenchiraler Oniumsalze

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Synthesemethode für funktionalisierte Oniumsalze mit chiralen Organotrifluorboratanionen entwickelt. Für die Synthese konnten Verbindungen aus dem „chiral pool“ als Quelle der chiralen Information genutzt werden. Erstmals konnten Aminosäurecarboxylate bei der nukleophilen Substitution von Kaliumbrommethyltrifluorborat **76** eingesetzt und eine neue Klasse von chiralen Kaliumorganotrifluorboraten dargestellt werden (Abb. 1).

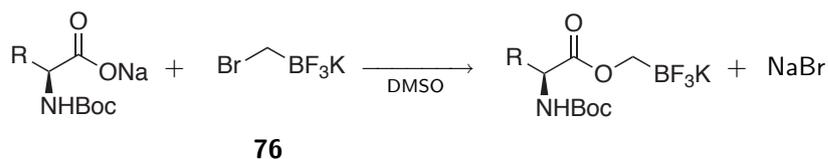


Abbildung 1: Nukleophile Substitution von Kaliumbrommethyltrifluorborate **76** mit Natriumamino-säurecarboxylaten.

Durch Metathesereaktionen mit Oniumbromiden konnte eine Serie anionenchiraler Oniumsalze (Tab. 1, Tab. 2, S. 18 und Tab. 3, S. 18) erhalten werden und der bisher kleine Bereich von Oniumsalzen, welche die chirale Information im Anion tragen, um eine neue Verbindungsklasse erweitert werden.

Tabelle 1: Übersicht über die dargestellten chiralen Triethylheptylammoniumorganotrifluorborate.

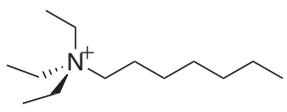
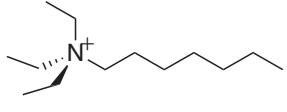
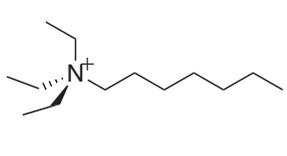
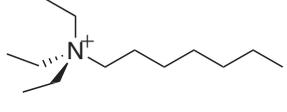
Verbindung	Ausbeute /%	T _G /°C
a 	20 98	-34.7
b 	21 74	-28.4
c 	22 97	-32.6
d 	23 80	-25.5

Tabelle 2: Übersicht über die dargestellten chiralen 1-Butyl-3-methylimidazoliumorganotrifluorborate.

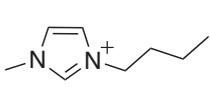
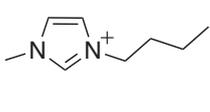
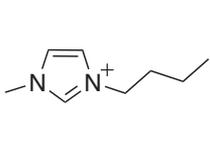
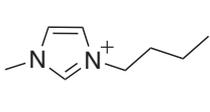
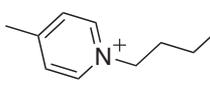
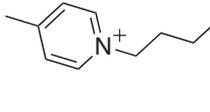
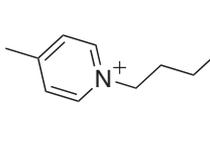
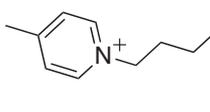
Verbindung		Ausbeute /%	T _G /°C	
a		24	41	-44.2
b		25	42	-15.3
c		26	88	-30.4
d		27	31	-25.6

Tabelle 3: Übersicht über die dargestellten chiralen 1-Butyl-4-methylpyridiniumorganotrifluorborate.

Verbindung		Ausbeute /%	T _G /°C	
a		24	40	-33.1
b		29	46	-13.8
c		30	90	-19.9
d		31	34	-24.4

Bei den dargestellten chiralen Oniumorganotrifluorboraten konnten kein Schmelzverhalten sondern ausschließlich Glasübergänge im Bereich von -13 bis -44 °C beobachtet werden. Die chiralen Oniumorganotrifluorborate sind somit unter 100 °C flüssig und dürfen als ionische Flüssigkeiten klassifiziert werden.

2 NMR-spektroskopische Untersuchungen von Oniumsalzen

H,F-HOESY-Experimente konnten bei der Untersuchung der Flüssigphasenstruktur reiner ionischer Flüssigkeiten angewendet und Informationen über Kation-Anion-Wechselwirkungen erhalten werden. Für die Oniumsalzen, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **14** ([emim]BF₄), 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **13** ([bmim]BF₄) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat **15** ([bmim]PF₆) konnten relative Abstände bzw. Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Anionen bezogen auf die Kationen bestimmt werden. Die Untersuchungen zeigten bei [bmim]BF₄ **13** einen bevorzugten Aufenthaltsort des Anions in der Region des aciden H-1-Protons, während die ungeladenen Bereiche der Butyl-Seitenkette kaum von Anionen umgeben waren (Abb. 2).

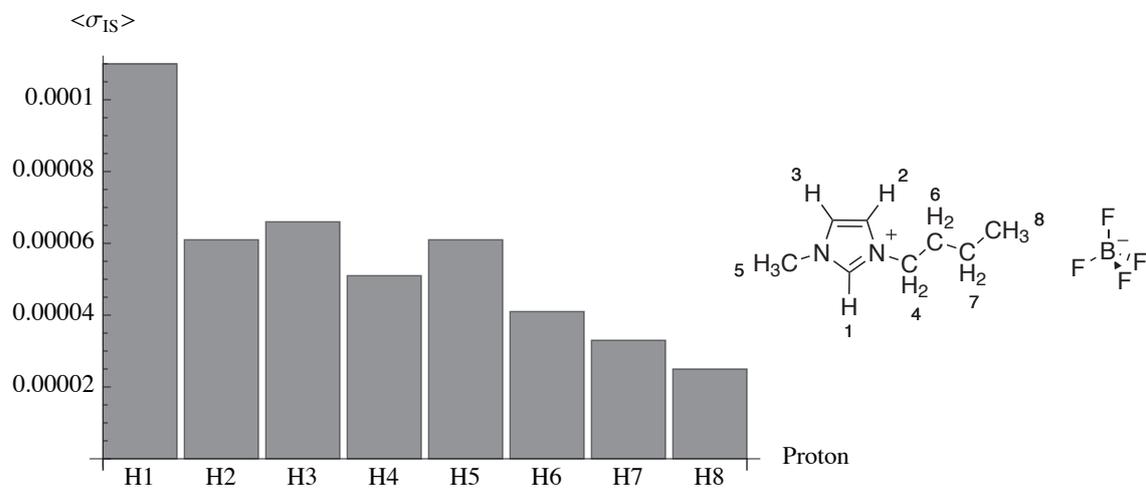


Abbildung 2: Relative Abstände der Protonen des Kations zu den Fluoratomen des Anions in [bmim]BF₄ **13**.

In dem Oniumsalz [emim]BF₄ **14** wurden vergleichbare Abstände aller Protonen zu den Fluoratomen des Anions erhalten (Abb. 3, S. 20). Daher konnte in dieser ionischen Flüssigkeit kein bevorzugter Aufenthaltsort des Anions im Bezug zum Kation beobachtet werden.

In [bmim]PF₆ **15** konnte eine ausgeprägte Lokalisierung des Anions über oder unter dem aromatischen Ring auf der Seite der Methyl-Gruppe beobachtet werden (Abb. 4, S. 20). Die vorliegenden Ergebnisse stehen in Einklang mit Erkenntnissen aus quantenmechanischen Berechnungen [1], molekulardynamischen Simulationen [2, 3] und Neutronenbeugungsexperimenten [4]. H,F-HOESY-Experimente bieten gegenüber den zuvor genannten Methoden den Vorteil eines experimentellen Messverfahrens ohne einen besonderen Anspruch an das Probematerial zu stellen, wie beispielsweise perdeutериerte Proben

bei Neutronenbeugungsexperimenten. Daher ist die Methode hervorragend für Untersuchungen der Flüssigphasenstruktur von Oniumsalzen geeignet und es können wertvolle Informationen über den relativen Abstand und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Anionen in Bezug zu den Kationen erhalten werden.

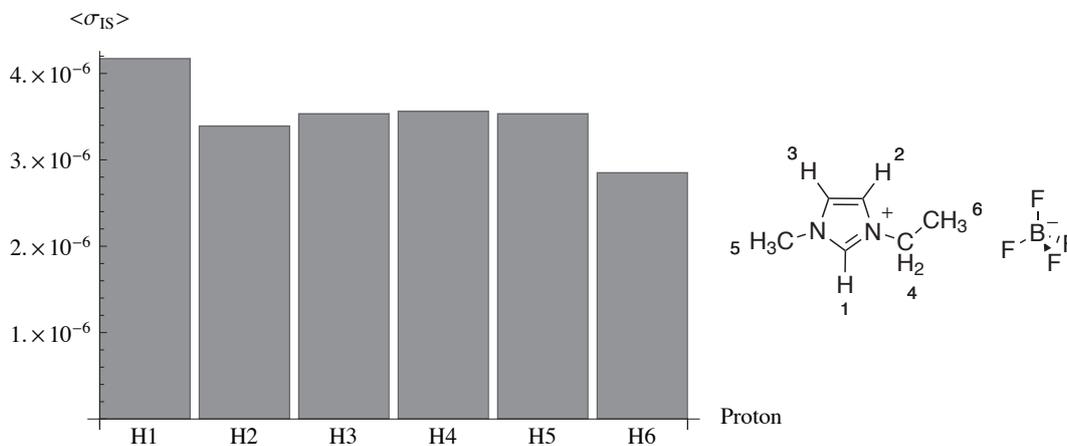


Abbildung 3: Relative Abstände der Protonen des Kations zu den Fluoratomen des Anions in [emim]BF₄ 14.

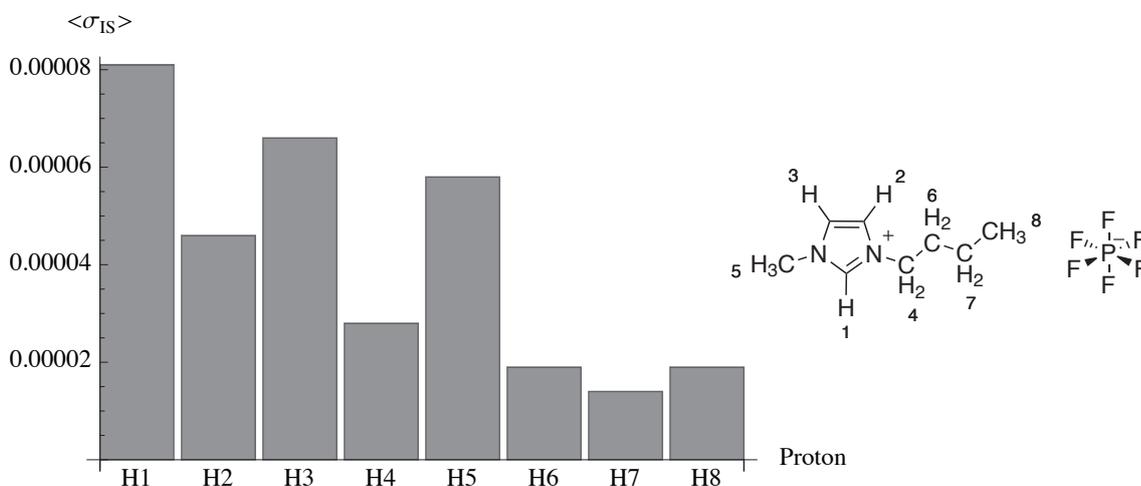


Abbildung 4: Relative Abstände der Protonen des Kations zu den Fluoratomen des Anions in [bmim]PF₆ 15.

Vorbereitend für eine absolute Abstandsbestimmung des Fluor-Protonen-Abstandes derartiger Oniumsalze wurden verschiedene Darstellungsmethoden für 4(5)-Fluorimidazoliumverbindungen untersucht und optimiert.

3 Lanthanoid-vermittelte organische Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten

Bei der reduktiven Kupplung aromatischer Aldehyde mit Samarium und Trimethylsilylbromid (TMSBr) in ionischen Flüssigkeiten mit Bis(trifluormethansulfon)amid-Anionen konnte die Bildung von 1,1-Diaryloxiranen nachgewiesen werden (Abb. 5). Die Isolation der Produkte aus diesen Reaktionsmedien gelang indes nicht.

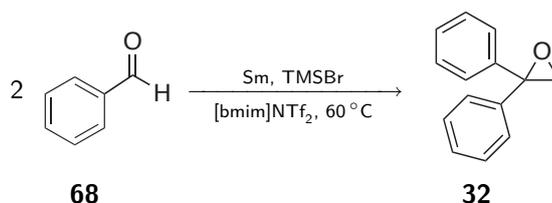


Abbildung 5: Reduktive Kupplung von Benzaldehyd **68** mit Samarium und Trimethylsilylbromid in [bmim]NTf₂ **9**.

Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten mit hydrophileren Anionen wie Tetrafluoroborat oder Bromid führte bei der reduktiven Kupplung von aromatischen Aldehyden mit Lanthanoidmetallen und Trimethylsilylbromid zu Stilbenderivaten (Abb. 6).

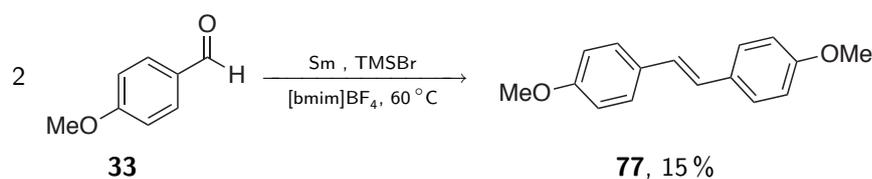


Abbildung 6: Reduktive Kupplung von *para*-Methoxybenzaldehyd **33** mit Samarium und Trimethylsilylbromid in [bmim]BF₄ **13**.

Die Ergebnisse zeigten, dass sich Lanthanoidmetall als Reduktionsmittel für reduktive Kupplungsreaktionen von aromatischen Aldehyden in ionischen Flüssigkeiten einsetzen lassen. Dabei werden dreiwertige Lanthanoidverbindungen gebildet, die eine Kombination aus reduktiver Kupplung und Umlagerung ermöglichen. Die Natur des Umlagerungsproduktes Oxiran oder Stilben konnte durch die Wahl des Anions bestimmt werden.

4 Hydroxyfunktionalisierte heterocyclische Carbenliganden

Es konnte gezeigt werden, dass alkoxyfunktionalisierte Imidazol-2-ylidene als Donor-Liganden bei Samariumdiodid-vermittelten Reduktionen eingesetzt werden können und

als Alternative zu dem hochtoxischen Ligand Hexamethylphosphorsäuretriamid genutzt werden können (Abb. 7). Darüber hinaus haben sie das Potential als chiraler Ligand enantioselektive Samariumdiodid-vermittelte Reaktionen zu ermöglichen.

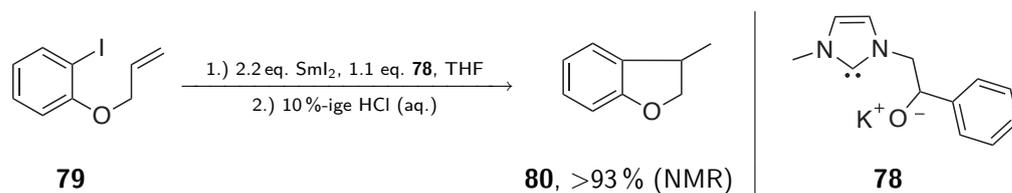


Abbildung 7: Umsetzung von *O*-Allyl-2-iodphenol **79** mit Samariumdiodid und Carben **78**

5 Synthese von Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen

Im Rahmen der Untersuchungen zur Synthese von Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen wurde eine Methode zur Darstellung von *N,N'*-Bisaryloxalsäurediamiden entwickelt. Durch lösemittelfreie Umsetzung von Oxalsäure **59** mit *p*-Toluidin **81** konnte *N,N'*-Bis-(*p*-tolyl)oxalsäurediamid **56** in einer guten Ausbeute von 81 % erhalten werden (Abb. 8). Da neben Oxalsäure **59** und einem aromatischen Amin keine weiteren Reagenzien benötigt wurden und Wasser als einziges Nebenprodukt gebildet wird, bietet diese Methode einen günstigen und umweltfreundlichen Zugang zu *N,N'*-Bisaryloxaldiamiden.

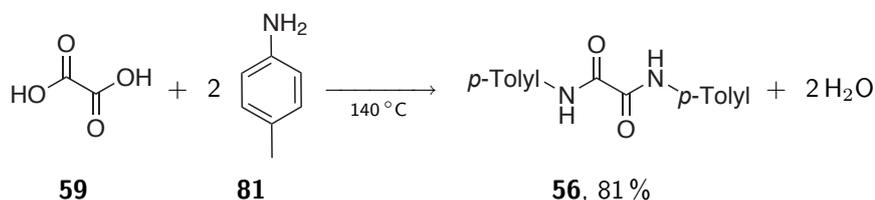


Abbildung 8: Lösemittelfreie Umsetzung von Oxalsäure **59** mit *p*-Toluidin **81**.

Guanidinhydrochlorid **82** konnte bei der Cycloacylierung von *N,N'*-Bis-(*p*-tolyl)oxalsäurediimidoylchlorid **61** verwendet und so ein neuer Zugang zu 2-Amino-4*H*-Imidazolen geschaffen werden (Abb. 9).

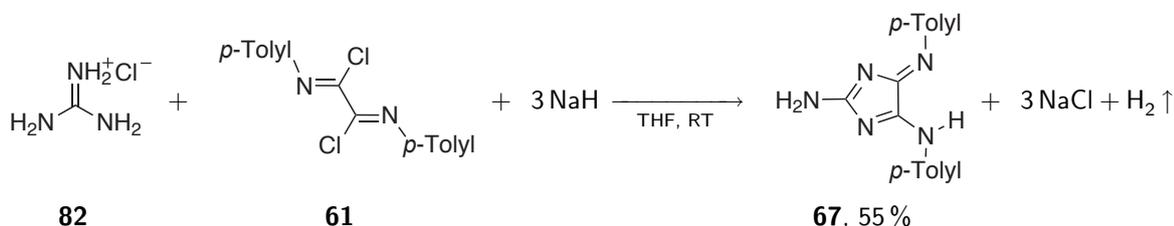


Abbildung 9: Umsetzung von Guanidiniumchlorid **82** mit *N,N'*-Bis-(*p*-Tolyl)oxalsäure-diimidoylchlorid **61**.

Diaryl-substituierte 4*H*-Imidazole konnten mit Formaldehyd, Phenylisocyanid **71** und Chlormethylether **83** nicht zu den entsprechenden Imidazoliumimidazolidzwitterionen umgesetzt werden.

Teil II

Einleitung

Die Welt ist in einem schnellen Wandel begriffen und das Leben der Menschen verändert sich in zunehmendem Maße. Um den Anforderungen dieses Wandels, beispielsweise steigendes wirtschaftliches Wachstum, Klimaveränderung, abnehmende Rohstoffvorkommen und zunehmende Weltbevölkerung, gerecht zu werden, bedarf es immer neuer Überlebensstrategien. Die Chemie ist eine Wissenschaft, die fundamental die Zukunft der Menschheit beeinflusst, zum Beispiel durch neue Werk- oder Wirkstoffe. Zudem sind Veränderungen der materiellen Welt chemischer Natur; die Chemie nimmt daher eine zentrale Stellung bei der Zukunftsplanung in vielfältigen Lebensbereichen der Menschen ein. Eines der Ziele der organischen Chemie ist die Entwicklung neuer und effizienter Synthesemethoden für den Aufbau von organischen Molekülen, die als Medikamente, Pflanzenschutzmittel oder Werkstoffe im täglichen Leben eingesetzt werden können. Im Hinblick auf die stetig sinkende Verfügbarkeit von Ressourcen, die zur Herstellung dieser Güter notwendig sind, müssen Synthesemethoden nicht nur aus ökonomischer Sicht sondern gleichzeitig auch unter ökologischen Aspekten effizient gestaltet werden. Nur so kann in Zukunft der wachsende Bedarf an chemischen Produkten gedeckt werden.

Organische Reaktionen werden überwiegend in Lösung durchgeführt. Lösemittel nehmen daher in der organischen Synthesechemie eine zentrale Rolle ein. Ein wichtiger Faktor für die Entwicklung neuer effizienter chemischer Prozesse liegt in der Wahl des richtigen Reaktionsmediums mit optimalen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Ionische Flüssigkeiten, welche häufig von großen unsymmetrischen Oniumkationen in Kombination mit einem meist kohlenstoffarmen, komplexen Anion gebildet werden, bieten den Zugang zu einer Klasse neuartiger Lösemittel, deren physikochemische Eigenschaften durch geschickte Kombination von Kationen und Anionen gezielt beeinflusst werden können [5–9]. Während die Hauptaufgabe von Lösemitteln in der Vergangenheit das Lösen von Substanzen war, werden zunehmend Reaktionsmedien entwickelt die zusätzliche Funktionen erfüllen, sei es als Katalysator oder als Ligand in metallkatalysierten Reaktionen. In den letzten Jahren wurde die Funktionalisierung von Oniumsalzen verstärkt für die Synthese funktionaler ionischer Flüssigkeiten genutzt und mit diesen neue Synthesemethoden für den Aufbau organischer Moleküle entwickelt [10].

Durch das Design neuer funktionalisierter Kationen und Anionen sowie der Erforschung deren Eigenschaften kann ein großer Beitrag für die Entwicklung neuer und effizienter Synthesemethoden geleistet werden.

Teil III

Kenntnisstand

1 Oniumsalze

Nach der Definition der *IUPAC* bezeichnet man als Onium-Verbindungen Kationen (mit entsprechendem Gegenion), welche durch eine Addition von Protonen an mononukleare Wasserstoffverbindungen der Stickstofffamilie, Chalkogene und Halogene gebildet werden (Tab. 4) [11].

Tabelle 4: Übersicht der Onium-Kationen.

Stickstofffamilie		Chalkogenfamilie		Halogenfamilie	
(H ₄ N ⁺)	Ammonium	(H ₃ O ⁺)	Oxonium	(H ₂ F ⁺)	Fluoronium
(H ₄ P ⁺)	Phosphonium	(H ₃ S ⁺)	Sulfonium	(H ₂ Cl ⁺)	Chloronium
(H ₄ As ⁺)	Arsonium	(H ₃ Se ⁺)	Selenonium	(H ₂ Br ⁺)	Bromonium
...		

Der Begriff Onium-Kation bezeichnet darüber hinaus Derivate, der oben genannten Kationen, bei denen die Wasserstoffatome durch einfach geladene Gruppen substituiert sind. Die Anzahl der substituierten Wasserstoffatome, speziell im Fall von Alkylsubstituenten, werden durch die Adjektive primär, sekundär, tertiär und quaternär beschrieben, z.B. „Dimethylsulfonium“ als sekundäres Sulfoniumion oder „Tetramethylammonium“ als quaternäres Ammoniumion (Abb. 10). Des Weiteren werden Derivate der oben genannten Kationen mit Substituenten, die zwei oder drei Bindungen zu dem selben Atom tragen, z.B. Iminium-Salze mit der Struktur R₂C=N⁺R₂, als Oniumverbindungen bezeichnet. Viele Oniumverbindungen tragen allerdings nicht das Morphem „onium“ in ihrem Namen, sondern werden abgeleitet von dem Begriff Aminiumion als „inium“-Salze bezeichnet z.B. *N,N*-Dialkylpyrrolidinium (Abb. 10).

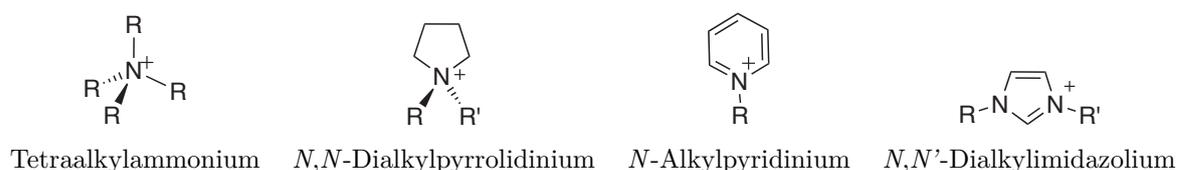


Abbildung 10: Beispiele für Onium-Kationen der Stickstofffamilie.

Eine Ausnahme, der zuvor beschriebenen Namensgebung, gilt für die Bezeichnung von Imidazoliumkationen, da das Morphem „inium“ bereits Oniumverbindungen des Imidazolins beschreibt.

1.1 Ionische Flüssigkeiten

Seit der strukturellen Aufklärung des Oniumsalzes Ethylammoniumnitrat **84** (Abb. 11), welches einen Schmelzpunkt von 34 °C aufweist [12], waren Generationen von Chemikern von dem Phänomen „flüssiges Salz“ fasziniert. Aus dieser Faszination hat sich bis heute das eigenständige und breit angelegte Forschungsgebiet der „ionischen Flüssigkeiten“ entwickelt

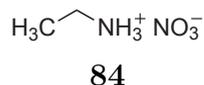


Abbildung 11: Ethylammoniumnitrat **84**, die erste ionische Flüssigkeit.

Als ionische Flüssigkeiten (ILs, von engl.: „ionic liquids“) bezeichnet man nach einer allgemein anerkannten Definition solche Verbindungen, die ausschließlich aus Ionen aufgebaut sind und einen Schmelzpunkt von weniger als 100 °C aufweisen [6, 12]. Besonders großes Interesse erfahren ionische Flüssigkeiten, die bereits bei Raumtemperatur flüssig sind. Abgeleitet von der englischen Beschreibung „room temperature ionic liquids“ werden diese Salze als RTILs bezeichnet.

Ionische Flüssigkeiten werden sehr häufig von großen, unsymmetrischen Oniumkationen in Kombination mit einem meist kohlenstoffarmen, komplexen Anion (Abb. 12) gebildet. Heutzutage werden überwiegend quaternäre, organische Stickstoffverbindungen als Kationen verwendet (Abb. 10, S. 31). Die verbreitetsten ionischen Flüssigkeiten basieren auf dem Ammonium-, Imidazolium-, Pyrrolidinium- und Pyridiniumkationen.

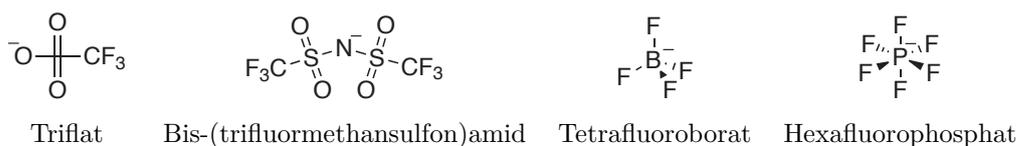


Abbildung 12: Häufig für ionischen Flüssigkeiten verwendete Anionen.

Obwohl es sich bei ionischen Flüssigkeiten um Salze handelt, liegt ihre Polarität im Bereich von polaren, konventionellen Lösemitteln wie Methanol [13]. Darüber hinaus besitzen sie weitere zu organischen Lösemitteln analoge Eigenschaften. Sie sind in der Lage, eine große Zahl organischer, organometallischer sowie anorganischer Verbindungen zu lösen und finden daher hauptsächlich als neuartige Lösemittel Verwendung. Häufig werden ionische Flüssigkeiten als „designer solvents“ bezeichnet, da sich bestimmte

physikochemische Eigenschaften durch geschickte Kombination von Kationen und Anionen gezielt beeinflussen lassen. So wird der Schmelzpunkt, der schon bei der Definition einer ionischen Flüssigkeit eine zentrale Rolle einnimmt, von der Wahl des Kationen-Anionen-Paares bestimmt. Der Einsatz von schwach koordinierenden Anionen führt im Allgemeinen zu einer erheblichen Erniedrigung des Schmelzpunktes [7]. Auch andere physikalische Eigenschaften, wie die Mischbarkeit mit Wasser und organischen Solventien, Viskosität, Dichte und Ionenleitfähigkeit lassen sich durch Variation von Kationen und Anionen einstellen [14].

Allgemein sind Oniumsalze mit Halogenidanionen hydrophil und daher gut wasserlöslich während hingegen beispielsweise Bis(trifluormethansulfon)amid- oder Hexafluorophosphatsalze einen ausgeprägten hydrophoben Charakter besitzen. Bei Tetrafluoroboratsalzen wird die Wasserlöslichkeit von der Struktur des Kations bestimmt. Die charakteristischen physikalischen und chemischen Merkmale einer ionischen Flüssigkeit werden jedoch nicht allein durch die Natur des Grundgerüsts bestimmt und können durch Variation der Substituenten an Kationen und Anionen beeinflusst werden. Wählt man z.B. Kationen mit sehr langkettigen Alkylresten, werden die Salze hydrophober. So kann das gewünschte Lösungs-/Mischungsverhalten der Salze eingestellt werden und eine Mischungslücke mit unpolaren organischen Lösemitteln wie Hexan und Toluol bis hin zu polaren Lösemitteln wie Wasser und Methanol erhalten werden.

Ein weiteres wichtiges Merkmal ionischer Flüssigkeiten ist ihre chemische Stabilität. Bei der Verwendung als Reaktionsmedium müssen sie nicht nur geeignete physikalische Eigenschaften besitzen, sondern zumeist auch inert gegenüber verwendeten Reaktanden, Reagenzien und auftretenden Intermediaten sein. Als Beispiel seien hier Tetrafluoroborat- bzw. Hexafluorophosphatsalze genannt. Diese zeigen sehr gute Lösungseigenschaften für organische Substrate, sind aber hydrolyseempfindlich und können bei der Zersetzung Fluorwasserstoff freisetzen, welches die Handhabung dieser Salze gefährlich macht [15]. Daher ist bei der Wahl des Kations als auch des Anions auf die Reaktivität ihrer Strukturelemente zu achten. Eine Übersicht über die Reaktivität ionischer Flüssigkeiten ist in einem Übersichtsartikel von MOHAN und SCOTT aufgeführt [16]. Eine weitere wichtige Größe im Hinblick auf die Stabilität ionischer Flüssigkeiten, ist das sogenannte elektrochemische Fenster. Dieses gibt Auskunft über die Oxidations- und Reduktionsstabilität der Salze. Die Beständigkeit gegenüber einer Oxidation wird durch die kathodische und die gegenüber einer Reduktion durch die anodische Stabilität ausgedrückt. Allge-

mein wird die kathodische Stabilität der Salze mit elektrochemisch stabilen Anionen durch die Natur des Kations bestimmt während die anodische Stabilität sowohl vom Kation als auch vom Anion abhängt [8, 9]. In vielen Fällen besitzen ionische Flüssigkeiten ein sehr großes elektrochemisches Fenster von 4 bis 6 Volt [14, 17, 18]. Auf Grund der hohen elektrochemischen Stabilität von 1,3-Dialkylimidazolium- und quaternären Ammoniumkationen gepaart mit robusten Anionen wie Tetrafluoroborat (BF_4^-) und Bis(trifluormethansulfon)amid (NTf_2^-) können diese Salze zum Beispiel als Elektrolyte in Batterien oder als Lösemittel bei Elektrometallierungen eingesetzt werden [19, 20].

1.2 Kurzbezeichnungen von Oniumsalzen

Gerade durch die große Variationsmöglichkeiten bei der Entwicklung neuer ionischer Flüssigkeiten wurden in den letzten Jahren außergewöhnlich viele neue Oniumsalze synthetisiert. Durch die stetig wachsende Zahl der Verbindungen wurde eine kompakte systematische Namensgebung notwendig. Bei der Kurzbezeichnung ionischer Flüssigkeiten werden in der Literatur unterschiedliche Abkürzungen verwendet. Es hat sich bis zu diesem Zeitpunkt noch kein einheitliches und allgemein akzeptiertes Nomenklaturesystem durchgesetzt. In dieser Arbeit werden ionische Flüssigkeiten bzw. Oniumsalze als Ionenpaar beschrieben. Die Abkürzung des Kations wird in eckigen Klammern und die des Anions ohne Klammern aufgeführt: „[Kation]Anion“.

Tabelle 5: Beispiele für Kurzbezeichnungen verschiedener Kationen und Anionen.

Kation	Abk.	Anion	Abk.
Imidazolium	im	Bis(trifluormethylsulfon)amid	NTf_2
Pyridinium	py	Tetrafluoroborat	BF_4
Pyrrolidinium	pyr	Hexafluorophosphat	PF_6
Ammonium	N	Bromid	Br

Für die Bezeichnung des Kations werden die in Tabelle 5 aufgeführten Abkürzungen verwendet und die Substituenten an den Heteroatomen in Form von *m* für Methyl, *e* für Ethyl usw. oder *C7* für Heptyl, *C8* für Octyl usw. in alphabetischer Reihenfolge vorangestellt (Tab. 6, S. 35, a). Bei verzweigten Substituenten wird die Abkürzung der Seitenkette mit der Positionsangabe vor die Abkürzung der Hauptkette gestellt (Tab. 6, S. 35, b). Eine Ausnahme bilden Tetraalkylammonium-Kationen. Sie werden abgekürzt, indem die Substituenten in Form von Ziffern, also *1* für Methyl, *2* für Ethyl usw. vor

„N“ aufgelistet werden. Zur eindeutigen Kennzeichnung wird ab einer Kettenlänge von zehn Kohlenstoffatomen ein Punkt vor die Ziffer gestellt (Tab. 6, c und d). Als Anionen-Abkürzungen werden überwiegend die Summenformeln verwendet. Für einige Anionen werden jedoch spezielle Kürzel eingesetzt, so wird das Triflat-Anion mit OTf und dementsprechend das Bis-(trifluormethylsulfon)amid-Anion mit NTf₂ abgekürzt (Tab. 5, S. 34).

Tabelle 6: Kurzbezeichnungen einiger Oniumsalze.

Abk.	Name
a [bmim]BF ₄	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
b [3 mbmim]Br	1-(3-Methylbutyl)-3-methylimidazoliumbromid
c [2227 N]NTf ₂	Heptyltriethylammoniumbis(trifluormethansulfon)amid
d [111 .12 N]PF ₆	Dodecyltrimethylammoniumhexafluorophosphat

1.3 Funktionalisierte Oniumsalze

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Oniumsalzen können, wie in Kapitel 1.1 beschreiben, durch die Kombination von Kation und Anion gezielt gewählt und so ein für die entsprechende Anwendung optimales Reaktionsmedium geschaffen werden. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele, in denen ein Reaktionsverlauf durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten optimiert werden konnte [21]. Darüber hinaus können funktionelle Gruppen in die Salze integriert werden um bestimmte Aufgaben zu erfüllen. Derartige anwendungsspezifische ionische Flüssigkeiten werden als „task-specific ILs“ (TSILs) bezeichnet [10, 22]. Eines der ersten Beispiele eines funktionalisierten Oniumsalzes ist das Phosphoniumsulfonat **85** in Abbildung 13.

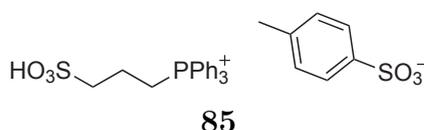


Abbildung 13: Eines der ersten anwendungsspezifischen Oniumsalze.

Zum Einen ist **85** eine ionische Flüssigkeit und fungiert als Lösemittel, zum Anderen trägt es eine Sulfonsäuregruppe, welche als Brönsted-Säure unterschiedlichste Reaktionen wie Veresterungen oder Pinakol-Umlagerungen katalysieren kann [23].

1.3.1 Chirale Oniumsalze

In den letzten Jahren wurde die Funktionalisierung von Oniumsalzen verstärkt für die Synthese von chiralen ionischen Flüssigkeiten genutzt. Die chirale Information kann dabei in Kationen, Anionen oder in beiden enthalten sein [24].

Erste Synthesen chiraler Oniumverbindungen wurden 1996 von HERMANN et al. und 1997 von HOWARD et al. veröffentlicht. HERMANN et al. synthetisierten chirale Imidazoliumsalze als Vorstufe für *N*-heterocyclische Carbene, welche in der asymmetrischen Homogenkatalyse eingesetzt wurden [25]. HOWARTH et al. untersuchten die Verwendung des homochiralen Imidazoliumhalogenides **86** (Abb. 14) als Lewis-Säure-Katalysatoren für Diels-Alder-Reaktionen [26].

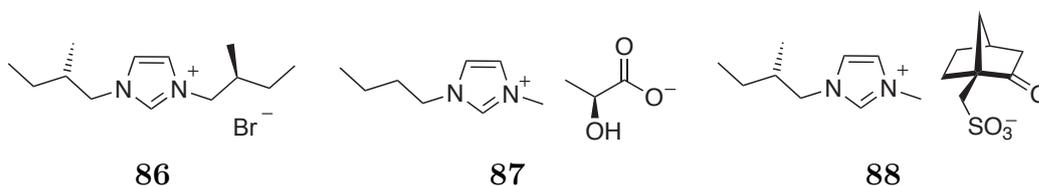


Abbildung 14: Beispiele chiraler ionischer Flüssigkeiten.

Die erste chirale ionische Flüssigkeit **87** (Abb. 14) wurde von SEDDON und Mitarbeiter dargestellt [27]. Diese wurde als chirales Lösemittel für Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt. Durch die Verwendung der Lactat-IL **87** war die Isolation des Produktes sehr einfach und die Reaktion zeigte eine gute *endo/exo*- jedoch keinerlei Enantioselektivität. WASSERSCHIED et al. stellten im Jahr 2002 eine Reihe chiraler ionischer Flüssigkeiten vor, welche direkt aus chiralen Naturstoffen zugänglich sind (Abb. 15) [28].

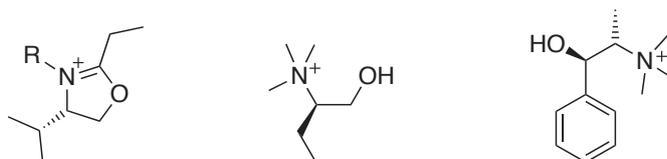


Abbildung 15: Kationen chiraler ionischer Flüssigkeiten basierend auf chiralen Naturstoffen.

Hierzu zählen zum Beispiel chirale Oxazoliniumsalze, welche leicht aus (*S*)-Valinmethylester und Propionsäure dargestellt werden können und chirale Hydroxyammoniumsalze. Diese sind durch Alkylierung von enantiomerenreinen Aminoalkoholen oder Phenylethylamin-Alkaloiden wie Ephedrin zugänglich. Ausgehend von enantiomerenreinen Naturstoffen

aus dem „chiral pool“ wurden viele weitere chirale ionische Flüssigkeiten dargestellt, da die enantiomerenreinen Ausgangsverbindungen leicht verfügbar sind [24, 29–31].

Allerdings gab es neben dem 1-Butyl-3-methylimidazolium-*(L)*-lactat **87** (Abb. 14, S. 36) nur wenige Beispiele chiraler ionischer Flüssigkeiten, welche die chirale Information im Anion trugen. OHNO und Mitarbeiter synthetisierte 2005 eine Reihe hydrophiler ionischer Flüssigkeiten mit natürlichen Aminosäuren als Anion (Abb. 16) [32].

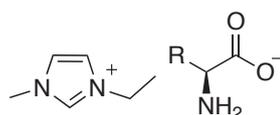


Abbildung 16: Ionische Flüssigkeiten mit natürlichen Aminosäuren als Anion.

Die physikochemischen Eigenschaften der Aminosäure-ILs (Abb. 16) sind stark von den Eigenschaften der verwendeten Aminosäuren abhängig. Durch eine Modifikation der Amino- oder Carbonsäuregruppe können daher die Eigenschaften der Salze weiter variiert werden. OHNO stellte 2006 eine Reihe Aminosäure-ILs vor, die mit *N*-Trifluormethansulfonyl- und einer Methylestergruppe modifiziert waren (Abb. 17) [33]. Während die meisten funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten mit chiralen Anionen hydrophil sind, stellten diese Oniumamino säuresalze erstmals eine Klasse hydrophober chiraler ionischer Flüssigkeiten bereit.

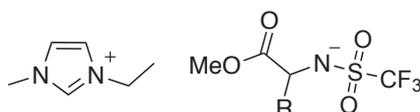


Abbildung 17: Die ersten hydrophoben chiralen ionischen Flüssigkeiten [33].

Eine weitere sehr interessante Klasse ionischer Flüssigkeiten basierend auf einem chiralen Boratanion wurde von LEITNER vorgestellt (Abb. 18). Das Anion ist aus der enantiomerenreinen (*S*)-Äpfelsäure und Borsäure leicht zugänglich [34].

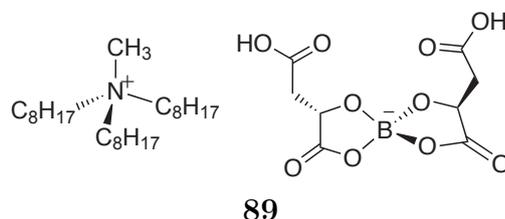


Abbildung 18: Ionische Flüssigkeit mit chiralem Boratanion.

1.4 Untersuchung der Struktur ionischer Flüssigkeiten

Während die Synthese und die physikochemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten sehr intensiv untersucht wurden, befinden sich Studien über ihre Flüssigphasenstruktur noch in ihrer Anfangsphase. Informationen über Kation-Kation-, Kation-Anion-Wechselwirkung und die Beweglichkeit der Ionen in diesen flüssigen Salzen sind bisher sehr rar [35]. Ionische Flüssigkeiten mit Imidazoliumkationen finden eine breite Anwendung und sind daher auch die strukturell am besten untersuchten Salze.

Eine oft verwendete experimentelle Methode bei strukturellen Untersuchungen von Flüssigkeiten ist die Neutronenbeugung [6]. Bei Neutronenbeugungsexperimenten wird die inelastische Streuung von Neutronen an Atomkernen analysiert und daraus Information über die Struktur der untersuchten Probe abgeleitet. HARDACRE et al. untersuchte 1,3-Dimethylimidazoliumhexafluorophosphate **90** und 1,3-Dimethylimidazoliumchloride **91**. Aus der Analyse der experimentellen Daten mit empirischen Strukturverfeinerungsmethoden konnte beispielsweise die radiale Verteilung der Anionen um die Imidazoliumkation abgeleitet werden (Abb. 19) [4]. Auf Grund der geringen Verfügbarkeit von Neutronen-Diffraktometern und der sehr aufwendigen Analyse der Daten wurden bisher jedoch nur wenige ionische Flüssigkeiten durch Neutronenbeugungsexperimente untersucht.

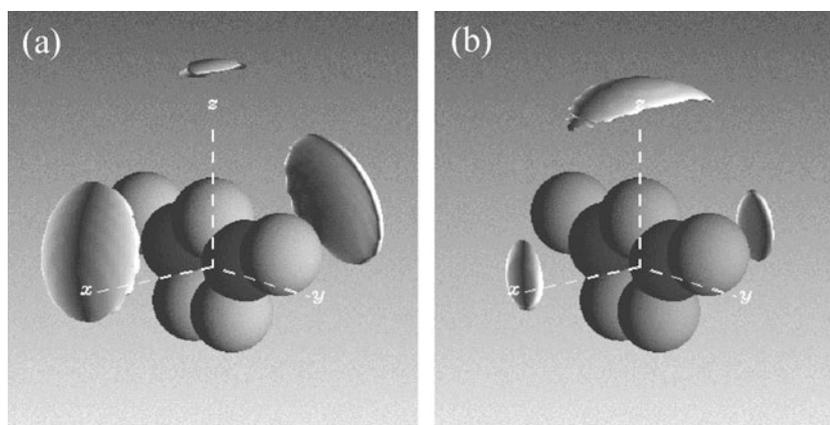


Abbildung 19: Wahrscheinlichkeitsverteilung von a) dem Hexafluorophosphatanion und b) dem Chloridanion um das Imidazoliumkation in 1,3-Dimethylimidazoliumhexafluorophosphate **90** und 1,3-Dimethylimidazoliumchlorid **91**. Quelle: [4].

Eine weitere nützliche Methode bei strukturellen Untersuchungen von ionischen Flüssigkeiten ist die NMR-Spektroskopie [36]. OSTERYOUNG und Mitarbeiter konnte mit NOE-Experimenten den intermolekularen Kontakt zwischen Kationen der ionischen Flüssig-

keit 1-Ethyl-2-methylimidazoliumtetrachloroaluminat beobachten [37] und so zeigen, dass diese Methode prinzipiell geeignet ist um Informationen über die Flüssigphasenstruktur, im Speziellen Kation-Kation-Wechselwirkungen, zu erhalten. MELE et al. nutzen dann ein- und zweidimensionale NOE-Experimente um Kation-Kation-Abstände von Dialkylimidazoliumtetrafluoroboratsalze zu bestimmen und entwickelte ein Bild über die relative Anordnung der Kationen zueinander [38]. Kation-Anion-Wechselwirkungen in reinen und verdünnten Imidazoliumsalzen mit Tetrafluoroborate- und Bis(trifluormethansulfon)amid-Anionen wurden von PREGOSIN und Mitarbeiter mit $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimenten untersucht [39]. Bei diesen Experimenten konnte eine ausgeprägte Ionenpaarbildung in klassischen Lösemittel beobachtet werden.

Neben experimentellen Methoden wurden auch theoretische Methoden wie quantenmechanische Berechnungen und molekulardynamische Simulation genutzt um Informationen über die Struktur ionischer Flüssigkeiten zu erhalten. HUNT untersuchte beispielsweise mit quantenmechanischen Berechnungen die räumliche Anordnung eines Tetrafluoroboratanions bezogen auf das 1-Butyl-3-methylimidazoliumkation in der Gasphase und zeigte, dass die Anordnung des Anions über und unter sowie an den fünf Seiten in der Ebene (Abb. 20) des 1-Butyl-3-methylimidazoliumkations zu stabilen Gasphasenionenpaaren führt [1].

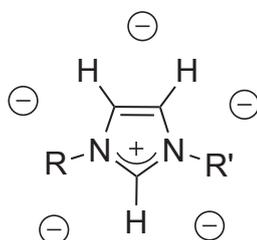


Abbildung 20: Fünf Anordnungen von Anionen in der Ebene des Imidazoliumrings die zu stabilen Gasphasenionenpaaren führen [1].

Kraftfelder für molekulardynamische Simulation ionischer Flüssigkeiten wurden von LOPES für Imidazolium-, Pyridinium- und Phosphonium-Kationen mit Chlorid, Bromid und Dicyanamid-Anionen [2] und von LUDWIG für Imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amidsalzen [3] entwickelt. Sie konnten zeigen, dass sich mit den Kraftfelder die Struktur von ionischen Flüssigkeiten beschreiben lässt indem berechnete physikalische Eigenschaften mit experimentellen Daten verifiziert wurden. Daher stützen sich auch theoretische strukturell Untersuchungen ionischer Flüssigkeiten auf experimentelle Methoden und deren Ergebnisse.

1.5 Synthese von Oniumsalzen

1.5.1 Unfunktionalisierte Oniumsalze der Stickstofffamilie

Unfunktionalisierte Oniumkationen der Stickstofffamilie werden überwiegend in Form ihrer Halogenidsalze generiert. Dies kann durch Alkylierung eines tertiären Amins oder eines *N*-Heterocyclus unter relativ milden Reaktionsbedingungen ohne Lösemittel erreicht werden (Abb. 21) [6]. Für die Alkylierung stehen viele Halogenalkane, Alkylsulfate und Alkyltriflate zur Verfügung, mit denen eine große Anzahl von Oniumhalogeniden synthetisiert werden können.

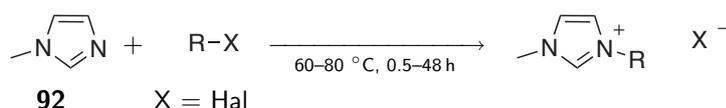


Abbildung 21: Allgemeine Darstellung von Dialkylimidazoliumhalogeniden [6].

Für die Quaternisierung von reaktionsträgen Aminen wie Triethylamin wurden spezielle Hochdrucksyntheseverfahren entwickelt, mit denen Tetraalkylammoniumbromide in hervorragenden Ausbeuten dargestellt werden können (Abb. 22) [9].

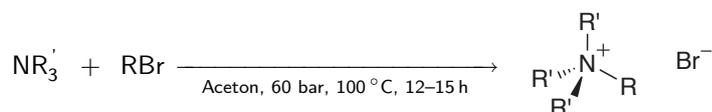


Abbildung 22: Hochdrucksynthese von Tetraalkylammoniumbromiden [9].

Die oft stark hygroskopischen Oniumhalogenidsalze können in einer Anionenmetathese weiter derivatisiert werden. Um zum Beispiel den Schmelzpunkt der Salze zu erniedrigen, kann das Halogenidion gegen ein schwach koordinierendes Anion, wie Bis(trifluormethansulfon)amid oder Tetrafluoroborat, ausgetauscht werden.

Für die Synthese hydrophober Oniumsalze bietet sich eine Anionenmetathese in Wasser an. Wird eine wässrige Lösung des hydrophilen Halogenidsalzes mit der freien Säure oder einem Salz des gewünschten Anions versetzt, bildet das entstehende hydrophobe Oniumsalz eine zweite Phase aus. Diese kann dann durch Phasenseparation abgetrennt oder mit einem wasserunlöslichen organischen Lösemittel extrahiert werden. Diese Methode wird zum Beispiel bei der Darstellung von Bis(trifluormethansulfon)amid-Salzen angewendet (Abb. 23, S. 41) [40].

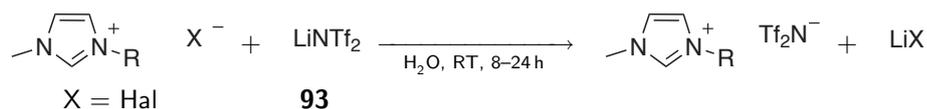


Abbildung 23: Darstellung von Bis(trifluormethansulfon)amid-Salzen durch Anionenmetathese in Wasser [40].

Bei der Darstellung hydrophiler Oniumsalze wird die Möglichkeit genutzt anorganische Nebenprodukte während der Reaktion auszufällen. Zum Beispiel können Oniumhalogenide mit einem Alkalisalz des gewünschten Anions in organischen Lösemittel umgesetzt werden (Abb. 24) [41, 42]. Die Alkalihalogenide fallen dabei auf Grund ihrer typischerweise schlechten Löslichkeit in organischen Solvenzien aus und können zusätzlich durch Waschen mit Wasser entfernt werden.

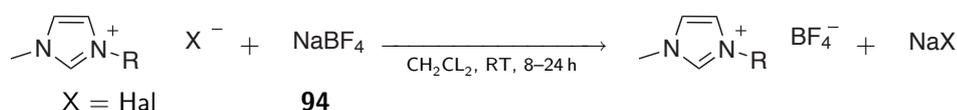


Abbildung 24: Darstellung von Tetrafluoroborat-Salzen durch Anionenmetathese in organischen Lösemitteln. [41].

Neben einem Anionenaustausch durch die Umsetzung mit Metallsalzen können auch mittels Ionenaustauscherharz zunächst Oniumhydroxide aus ihren Halogenidsalzen dargestellt werden und diese dann mit der freien Säure des gewünschten Anions neutralisiert werden [32]. Dabei wird außer dem gewünschten Produkt nur Wasser gebildet und eine weitere Reinigung ist meist nicht notwendig (Abb. 25).

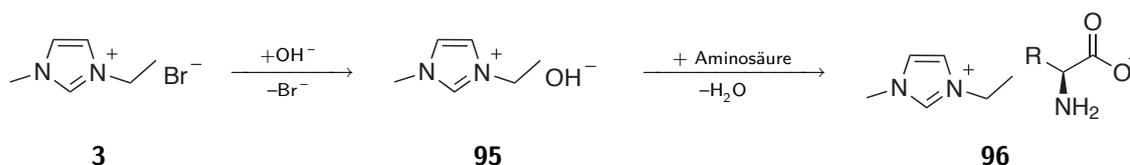


Abbildung 25: Darstellung von Oniumsalzen mit Aminosäureanionen aus Aminosäuren und Oniumhydroxiden [32].

Diese Methode ist wegen der unzureichenden Stabilität vieler Oniumkationen gegenüber den stark basischen Bedingungen bei der Darstellung der Oniumhydroxide begrenzt und setzt die Verfügbarkeit der freien Säure des gewünschten Anions voraus.

1.5.2 Funktionalisierte Oniumkationen

Das in Kapitel 1.5.1 vorgestellte Konzept zur Synthese unfunktionalisierter Oniumkationen durch eine Alkylierung von tertiären Aminen oder *N*-Heterozyklen lässt sich prinzipiell auch bei der Darstellung von funktionalisierten Kationen anwenden. Hierfür müssen jedoch geeignete funktionalisierte Alkylierungsmittel zugänglich sein. Hydroxyfunktionalisierte Imidazoliumsalze lassen sich beispielsweise durch die Quaternisierung von Alkylimidazolen mit Hydroxyhalogenalkanen darstellen [43, 44]. Diese Methode ist jedoch durch die geringe Verfügbarkeit von Hydroxyhalogenalkanen stark eingeschränkt.

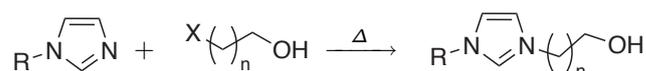


Abbildung 26: Quaternisierung von Alkylimidazolen mit Hydroxyalkanen.

Oftmals ist es notwendig die gewünschte funktionelle Gruppe vor der Quaternisierung einzuführen. Für die Darstellung von chiralen hydroxyfunktionalisierten Oniumsalzen werden zum Beispiel zunächst die entsprechenden neutralen Vorstufen durch eine nukleophile Ringöffnung von terminalen Epoxiden synthetisiert. (*R*)-1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-imidazol **97**, welches durch die Reaktion von Imidazol **98** mit (*R*)-Styroloxid **99** dargestellt werden kann (Abb. 27) [45–48], ist beispielsweise eine geeignete Vorstufe für hydroxyfunktionalisierte Imidazoliumsalze, da sie mit gängigen Alkylierungsmitteln in die entsprechenden Salze überführt werden kann.

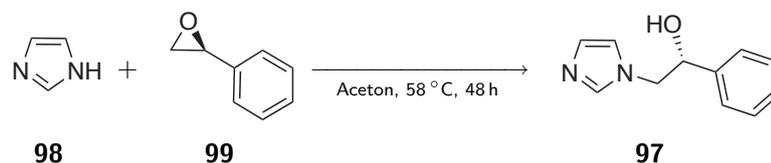


Abbildung 27: Synthese von (*R*)-1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-imidazol **97** aus Imidazol **98** und (*R*)-Styroloxid **99** [48].

1.5.3 Funktionalisierte Anionen

Wie bereits in Teil III, Abschnitt 1.3.1, S. 36 erwähnt, existiert bisher nur eine geringe Anzahl funktionalisierter Anionen. Die Mehrzahl sind in Form ihrer Säuren, z.B. Aminosäuren oder Milchsäure, als Naturstoffe leicht zugänglich und werden direkt in der Anionenmetathese (Teil III, Abschnitt 1.5.1, S. 40) verwendet. Ein weiterer Teil verwendet gängige Strukturmotiven, wie Bis(trifluormethansulfon)amid [33] oder Tetrafluoroborat

[8, 9, 49], in Kombination mit einem zusätzlichen funktionstragenden Teil. Prinzipiell kann der funktionelle Teil mit gängigen Methoden der organischen Chemie dargestellt werden und dann die anionbildende funktionelle Gruppe eingeführt werden. Zum Beispiel lassen sich funktionalisierte Amine durch eine *N*-Trifluormethansulfonylierung in Trifluormethansulfonamid-Analoga (Abb. 28) überführen.

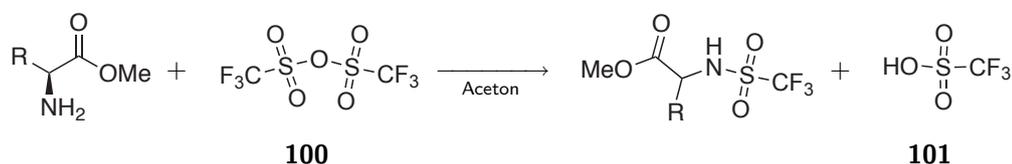


Abbildung 28: Trifluormethansulfonamid-Analoga aus der *N*-Trifluormethansulfonylierung von Aminosäureanionen.

Organoborverbindungen stellen eine Klasse von Substanzen dar, aus der zahlreiche funktionalisierte Organoboratanionen zugänglich sind. Besonders Kaliumorganotrifluorborate bieten als Tetrafluorborat-Analoga eine interessante Möglichkeit neue funktionalisierte Oniumsalze für den Bereich der ionischen Flüssigkeiten (siehe Teil III, Abschnitt 2.2, S. 47) zu erschließen.

2 Kaliumorganotrifluoroborate

Organoborverbindungen gehören seit der Entdeckung der Suzuki-Miyaura-Kupplung im Jahre 1979 zu den meist genutzten Reagenzien für übergangsmetallkatalysierte C-C-Knüpfungsreaktionen. Jedoch sind viele Organoborverbindungen, besonders Alkyl- und Alkenylborane, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, da das unbesetzte *p*-Orbital des Bors leicht mit Sauerstoff und Wasser reagiert. Im Gegensatz dazu sind Organotrifluoroboratsalze stabil gegenüber Sauerstoff, Wasser und nukleophilen Verbindungen und können durch zahlreiche Reaktionen derivatisiert werden [50]. Auf Grund ihrer hohen Stabilität können perfluorierte Organotrifluoroboratsalze sogar als Elektrolyte in Lithiumionenbatterien verwendet werden [9].

2.1 Synthese von Organotrifluoroboratsalzen

Die erste Synthese eines Kaliumorganotrifluoroboratsalzes wurde 1960 von CHAMBERS beschrieben (Abb. 29) [51]. Bei der Umsetzung von Trifluormethyltrimethylzinn **102** mit Bortrifluorid-Gas wird Trimethylzinntrifluormethyltrifluorborat gebildet, welches im Gleichgewicht mit Trifluormethylbordifluorid liegt. Trifluormethylbordifluorid kann dann mit Kaliumfluorid zu Kaliumtrifluormethyltrifluorborat **103** umgesetzt werden (Abb. 29).

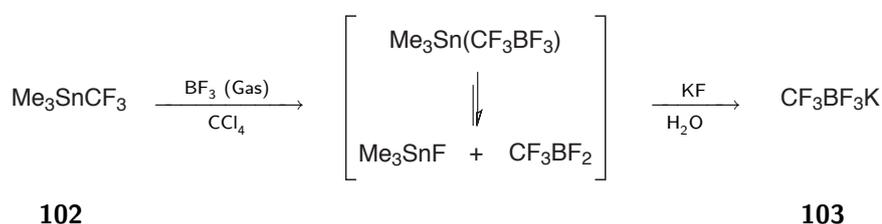


Abbildung 29: Die erste Synthese eines Kaliumorganotrifluoroboratsalzes [51].

Eine Reihe sehr stabiler und nicht hygroskopischer Kaliumorganotrifluoroboratsalze wurde anhand der beschriebenen Transmetallierung von Organozinnverbindungen dargestellt. Auf Grund der als Intermediate auftretenden instabilen und hochreaktiven Dihalogborane und der Verwendung von Organozinnverbindungen fand diese Darstellungsmethode jedoch keine breite Anwendung. Daher zählten Kaliumorganotrifluoroborate lange zu den seltenen Verbindungen in chemischen Laboratorien. Erst nach der Veröffentlichung einer sehr effizienten Darstellungsmethode für Organotrifluoroboratsalze von VEDEJS durch die Fluorierung von Arylboronsäuren mit Kaliumhydrogenfluorid im

Jahre 1995 fanden auch Kaliumorganotrifluoroborate Einzug in die organische Synthesechemie (Abb. 30) [52].

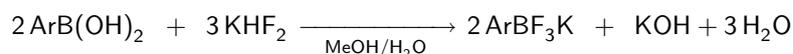


Abbildung 30: Darstellung von Kaliumaryltrifluoroboraten aus Boronsäuren [52].

Ausgehend von Organoboronsäuren, welche durch zahlreiche klassische Methoden der Organoboron-Synthese zugänglich sind, können Kaliumorganotrifluoroborate relativ einfach generiert werden. Eine detaillierte Übersicht wird von DARSES und GENET gegeben [53]. Zum Beispiel können zunächst Organoboronsäuren, ausgehend von Arylbromiden, durch Lithium-Halogen-Austausch oder oxidative Insertation von Magnesium gefolgt von einer Borierung und anschließender Hydrolyse dargestellt werden. Durch die weitere Umsetzung der erhaltenen Organoboronsäuren mit Kaliumhydrogenfluorid werden die entsprechenden Aryltrifluoroborate in sehr guten Ausbeuten und funktionalisierte Aryltrifluoroborate in moderaten Ausbeuten erhalten [52–54]. Im Hinblick auf die Instabilität vieler dreiwertiger Organoboronderivate wurden Eintopf-Methoden entwickelt, bei denen die Organoboronintermediate direkt umgesetzt werden. Zum Beispiel beschreibt DARSES, dass nach einer *in situ*-Generierung von Aryltrimethoxyboraten bzw. Aryldimethoxyboranen die Alkoxy-Liganden direkt mit KHF_2 ausgetauscht werden können (Abb. 31) [50].

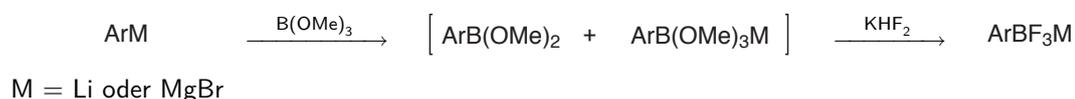


Abbildung 31: Eintopf-Synthese von Kaliumorganotrifluoroboratsalzen [50].

Durch die zuvor beschriebene Methode des Lithium-Halogen-Austausches und dem „*in situ* quench“ mit Trialkoxyboranen können auch sehr instabile Metallorganyle bei der Darstellung von funktionalisierten Organotrifluoroboraten verwendet werden. Beispielsweise können Kaliumiod- und Kaliumbrommethyltrifluoroborate ausgehend von Dihalogenmethan durch Lithium-Halogen-Austausch, Borierung und *in situ*-Umsetzung mit KHF_2 in sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Abb. 32) [55].

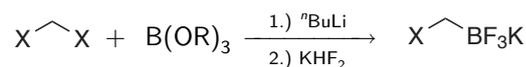


Abbildung 32: Darstellung von Kaliumiod- und Kaliumbrommethyltrifluoroboraten aus Dihalogenmethan.

Die Isolation und Reinigung von Kaliumorganotrifluoroboratsalzen gestaltet sich oft sehr einfach, da die Produkte aus der Reaktionsmischung ausgefällt und einfach abfiltriert werden können [52] oder durch Extraktion mit Aceton aus der Reaktionsmischung isoliert werden können [50]. Da die anorganischen Nebenprodukte KF, KHF₂ oder KBF₄ in Aceton schwer löslich sind, werden sehr reine Produkte erhalten. Die Isolation der Kaliumorganotrifluoroboratsalze durch Extraktion mit Aceton erwies sich als universell und sehr effizient und wurde von vielen Arbeitsgruppen erfolgreich angewendet [53]. Darüber hinaus können viele Organotrifluoroborate aus Acetonitril oder einem Gemisch aus Acetonitril/Ether umkristallisiert werden [56].

Eine weitere wichtige Darstellungsmethode für Kaliumorganotrifluoroborate basiert auf der übergangsmetallkatalysierten oder klassischen Hydroborierung von Alkenen oder Alkinen. So können zum Beispiel (*E*)-(2-Phenylethenyl)trifluoroborate oder andere Alkenylderivate durch eine Hydroborierung und anschließende Umsetzung mit KHF₂ in einer Eintopfreaktion ohne Isolation der Boronsäuren in sehr hohen Ausbeuten dargestellt werden (Abb. 33) [57].

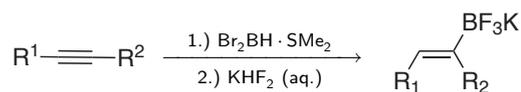


Abbildung 33: Darstellung von Kaliumalkenyltrifluoroboraten durch Hydroborierung [57].

Die Synthese funktionalisierter Organoborverbindungen gestaltet sich oft schwierig, da die bestehenden Methoden, wie Transmetallierung und Hydroborierung, zu vielen funktionellen Gruppen inkompatibel sind. Organoborverbindungen sind Lewis-acide und reagieren daher mit Basen und Nucleophilen. Daher sind die nachträgliche Einführung von funktionellen Gruppen und allgemein Transformationen von Organoborverbindungen in der Literatur kaum beschrieben [50]. Dahingegen erwiesen sich Kaliumorganotrifluoroborate als sehr stabil unter basischen Reaktionsbedingungen und gegenüber Nucleophilen. Dies wurde von MOLANDER und Mitarbeitern anhand der Epoxidierung und Ozonolyse [58] von ungesättigten Derivaten, der Oxidation hydroxysubstituierter Derivate [59] und der Verwendung von azidsubstituierten Derivaten von Kaliumorganotrifluoroboraten in 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen [60] eindrucksvoll demonstriert. Funktionalisierte Organotrifluoroborate können auch durch eine direkte nukleophile Substitution von Kaliumhalogenmethyltrifluoroboraten dargestellt werden. So kann das Halogen in Brom- bzw. Iodmethyltrifluoroboratsalzen mit unterschiedlichen Nucleophilen (Nu) wie Lithium- oder Grignardreagenzien, Aminen, Alkoxiden, stabilisierten Carbanionen oder Cyanidionen substituiert werden (Abb. 34, S. 47) [55].

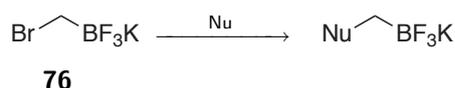


Abbildung 34: Nucleophile Substitution von Brom in $\text{BrCH}_2\text{BF}_3\text{K}$ **76** [55].

2.2 Organotrifluoroboratsalze

In der Literatur lassen sich nur sehr wenige Beispiele von Oniumorganotrifluoroboratsalzen finden. Überwiegend werden Kaliumorganotrifluoroboratsalze zur Verbesserung der Löslichkeit in Tetrabutylammoniumsalze überführt [61, 62]. Tetrabutylammoniumorganotrifluoroboratsalze sind sehr gut löslich in polaren und unpolaren Lösemitteln und können leicht durch die Umsetzung der Kaliumorganotrifluoroborate mit Tetrabutylammoniumhalogeniden dargestellt werden (Abb. 35) [63].

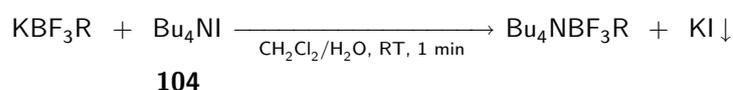


Abbildung 35: Darstellung von Tetrabutylammoniumorganotrifluoroboratsalzen durch Kationenmetathese.

MATSUMOTO und Mitarbeiter berichteten über eine Reihe von 1,3-Dialkylimidazolium- und quaternären Ammoniumkationen, die mit schwachkoordinierenden Perfluoralkyltrifluoroboratanionen hydrophobe und niedrigschmelzende ionische Flüssigkeiten bilden [8, 9]. Auf Grund ihrer ausgeprägten Hydrophobie sind Perfluoralkyltrifluoroborate im Vergleich zu analogen Tetrafluoroborat-Salzen wesentlich resistenter gegenüber Hydrolyse und die erhaltenen ionischen Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine hohe chemische und elektrochemische Stabilität aus.

DYSON und Mitarbeiter synthetisierten eine Serie von ionischen Flüssigkeiten basierend auf einem nitril-funktionalisierten Organotrifluoroboratanion. Ausgehend von But-3-enitril **105** kann durch eine Hydroborierung und anschließender Fluorierung mit KHF_2 das funktionalisierte Kaliumorganotrifluoroboratsalz **106** dargestellt werden (Abb. 36) [49].

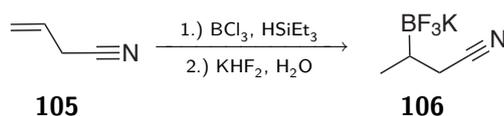


Abbildung 36: Darstellung des Nitril-funktionalisierten Kaliumorganotrifluoroboratsalzes **106** [49].

Durch Metathese mit Imidazoliumhalogeniden wurden ionische Flüssigkeiten erhalten, welche im Vergleich zu den entsprechenden Tetrafluoroborat-Analoga ähnlich niedrige Schmelzpunkte aufweisen (Tab. 7). Chirale Organotrifluoroboratanionen wurden nach meinem Wissen bisher noch nicht für die Synthese von ionischen Flüssigkeiten eingesetzt.

Tabelle 7: Beispiele für Nitril-funktionalisierte Imidazoliumorganotrifluoroborate [49].

The image shows two chemical structures. On the left is an imidazolium cation with a five-membered ring containing two nitrogen atoms, one of which is positively charged and substituted with an R¹ group. On the right is a trifluoroborate anion (BF₃⁻) coordinated to a nitrile group (-C≡N) which is attached to a propyl chain.

R ¹	IL	Smp. ^a / °C
C ₄ H ₉	107	-84.5 (-81.0)
CH ₂ CH=CH ₃	108	-89.2 (-81.1)
CH ₂ CH≡CH ₃	109	-84.5
C ₃ H ₆ COOH	110	-58.6 (-58.0)
C ₃ H ₆ C≡N	111	-76.6 (-71.9)

^ain () Smp. des BF₄-Analogons.

3 Fluorierte Imidazolverbindungen

Fluorierte Imidazolderivate werden fast ausschließlich in biochemischen und pharmazeutischen Studien verwendet. Hierbei nutzt man die Möglichkeit, mittels enzymatischer Biosynthesen, Fluoranaloga des Histidin (Abb. 37) als Ersatz für die natürliche Aminosäure in Proteine einzubinden [64]. Gegenüber Histidin ist der pK_s -Wert des Imidazolrings der Fluoranaloga stark herabgesetzt und die Verbindung wird daher im Bereich des physiologischen pH-Werts nicht protoniert. Dies wird unter anderem bei pH-Wert abhängigen Stabilitätsstudien von vor Milzbrand schützenden Antigenen genutzt, welche Histidin enthalten [65]. Auf Grund des niedrigen pK_s -Wert besitzen ringfluorierte Histidinderivate gegenüber Histidin auch eine erhöhte Antimalaria-Aktivität [66].



Abbildung 37: Beispiele für Fluoranaloga von Histidin.

Des Weiteren erlaubt der Einsatz von fluorierten Aminosäuren wie 2- oder 4-Fluorhistidin **112** und **113** auf Grund des sehr empfindlichen NMR-aktiven Fluorkerns (^{19}F) detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen von Proteinen und Peptidanaloga [67]. Insgesamt sind in der Literatur nur wenige fluorierte Imidazolderivate zu finden. Die Synthesen dieser Derivate basieren alle auf einer photochemischen Variante der Balz-Schiemann-Reaktion [68].

3.1 Synthese ringfluorierter Imidazole

Die Balz-Schiemann-Reaktion war eine der ersten Methoden für die Synthese ringfluorierter, aromatischer Verbindungen. Bei der Reaktion werden Arylfluoride durch eine thermische Zersetzung von Aryldiazoniumtetrafluoroboraten oder -hexafluorophosphaten gebildet (Abb. 38) [69].

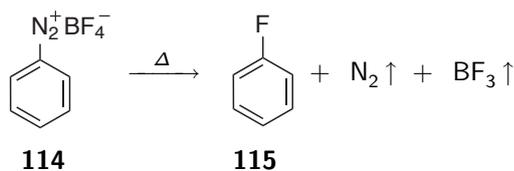


Abbildung 38: Beispiel für eine Balz-Schiemann-Reaktion mit Phenylidiazoniumtetrafluoroboraten **114**.

Für eine effektive Zersetzung der Aryldiazoniumsalze sind oft hohe Temperaturen erforderlich, was zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann [70]. Daher sind die Ausbeuten der fluorierten Produkte stark von der Natur des Substrates abhängig. Zum Beispiel sind ringfluorierte Imidazole durch eine thermische Zersetzung der entsprechenden Diazoniumimidazole gar nicht darstellbar [68]. COHEN und Mitarbeiter untersuchten 1971 deshalb die selektive Anregung des Diazoniumchromophors von Imidazolderivaten durch Belichtung und entwickelten eine photochemische Variante der Balz-Schiemann-Reaktion. Die Belichtung des Diazoniumchromophors mit UV-Strahlung führt zu einer effizienten Abspaltung von Stickstoff und bietet so die Möglichkeit, fluorierte Imidazolinderivate unter sehr milden Bedingungen darzustellen (Abb. 39) [68, 71, 72].

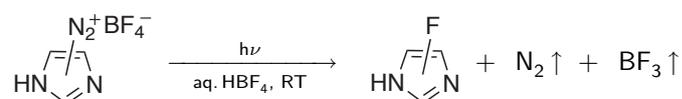


Abbildung 39: Darstellung ringfluorierter Imidazolderivate durch die photochemische Balz-Schiemann-Reaktion [68].

Mechanistische Untersuchungen der Balz-Schiemann-Reaktion [73] zeigten, dass sowohl bei der thermischen als auch der photochemischen Reaktion, eine heterolytische Zersetzung der Diazoniumsalze stattfindet. Das bei der Reaktion gebildete Arylkation kann dann mit nukleophilen Lösemitteln reagieren. So können Wasser und Alkohole mit Fluoridionen als Nukleophil konkurrieren und Phenole und Arylether als Nebenprodukte gebildet werden (Abb. 40).

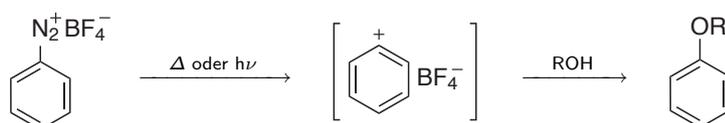


Abbildung 40: Nebenreaktionen des, bei der Balz-Schiemann-Reaktion gebildeten, Arylkation mit nukleophilen Lösemitteln.

Die Vorteile dieser Methode, insbesondere der photochemischen Variante, überwiegen jedoch. So ist die Methode generell anwendbar und die Diazoniumsalze können *in situ* aus den entsprechenden Aminen generiert werden (Abb. 41) [73].

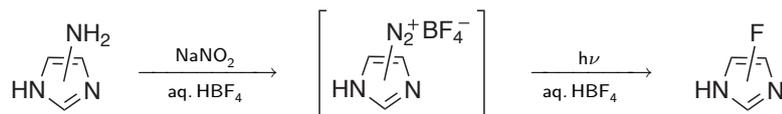


Abbildung 41: Photochemische Balz-Schiemann-Reaktion mit *in situ*-Generierung des Diazoniumsalzes [50].

Die wichtigste Anwendung der photochemischen Balz-Schiemann-Reaktion ist daher die *in situ* Fluordediazotierung heterocyclischer Amine deren Diazoniumsalze äußerst instabil sind und daher nicht isoliert werden können [73]. Sie ist oft der einzige Zugang zu fluorierten Heterocyclen wie den Fluorimidazolderivaten in Abbildung 37 (S. 49) und Abbildung 42.

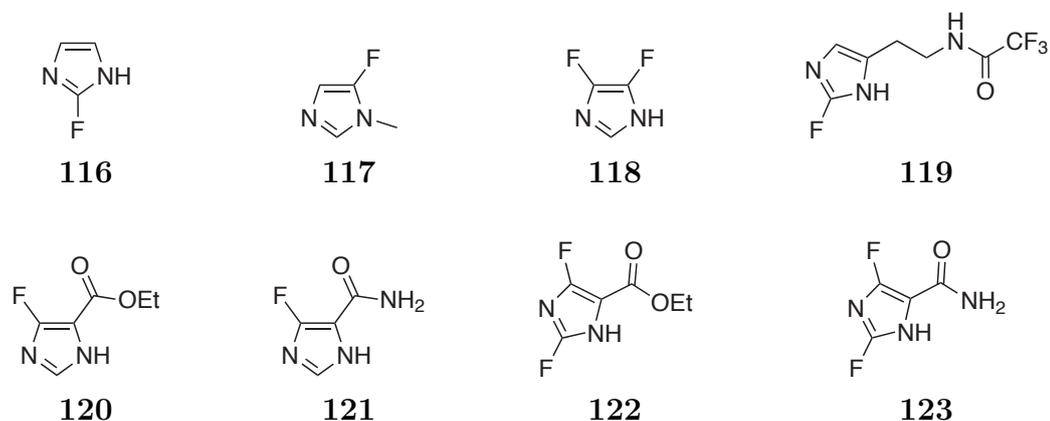


Abbildung 42: Fluorimidazole aus photochemischen Fluordediazotierungen [73].

Während stabile Amine wie das 2-Aminoimidazol als Startmaterial für die Darstellung von fluorierten Heterocyclen in der *in situ* Fluordediazotierung eingesetzt werden können, ist die Stabilität anderer heterocyclischer Amine so gering, dass ihre Isolierung nicht möglich ist und sie nicht direkt als Substrate zur Verfügung stehen. In diesen Fällen besteht die Möglichkeit das heterocyclische Amin ebenfalls *in situ* zu generieren. Zum Beispiel kann das für die Synthese von 4(5)-Fluorimidazol **117** benötigte instabile Amin **124** aus dem entsprechenden Nitroderivat **53** durch eine katalytische Hydrierung oder durch Reduktion mit Zink in Tetrafluoroborsäure dargestellt werden (Abb. 43) [71, 73]. Eine weitere Möglichkeit bietet der Einsatz geschützter heterocyclischer Amine. So kann 4(5)-Aminoimidazol **124** durch Lösen des *tert.*-Butyl-1*H*-imidazol-5-ylcarbamates **125** in Tetrafluoroborsäure generiert werden (Abb. 43) [71].

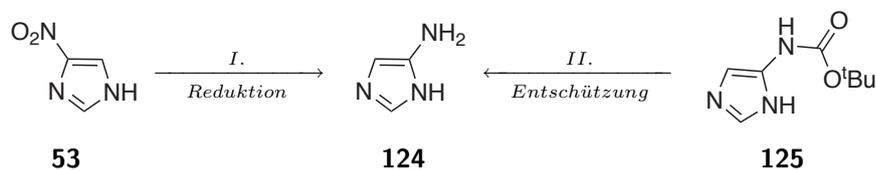


Abbildung 43: *In situ*-Generierung von instabilen Aminoimidazolen [71, 73].

Die in der Literatur beschriebenen Synthesen von 4(5)-Fluorimidazol **117** verwenden fast ausschließlich *tert.*-Butyl-1*H*-imidazol-5-ylcarbamate **125** als Ausgangsstoff [64, 68,

71, 72, 74]. Im Gegensatz zu der *in situ*-Erzeugung aus dem Nitroimidazolderivat **53** wird das fluorierte Produkt **117** mit diesem Substrat in erheblich besseren Ausbeuten erhalten.

3.2 Synthese von 1*H*-Imidazol-5-ylcarbamaten

Es gibt keine allgemeine, breit anwendbare Methode für die Synthese substituierter Imidazole [75]. In Abhängigkeit der Substituenten müssen verschiedene Strategien für den Aufbau des Imidazolrings angewendet werden. α -Aminoketone oder α -Aminoaldehyde dienen oft als wichtige Synthone für die Darstellung verschiedenster Imidazole. So führt die Reaktion von α -Aminoketonen mit Cyanamin **126** zu 2-Aminoimidazolen (Abb. 44).

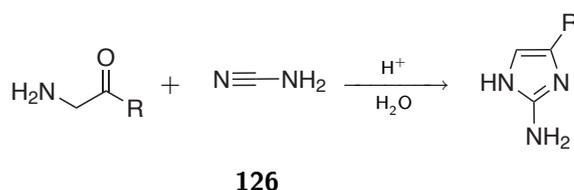


Abbildung 44: Reaktion von α -Aminoketonen mit Cyanamin **126**.

Bei der Marckwald-Synthese werden Imidazol-2-thiole durch die Reaktion von α -Aminoketonen oder α -Aminoaldehyden mit Thiocyanaten gebildet (Abb. 45) [75].

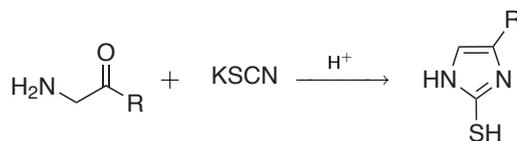


Abbildung 45: Die Marckwald-Synthese zur Darstellung von Imidazol-2-thiolen.

JONES verwendete diese Methode um eine Reihe von Imidazol-4(5)-carbonsäureestern darzustellen [76]. Ausgehend von leicht verfügbarem Glycinethylesterhydrochlorid wurde eine Synthesesequenz beschrieben mit der *N*-substituierte Imidazol-4(5)-carbonsäureester in 35 bis 40 %-iger Ausbeute erhalten werden können (Abb. 46 und Abb. 47, S. 53).

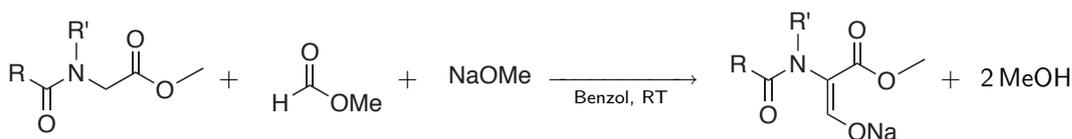


Abbildung 46: Formylierung von substituierten Glycinesterderivaten.

N-acylierte Glycinerester ließen sich mit der Claisen-Methode [77] leicht formylieren und so die Natriumenolatsalze der *N*-Acyl-*C*-formylglycinerester darstellen (Abb. 46, S. 52).

N-Acyl-*C*-formylglycinerester reagierten unter sauren Bedingungen mit Thiocyanat zu den entsprechenden Imidazol-2-thiol-5-carbonsäureestern (Abb. 47) [76]. Die Reaktion verlief problemlos mit *N*-Acetyl- und *N*-Formylderivaten, jedoch nicht mit *N*-Benzoylgeschützten Glycinen. Die Natriumenolatsalze konnten direkt bei der Cyclisierung verwendet werden, ohne sie vorher mittels Hydrolyse in die entsprechenden α -Aminoaldehyde überführen zu müssen.

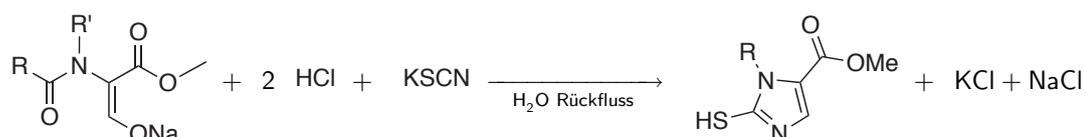


Abbildung 47: Marckwald-Synthese von Imidazol-2-thiol-4(5)-carbonsäureester [76].

Versetzte man eine wässrige Lösung der Natriumenolatsalze simultan mit Salzsäure und Kaliumthiocyanat wird die Formylschutzgruppe sehr schnell und effektiv abgespalten und man erhielt die Cyclisierungsprodukte (Tab. 8) in guten bis sehr guten Ausbeuten [76].

Tabelle 8: Imidazol-2-thiol-4(5)-carbonsäureester aus der Marckwald-Synthese [76].

	R	R'	Ausbeute / %	Smp. / °C
	H	CH ₃	50	190-191 (Zerst.)
	H	C ₂ H ₆	50-60	184
	CH ₃	CH ₃	72-77	193-194
	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	93	148-149
	C ₆ H ₁₁	CH ₃	90	171-172
	C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	97	174-175
	C ₆ H ₅	CH ₃	86	224-225 (Zerst.)
	C ₆ H ₅	C ₂ H ₃	91	188-190

Durch die Oxidation der Imidazol-2-thiol-4(5)-carbonsäureester aus Tabelle 8 mit konzentrierter Salpetersäure konnten die entsprechenden Imidazol-4(5)-carbonsäureester in guten Ausbeuten erhalten werden. (Abb. 48, S. 54) [76]. Die Carboxylgruppe der erhaltenen Imidazol-4(5)-carbonsäureester lässt sich leicht in eine Aldehyd-, Keto-, Hydroxymethyl oder andere funktionelle Gruppen überführen.

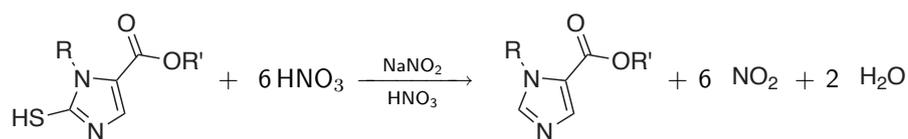


Abbildung 48: Oxidation von Imidazol-2-thiol-4(5)-carbonsäureester [76].

BALABAN untersuchte die Bildung des 4(5)-Aminoimidazols **124** mittels der Curtius-Synthese ausgehend von Imidazol-4(5)-carbonsäureethylester **45**. Die Umsetzung des Carbonsäureesters **45** mit Hydrazinhydrat führte zu Imidazol-4(5)-carboxyhydrazid **48** in fast quantitativer Ausbeute (Abb. 49) [78].

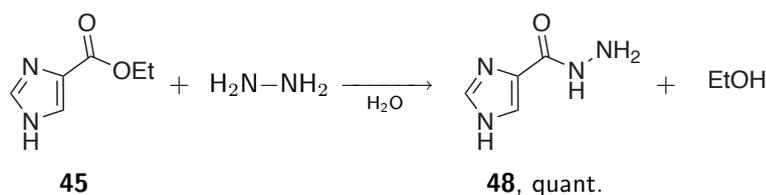


Abbildung 49: Darstellung von Imidazol-4-carbohydrazid **48** [78].

Imidazol-4(5)-carbonylazid **49** wurde durch die Reaktion des Imidazol-4(5)-carboxyhydrazids **48** mit Natriumnitrit in salzsaurem Medium in 95 % Ausbeute erhalten (Abb. 50).

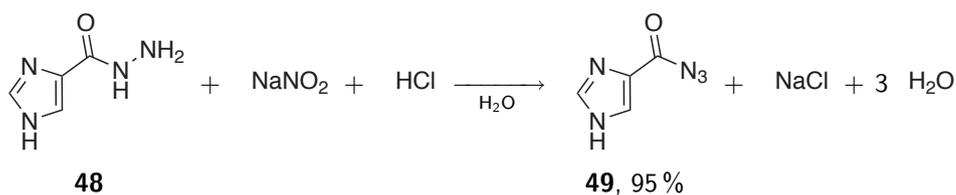


Abbildung 50: Darstellung der Imidazol-4-carbonylazidderivate **49** [78].

Durch die Curtius-Umlagerung von Imidazol-4(5)-carbonylazid **49** in siedendem Ethanol oder Methanol wurden die entsprechenden Carbamate **127** in 42 % und **128** in 50 % Ausbeute erhalten (Abb. 51).

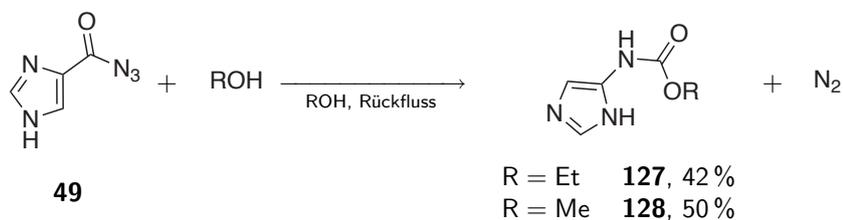


Abbildung 51: Curtius-Umlagerung von Imidazol-4(5)-carbonylazid **49**.

4 Lanthanoide in der organischen Chemie

Lanthanoidreagenzien finden eine breite Anwendung in der organischen Synthesechemie, wie viele Publikationen über Lanthanoid-vermittelte organische Reaktionen zeigen [79]. Lanthanoide treten in ihren Verbindungen in der Regel in der stabilen Oxidationsstufe +3 auf. Weitere stabile Valenzzustände existieren für Cer (+4), Samarium, Europium und Ytterbium (+2). Für alle anderen Lanthanoide ist eine andere Oxidationsstufe als +3 ungewöhnlich.

4.1 Vierwertige Lanthanoide

Vierwertige Lanthanoide werden in der organischen Synthesechemie als Einelektronen-Oxidationsmittel eingesetzt. Cer(IV)-Salze sind dabei die vorherrschenden Reagenzien, da sie begünstigt durch eine zu Xenon analoge Elektronenkonfiguration, im Gegensatz zu vielen anderen Ln(IV)-Verbindungen, stabil und isolierbar sind. Ausgezeichnet durch eine milde Natur und einfache Darstellung findet Tetrabutylammonium-Cer(IV)nitrat schon lange eine breite Anwendung bei der Oxidation funktioneller Gruppen [80].

4.2 Dreiwertige Lanthanoide

Alle Lanthanoide treten bevorzugt in der stabilen Oxidationsstufe +3 auf. Im Sinne der HSAB-Klassifizierung von PEARSON [81] fungieren dreiwertige und zweiwertige Lanthanoide als harte Lewis-Säuren. Sie weisen daher eine starke Affinität zu harten Lewis-Basen wie z.B. Carbonylsauerstoffen auf [82]. Diese starke Oxophilie ist charakteristisch für alle Lanthanoide. Unter den dreiwertigen Verbindungen sind, bedingt durch die elektronenziehenden Trifluormethylsulfonylgruppen, die Lanthanoidtrifluormethansulfonate (Lanthanoidtriflate) die stärksten Lewis-Säuren [79]. Sie sind für Lewis-Säure katalysierte C-C-Knüpfungsreaktionen von besonderem Interesse, da sie neben ihrer besonderen Reaktivität und Selektivität auch eine geringe Hydrolyseempfindlichkeit zeigen. Daher wurde ihr Einsatz in organischen Reaktionen intensiv studiert. Auf Grund der ausgeprägten Oxophilie der Lanthanoide eignen sich besonders Oxoliganden für die Darstellung chiraler dreiwertiger Lanthanoidreagenzien. Zum Beispiel werden chirale Lanthanoid- β -Diketonate als Shift-Reagenzien in der NMR-Spektroskopie eingesetzt (Abb. 52, S. 56) [83].

$\text{Yb}^{2+} : 4f^{14}$) eine relativ stabile zweiwertige Oxidationsstufe. Der Vergleich der Stabilität zweiwertiger Lanthanoide mit ihrem dritten Ionisierungspotential (Abb. 55) zeigt, dass diese mit steigendem Reduktionspotential $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ sinkt. Europium(II) ist am stabilsten und existiert sogar in wässrigen Medien. Samarium(II) ist sehr reaktiv und eignet sich für die Reduktion vieler funktioneller Gruppen organischer Substanzen [87].

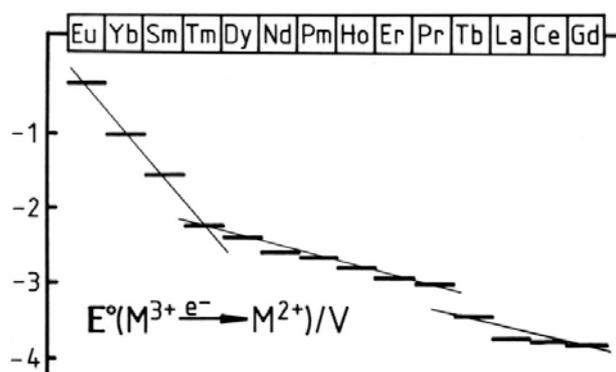


Abbildung 55: Berechnete Reduktionspotentiale zweiwertiger Lanthanoide. Quelle: [88].

Neben Europium, Samarium und Ytterbium, von denen eine Reihe zweiwertiger anorganischer und organometallischer Verbindungen bekannt ist, sind zweiwertige molekulare Komplexe nur von Dysprosium und Thulium zugänglich. EVANS und Mitarbeiter zeigten, dass Thuliumdiiodid und Dysprosiumdiiodid auf Grund der erhöhten Reduktionspotentiale (Abb. 55) weitaus leistungsstärkere Reduktionsmittel sind als das entsprechende Samariumreagenz [89]. In der Synthesechemie wird, bedingt durch eine Abwägung zwischen Aktivität und Verfügbarkeit, hauptsächlich zweiwertiges Samarium, meist in Form von Samariumdiiodid (SmI_2), verwendet. Der Einsatz divalenter Europium-, Ytterbium-, Dysprosium- und Thulium-Reagenzien ist dahingegen stark limitiert.

Nach der Pionierarbeit von KAGAN und INANAGA im Bereich der Samariumdiiodid-Chemie [90] hat sich eine große Vielfalt an neuen Elektronentransferreaktionen entwickelt. Durch die Kombination von Radikal- und Organometallchemie konnten Methoden bereitgestellt werden, die oft unter milden Bedingungen eine größere Effizienz und Selektivität zeigen als traditionelle Reduktionsreaktionen [79, 82, 87, 91, 92].

4.4 Samariumdiiodid-vermittelte organische Reaktionen

Viele funktionelle Gruppen werden in An- oder Abwesenheit einer Protonenquelle durch Samariumdiiodid reduziert. Beispielsweise werden primäre Alkylbromide oder Alkyljodide in einem protischen Medium zu den korrespondierenden Alkanen reduziert [90].

Eine breite Anwendung in der Synthesechemie finden Samarium(II)iodid-vermittelte Reaktionen bei denen eine C-C-Bindung geknüpft wird. Carbonyl-Additions-Reaktionen, wie die Barbier- oder Reformatsky-Reaktion, lassen sich mit $\text{SmI}_2(\text{THF})_x$ einfach durchführen (Abb. 56) [90].

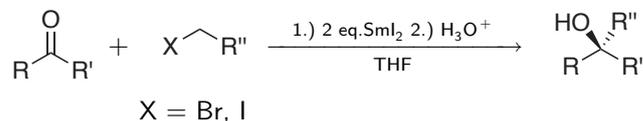


Abbildung 56: Samarium(II)iodid-vermittelte Barbier-Reaktion von Ketonen und Alkylhalogeniden [90].

Ein weiteres Beispiel ist die Pinakol-Kupplung, also die reduktive Kupplung zweier Carbonylverbindungen, die sich sehr gut von Samariumdiodid vermitteln lässt [93]. Nach der reduktiven Addition von Samariumdiodid an die Carbonylgruppe kuppeln die gebildeten Ketylradikalintermediate und ergeben nach einer sauren Aufarbeitung vicinale Dirole (Abb. 57). Die Samariumdiodid-vermittelte Pinakol-Kupplung weist jedoch meist eine geringe Diastereoselektivität auf und es wird ein Gemisch des (\pm)- und meso-Isomers erhalten. Aromatische Aldehyde und Ketone kuppeln bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten, während aliphatische Aldehyde und Ketone einige Stunden für eine hohe Umsetzung benötigen.

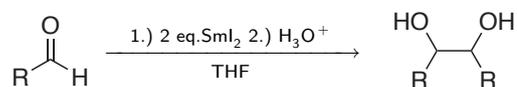


Abbildung 57: Samariumdiodid-vermittelte Pinakol-Kupplung von aromatischen Aldehyden [93].

Mittels Samariumdiodid gebildete Ketylradikale addieren auch unter Ausbildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung an Alkene. Diese intra- und intermolekular anwendbare Reaktion ist für ein weites Spektrum von Carbonyl- und Alkensubstrate einsetzbar [91].

4.5 Einfluss von Lösemitteln und Additiven auf Samariumdiodid-vermittelte organische Reaktionen

Samariumdiodid wird überwiegend in Form einer Tetrahydrofuran-Lösung verwendet. Diese wird durch die Reaktion von Samariummetall mit 1,2-Diodethan [90, 94], Diiodmethan [94], Iod [95] oder Quecksilberdiodid [96] in Tetrahydrofuran dargestellt. Das

$\text{SmI}_2(\text{THF})_x$ -Reagenz ist jedoch nicht universell einsetzbar. Sehr reaktive Organosamariumintermediate können eine radikalische Abstraktion des α -Protons des Tetrahydrofurans hervorrufen und bei der Umsetzung von Säurechloriden ist häufig eine Ringöffnungsreaktion von Tetrahydrofuran zu beobachten. In der Literatur ist nur eine begrenzte Anzahl weiterer Medien beschrieben, die eine ausreichende chemische und elektrochemische Stabilität aufweisen [79].

KAGAN und NAMY entwickelten eine Darstellungsmethode für Samariumdiodid in Tetrahydropyran (THP) [97]. Das $\text{SmI}_2(\text{THP})_x$ -Reagenz konnte erfolgreich bei der Umsetzung von Säurechloriden zu α -Ketolen eingesetzt werden. In einem ersten Schritt wurde aus einem Säurechlorid mit Samariumdiodid eine Acylsamariumverbindung generiert, welche anschließend durch die Umsetzung mit einem Aldehyd oder Keton zu α -Ketolen in guten Ausbeuten führte (Abb. 58). Hierbei wurden keine Ringöffnungsreaktion beobachtet wie sie bei der Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel auftritt.

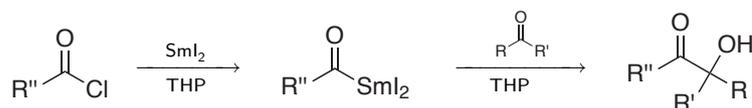


Abbildung 58: Samariumdiodid-vermittelte Darstellung von α -Ketolen [97].

In weiteren Fällen zeigt Tetrahydropyran ein größeres Potential bei der Stabilisierung von Organosamariumverbindungen als THF und erhöht somit die Effizienz der Reaktionen im Vergleich zur Durchführung in Tetrahydrofuran. Die Verwendung anderer Ether außer Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran ist in der Literatur kaum beschrieben [79].

RUDER publizierte 1992 eine Darstellungsmethode für Samariumdiodid in Acetonitril und beschrieb eine erfolgreiche Kupplung von Säurechloriden und Ketonen zu α -Ketolen [98]. Dies konnte jedoch bei einer erneuten Untersuchung der Methode von KAGAN und NAMY nicht bestätigt werden [99]. Sie erhielten Produktgemische, in denen das Hauptprodukt überwiegend Dirole waren, welche durch eine Pinakol-Kupplung des beteiligten Ketons gebildet wurden. Des Weiteren wurden viele Nebenprodukte identifiziert, die aus einer Reaktion mit dem Lösemittel stammten. Die Reaktivität von Samariumdiodid in Acetonitril gegenüber Säurechloriden ist daher vergleichbar zu der einer Tetrahydrofuran-Lösung.

Die vorangegangenen Beispiele zeigten, dass das Lösemittel einen entscheidenden Ein-

fluss auf die Reaktivität von Samariumdiodid hat. Durch die passende Wahl des Lösemittels können gewisse Reaktionen beschleunigt oder erst ermöglicht, die Selektivität beeinflusst und die Bildung von Nebenprodukten durch die Reaktion mit dem Lösemittel unterdrückt werden.

Neben dem Lösemittel haben auch Additive einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität und Selektivität von Samariumdiodid. Durch den Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) als Cosolvens wird eine drastische Reaktionsbeschleunigung bei Samariumdiodid-vermittelten C-C-Knüpfungsreaktionen beobachtet [100, 101]. Bei der Pinacol-Kupplung von 4-Brombenzaldehyd **134** mit Samariumdiodid wird das entsprechende Diol in guten Ausbeuten erhalten. Eine analoge Reaktion mit Hexamethylphosphorsäuretriamid zeigt eine veränderte Selektivität in Abhängigkeit der Hexamethylphosphorsäuretriamid-Konzentration. So findet mit einem großen Überschuss an Hexamethylphosphorsäuretriamid ausschließlich eine Phenyl-Carbonyl-Kupplung statt (Abb. 59) [100].

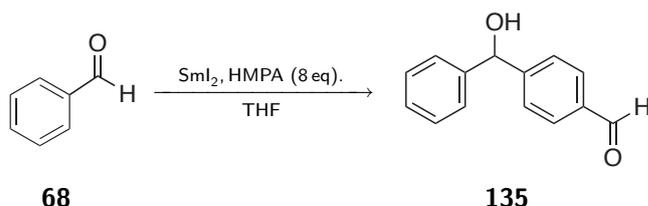


Abbildung 59: Phenyl-Carbonyl-Kupplung von Benzaldehyde mit Samariumdiodid in THF-HMPA [100].

Elektrochemische Untersuchungen [101] zeigen, dass Hexamethylphosphorsäuretriamid einen starken Effekt auf das Reduktionspotential von Samariumdiodid hat. Im Vergleich zu Samariumdiodid ist $\text{SmI}_2(\text{HMPA})_x$ ein wesentlich stärkeres Reduktionsmittel. Ein Grund hierfür kann in einer Energieerhöhung des HOMO von SmI_2 durch den starken Donor-Liganden Hexamethylphosphorsäuretriamid gesehen werden. Als Ersatz für das sehr giftige Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinon erfolgreich eingesetzt.

4.6 Verwendung von Lanthanoidmetallen zur Manipulation funktioneller Gruppen organischer Substanzen

Alle Seltenerdmetalle sind elektropositiv und das Reduktionspotential $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^0$ ist wesentlich größer als das Reduktionspotential $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$. Die direkte Nutzung der Metalle

ist daher von großem Interesse, deren Anwendung aber stark limitiert.

Bei der Reaktion von Samariummetall mit Diiodmethan oder Dichlormethan in Tetrahydrofuran werden zunächst Intermediate der Form XCH_2SmX erhalten. Diese können sich mittels einer α -Eliminierung zu Samariumdihalogeniden und Ethylen zersetzen. In Anwesenheit von Allylalkoholen addieren die Intermediate jedoch in einer Cyclopropanierungsreaktion an die Doppelbindung (Abb. 60) [102]. Mit einfachen aliphatischen Ketonen setzen sich die Intermediate zu den entsprechenden Iodhydrinen um [102, 103].

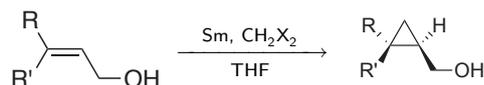


Abbildung 60: Cyclopropanierung von Allylalkoholen [102].

Einen weiteren Zugang zu divalenten Samariumspezies bietet die *in situ*-Generierung aus Samariummetall und einem Gemisch aus Trimethylsilylchlorid (TMSCl) und Natriumiodid (NaI) oder Trimethylsilylbromid (TMSBr) in Acetonitril. Dieser Methode konnte erfolgreich für die Pinakol-Kupplung von Carbonylverbindungen eingesetzt werden. Die Pinakole wurde in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten [104].

Die Gruppe um OGAWA berichtete von der Verwendung einer Samarium/Samariumdiiodid-Mischung bei der Reduktion von 1-Halogenalkanen [105]. Brom- und Iodalkane ließen sich mit Samarium und einer katalytischen Mengen Samariumdiiodid (0.1 eq) in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Alkanen reduzieren. In Abwesenheit von SmI_2 konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Des Weiteren wurde das System Samarium/Samariumdiiodid erfolgreich bei der deoxygenierenden Kupplung von Amidinen eingesetzt (Abb. 61) [106].

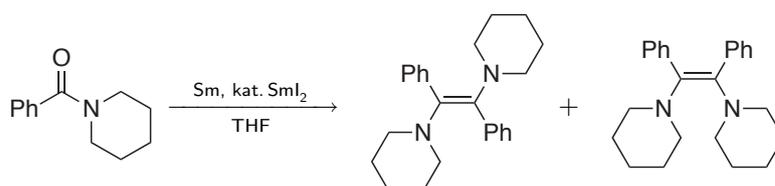


Abbildung 61: Deoxygenierende Kupplung von Amidinen mit Samariummetall und katalytischen Mengen SmI_2 [106].

Weitere Anwendungen von Seltenerdmetallen sind in der Literatur nur wenig beschrieben. Hauptsächlich ist die Pinakolkupplung Gegenstand dieser Untersuchungen. Die

Gruppe um FUJIWARA zeigte, dass die Kupplung aromatischer Ketone mit Ytterbium in THF-HMPA die entsprechenden Pinakole in guten bis moderaten Ausbeuten lieferte [107]. Eine reduktive Kupplung von Carbonylkomponenten zu Pinakolen unter Verwendung eines Sm/I₂/Methanol- oder Sm/I₂/Ti(O-*i*-Pr)₄/Methanol-Systems wurde von YANADA und NEGORO beschrieben [108]. Mit beiden Methoden wurden aus aromatischen Aldehyden und Ketonen die entsprechenden Pinakole in moderaten Ausbeuten erhalten, während aliphatische Ketone ausschließlich zu den Alkoholen reduziert wurden. KAGAN hingegen beobachtete bei der Verwendung von SmI₂ in protischen Lösemitteln auch bei aromatischen Aldehyden und Ketonen die Bildung der entsprechenden Alkohole.

Über eine erhöhte Diastereoselektivität bei der Kupplung von Alkylarylketonen mit Lanthanoidmetallen in Anwesenheit von Chlorsilan wird von OGAWA und HIRAO berichtet (Abb. 62) [109]. Sie konnten beispielsweise bei der Umsetzung von Acetophenon das ganze Spektrum der Lanthanoidmetalle (Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Tm, Yb und Lu) nutzen und erhielten das entsprechende Diol in einem Diastereomerenverhältnis (*dl*/*meso*) von 3:1.

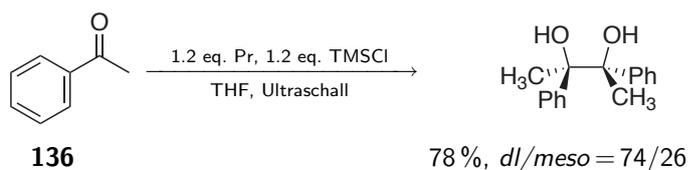


Abbildung 62: Pinakol-Kupplung von Acetophenon **136** mit Praseodym und Chlorsilan in Tetrahydrofuran [109].

Cermetall findet bei der Reduktion von funktionellen Gruppen eine Anwendung. α -heterosubstituierte Ketone werden von Cer in der Anwesenheit von Essigsäure zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Unter gleichen Bedingungen werden Nitrogruppen zu Aminen reduziert [91]. Ytterbium, gelöst in flüssigem Ammoniak, zeigt die typische durch solvatisierte Elektronen hervorgerufene blaue Farbe. Dieses Medium kann unter Zusatz einer Protonenquelle zur Birch-Reduktion aromatischer Systeme verwendet werden [91].

5 Lanthanoide-vermittelte organischen Reaktionen in IIs

Die Verwendung von Lanthanoidreagenzien für organische Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten wurde erst in den letzten Jahren untersucht. Es existieren daher nur wenige Publikationen, die sich mit diesem Themengebiet beschäftigen. Überwiegend sind Lewis-

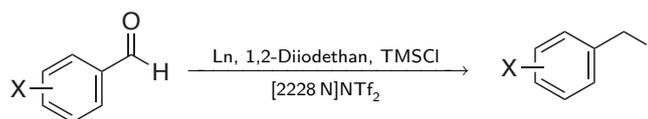


Abbildung 65: Reduktion von Aldehyden mit Lanthanoiden, 1,2-Diiodethan und Trimethylsilylchlorid in [bmim]NTf₂.

Acetophenon **136** reagierte durch eine Pinakol-Kupplung und anschließende Pinakol-Umlagerung zu 3,3-Diphenylbutan-2-on **140** (Abb. 66).

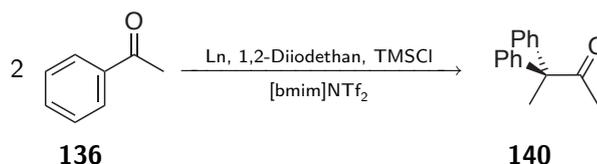


Abbildung 66: Pinakol-Kupplung und Umlagerung von Acetophenon mit Ln, 1,2-Diiodethan und TMSCl in [bmim]NTf₂.

Mit Lanthanoidmetallen und den Reagenzien Natriumiodid und Trimethylsilylchlorid konnte ebenfalls die Transformation eines Benzaldehydderivats zum entsprechenden Benzylidiodid durchgeführt werden. Die Umsetzung von Lanthanoidmetallen mit Trimethylsilylbromid ohne Natriumiodid in Anwesenheit von Acetophenon führte wieder zu 3-Diphenylbutan-2-on **140**. Bei der reduktive Kupplung von aromatischen Aldehyden mit Lanthanoidmetallen und Trimethylsilylbromid wurden Verbindungen erhalten, deren Massen im Vergleich zu den entsprechenden Pinakol-Kupplungsprodukten um 18 g·mol⁻¹ niedriger lagen (1. Schritt, Abb. 67). Die Isolation und Reinigung der Kupplungsprodukte war mit chromatographischen Methoden nicht möglich, da diese in Anwesenheit von Kieselgel oder Aluminiumoxid eine Abbaureaktion zeigten, die zu den entsprechenden Benzophenonderivaten führte (Abb. 67).

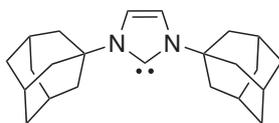


Abbildung 67: Reduktive Kupplung von Aldehyden mit Samarium, Trimethylsilylbromid in [bmim]NTf₂ und anschließender Abbaureaktion in Anwesenheit von Kieselgel.

Im Gegensatz zu traditionellen Lanthanoid(II)-vermittelten Transformationen zeigten die Lanthanoide in ionischen Flüssigkeiten neue Reaktivitäts- und Selektivitätsmuster deren Untersuchung es weiter bedurfte.

6 Synthese von *N*-heterocyclischen Carbenen

Ionische Flüssigkeiten basierend auf Imidazoliumkationen sind sehr gut untersucht und finden eine breite Anwendung in zahlreichen Bereichen unterschiedlichster Forschungsgebiete Teil III, Abschnitt 1.1, S. 32 [115]. Darüber hinaus sind Imidazoliumsalze wichtige Substrate für die Synthese *N*-heterocyclischer Carbene (NHCs) [25, 116]. Seit das erste stabile Carben, 1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden **144** (Abb. 68) von ARDUENGO et al. durch eine Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumchlorids dargestellt und als kristalliner Feststoff isoliert werden konnte [117], wurden ausgehend von Imidazoliumsalzen zahlreiche Carbene synthetisiert und deren Chemie mit Metallen sowie Nichtmetallen intensiv studiert [118, 119].



144

Abbildung 68: 1,3-Diadamantylimidazol-2-yliden **144**, das erste stabile Carben.

Imidazol-2-ylidene sind nukleophile Carbene mit einem ausgeprägten ionischen Charakter, die als zweielektronen- σ -Donor agieren. Sie bilden in der Organometallchemie insbesondere in der Übergangsmetallkatalyse ein wichtiges Analogon zu den stark basischen Phosphinliganden. Metall-Komplexe dieser Carbene zeigen eine hohe thermische und chemische Stabilität. Die ausgebildete Metall-Kohlenstoff-Bindung ist sehr stark, was sich in einer geringen Dissoziation des neutralen Carbens vom Metallzentrum widerspiegelt. Sie ist sehr viel unreaktiver als in Metall-Carben-Komplexen des Fischer- oder Schrocktyps [25]. In der Literatur existiert eine Fülle von Artikeln über die Verwendung von NHC-Liganden in der Katalyse [120–122]. Neben übergangsmetallkatalysierten C-C- und C-N-Kreuzkupplungsreaktionen ist insbesondere die Olefinmetathese ein sehr erfolgreiches Einsatzgebiet von *N*-heterocyclischen Carbenen [123]. Die Verwendung von NHCs als Liganden in der Organometallchemie genießt eine besondere Aufmerksamkeit, da ihre sterischen und elektronischen Merkmale sehr leicht durch die Substituenten an den Stickstoffatomen variiert werden können [124].

Während der größte Teil der NHC-Komplexe in Zusammenhang mit Übergangsmetallen diskutiert wird, ist die Chemie von NHC-Systemen mit Lanthanoiden wenig untersucht. Bis 2001 wurden nur wenige Lanthanoid-NHC-Komplexe synthetisiert und

isoliert (Abb. 69) [120, 125, 126]. Die NHCs fungierten dabei ausschließlich als koordinierendes Lösemittel.

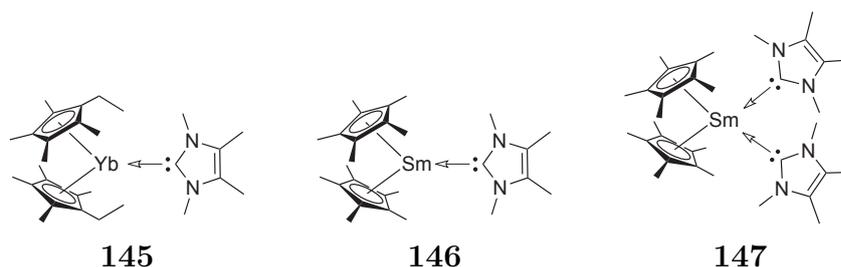


Abbildung 69: NHCs als koordinierende Lösemittel in divalenten Lanthanoid-Komplexen.

Im Gegensatz zu Übergangsmetall-Carben-Komplexen ist die Metall-Kohlenstoff-Bindung in analogen Lanthanoidkomplexen labiler und neigt zur Dissoziation, was die Verfügbarkeit derartiger Komplexe stark einschränkt [127]. ARNOLD et al. untersuchten NHCs die zusätzlich eine anionische funktionelle Gruppe tragen [128–131]. Imidazoliumsalze, welche einen hydroxy- oder aminfunktionalisierten Substituenten am Stickstoff tragen, können deprotoniert werden und so Alkali-alkoxid- oder Alkaliamidocarbensalze erhalten werden, in denen das Carben als zusätzlicher chelatisierender Donor agiert (Abb. 70). Die anionische funktionelle Gruppe kann einerseits zur Stabilisierung des Metallzentrums beitragen und darüber hinaus die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums verändern.

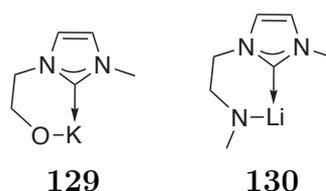


Abbildung 70: Beispiel für *N*-heterocyclischer Carbene mit anionischen funktionellen Gruppe.

Ausgehend von dem aminfunktionalisierten Imidazoliumsalz **148** sind durch eine Deprotonierung mit Kaliumhydrid das salzfreie Carben **149** (Abb. 71, S. 68) und mit *n*-Butyllithium die entsprechenden Lithiumaminalsalze in Form von Dimeren zugänglich. Die Aminocarbene können dann in einer Transmetallierung mit dreiwertigen $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}(\text{III}), \text{Y}(\text{III}), \text{Ce}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III})$) zu den entsprechenden Lanthanoid-NHC-Komplexen umgesetzt werden (Abb. 71, S. 68) [131].

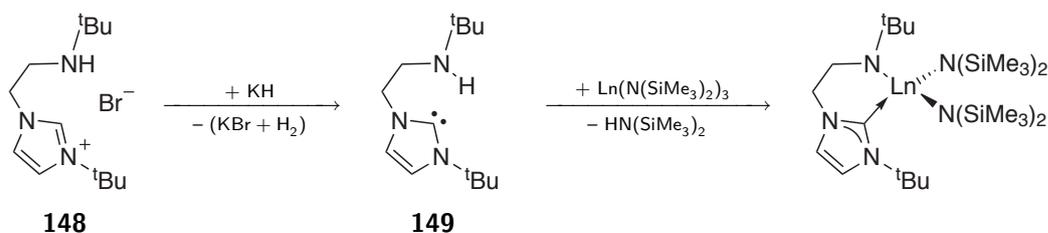
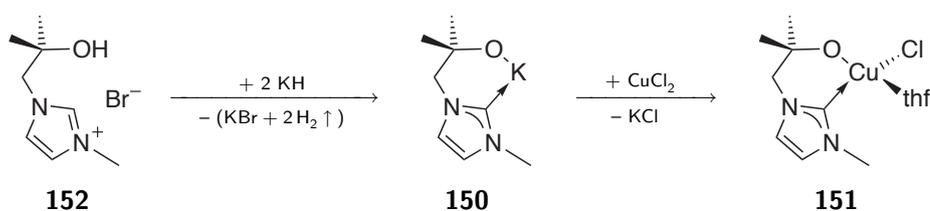


Abbildung 71: Lanthanoid-Amido-NHC-Komplexe.

Hydroxyfunktionalisierte Imidazoliumsalze lassen sich ebenfalls mit Kaliumhydrid deprotonieren und so das recht stabile Carben **150** darstellen [129]. Der Kaliumcarbenkomplex **150** kann in einer Salzeliminierungs-Reaktion mit Metallhalogeniden transmetalliert werden und so zur Darstellung von Metallcarbenen, wie dem Kupfer(II)-Carbenkomplex **151**, genutzt werden (Abb. 72). Durch die zusätzliche Stabilisierung des Metallzentrums mittels der Alkoxygruppe lässt sich der Kupfer-Komplex **151** im Gegensatz zu vielen anderen Kupfercarbenkomplexen isolieren und so eingehender untersuchen [128].

Abbildung 72: Kupfer(II)-Alkoxy-*N*-Heterocyclischer Carbenkomplex.

Außer zur Stabilisierung von Metallzentren kann die anionische Gruppe des Alkoxy-carbens auch zur Stereokontrolle bei lewissäurekatalysierten Reaktionen genutzt werden. Zum Beispiel katalysiert der chirale Kupfer(II)carbenkomplex **153** eine konjugierte Addition von Zinkorganylen an Cyclohexenon (Abb. 73). Das Additionsprodukt wird in sehr guten Umsätzen und einem Enantiomerenüberschuss von 51 % gebildet [128].

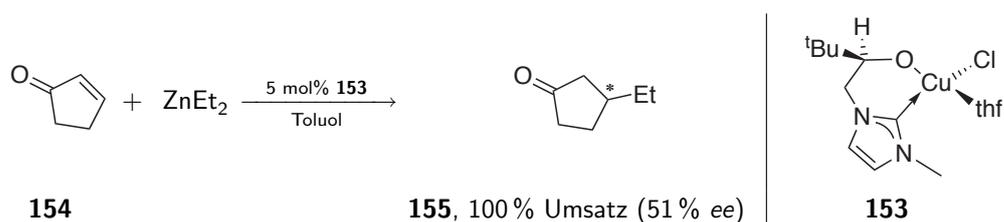


Abbildung 73: Konjugierten Addition von Metallorganylen an Cyclohexenon.

Neben einer Reihe von Kupfer(II)-Carbenkomplexe konnten ARNOLD und Mitarbeiter auch vierwertige Uran- und Cer-Alkoxy-*N*-Heterocyclische-Carbenkomplexe synthetisier-

ren und isolieren [131, 132]. Weitere Lanthanoidkomplexe mit Alkoxycarbenliganden sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

Zur Verbesserung von Katalysesystemen werden die sterischen und elektronischen Eigenschaften von *N*-Heterocyclischer Carbenen überwiegend durch Variation der Substituenten am Stickstoff angepasst. Einfache monocyclische Fünfringcarbene können jedoch auch durch eine Annelierung modifiziert werden (Abb. 74). Untersuchungen zeigten, dass eine Ringerweiterung in der C4–C5 Position (Abb. 74, **I**) einen besonders großen Einfluss auf die Stabilität der Carbene hat, während der sterische Anspruch des nukleophilen Carbenzentrums kaum beeinflusst wird. Eine Erweiterung des Ringsystems in 1/5- bzw. 3/4-Position (Abb. 74, **II** und **III**) beeinflusst hingegen hauptsächlich den sterischen Anspruch während die elektronischen Eigenschaften kaum verändert werden.

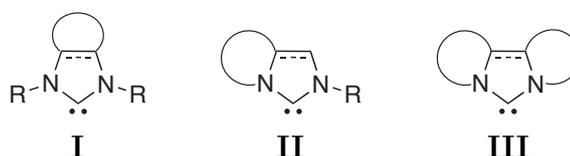


Abbildung 74: Beispiele für annelierte Imidazol-2-ylidene.

Überwiegend werden nukleophile Carbene in der 4,5-Position mit einem π -System erweitert. Das erste kondensierte polizyklische Imidazol-2-yliden, das Benzimidazol-2-yliden **156**, wurde 1999 von HAHN et al. isoliert [133]. Die Erweiterung des Ringsystems führt zu einer herabgesetzten Delokalisierung der Elektronen im Fünfring und äußert sich in einer gesteigerten Reaktivität des Carbens. So neigen Benzimidazol-2-ylidene ebenso wie die reaktivieren ungesättigten Imidazolin-2-ylidene zur Dimerisierung. Viele weitere kondensierte Imidazol-2-ylidene (Beispiel in Abbildung 75) wurden synthetisiert und im Hinblick auf elektronische Eigenschaften des Carbenzentrums untersucht [134].

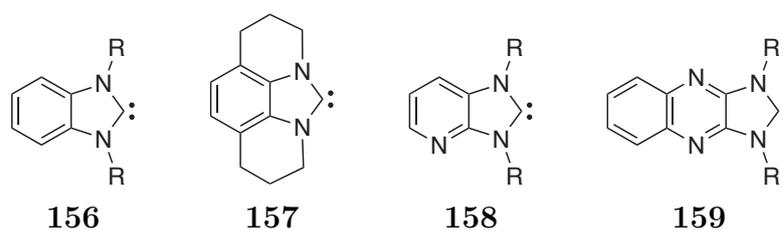


Abbildung 75: Beispiele für kondensierte Imidazol-2-ylidene [134].

BIELAWSKI et al. berichteten über Biscarbene, welche durch eine Ringerweiterung der Benzimidazol-2-yliden-Struktur mit einer weiteren Imidazol-2-yliden-Einheit erhalten

wurden (Abb. 76). Die carbenoiden Kohlenstoffe des erhaltenen Biscarbens zeigen in Abhängigkeit der Substituenten an den Stickstoffatomen unterschiedliche elektronische Eigenschaften. Über direkt kondensierte Bisimidazoliumsalze und die entsprechenden Bisimidazol-2-ylidene wurde bisher in der Literatur nicht berichtet (Abb. 76).

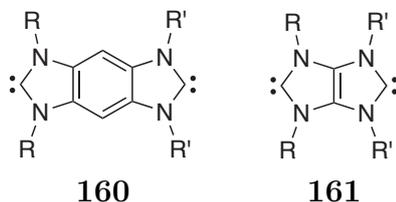


Abbildung 76: Kondensierten Bisimidazol-2-ylidene.

ARDUENGO et al. stellten eine neue interessante Klasse von annelierten Imidazoliumsalzen vor. Durch die Kondensation eines Imidazoliumkations mit einem Cyclopentadienyl-Anionen ist das Imidazoliumcyclopentadienid-Zwitterion **162** zugänglich (Abb. 77) [135].

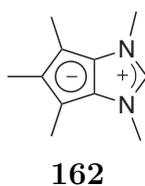


Abbildung 77: Das einzig bekannte Imidazoliumcyclopentadienid-Zwitterion.

Aus dem Zwitterion **162** lassen sich Carbene generieren, welche die σ -Donor-Eigenschaften nukleophiler Carbene mit den π -Donor-Eigenschaften von Cyclopentadienyl-Anionen kombinieren (Abb. 78).

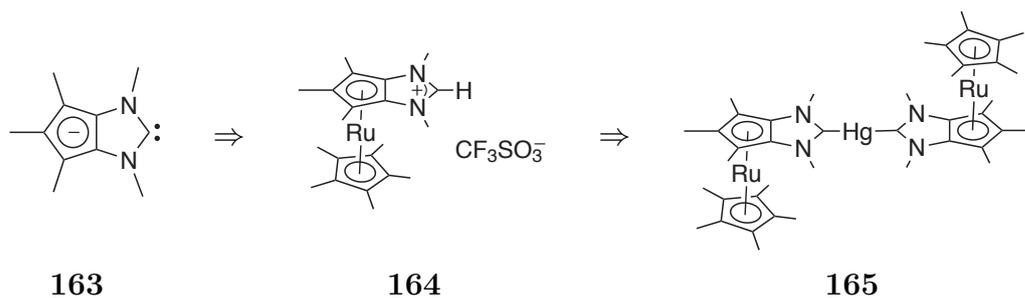


Abbildung 78: Cyclopentadienyl-annelierte Imidazol-2-ylidene.

Diese Carbene sind in der Lage ein Metallzentrum über ein σ -Bindung und ein anderes Metallzentrum über eine π -Bindung an ein Molekül zu binden (Abb. 78). Die σ - und

π -Bindung können durch den annelierten Ring koppeln und eine Wechselwirkung der unterschiedliche Metallzentren miteinander ermöglichen [136, 137].

Imidazoliumcyclopentadienid-Analoga, welche aus der Kombination eines Imidazolium-Kations und eines Imidazodienyl-Anions aufgebaut sind, sind nach Wissens des Autors nicht bekannt. Ausgehend von 4*H*-Imidazolen beschrieb BECKERT et al. die Darstellung von kondensierten Heterocyclen wie Imidazo[4,5-*d*]imidazolen **166** [138]. Die beschriebenen Synthesemethoden sollten prinzipiell auch einen Zugang zu Imidazoliumimidazolid-Zwitterion bieten (Abb. 79).

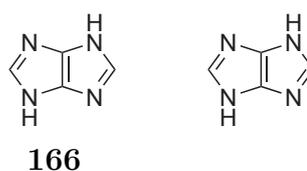


Abbildung 79: Gegenüberstellung von Imidazo[4,5-*d*]imidazol und Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen.

6.1 Darstellung von Imidazo[4,5-*d*]imidazolen

4*H*-Imidazole des Typs **167a-d** können in einer säurekatalysierten nukleophilen Substitutionen mit Aminen derivatisiert werden (Abb. 80) [139]. In Abhängigkeit des verwendetenamins und der Substituenten in 4/5-Position des Heterocyclen kann eine einfache oder doppelte Transaminierung durchgeführt werden. Mit aromatischen und aliphatischen Aminen sind sowohl die unsymmetrischen Produkte wie **168a-c** als auch die symmetrischen wie **169a-d** zugänglich. Durch eine Umsetzung mit Ammoniak lassen sich sogar unsymmetrische 4*H*-Imidazole des Typs **168d** darstellen [139].

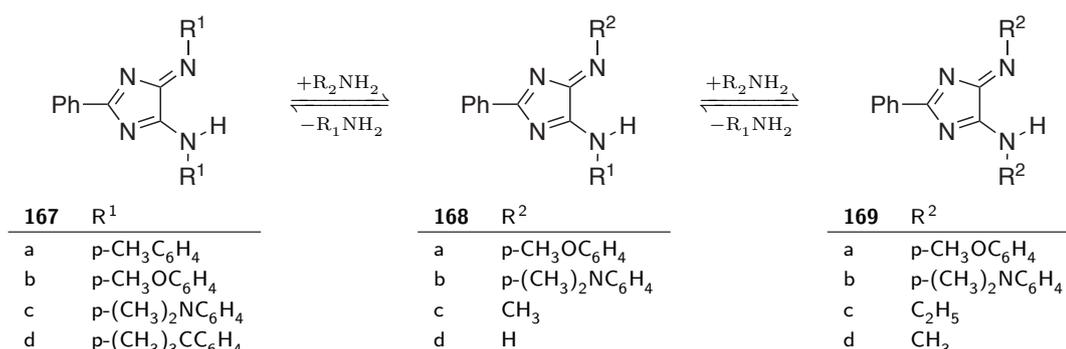


Abbildung 80: Säurekatalysierte Transaminierung von 4*H*-Imidazolen.

Aromatische Diamine wie *o*-Phenyldiamin **170** oder aliphatische Derivate wie Ethylen-diamin können in der Transaminierung nicht verwendet werden. In diesen Fällen kommt es zu einer Eliminierung von Benzamidin **171**. Beispielsweise werden bei der Umsetzung von 2-Aryl-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazolen mit *o*-Phenyldiamin **170** 2,3-Diaminoquinoxaline gebildet. Kondensierte Imidazoheterocyclen können daher auf diesem Weg nicht dargestellt werden [139].

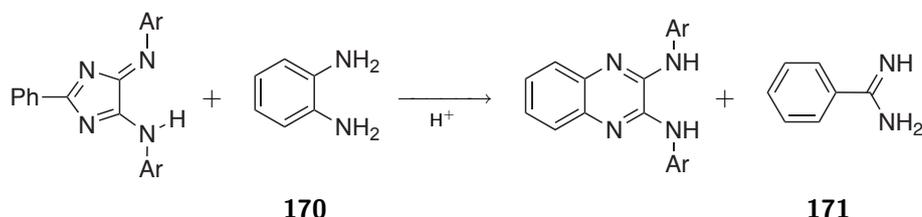


Abbildung 81: Transaminierung von 4*H*-Imidazolen mit *o*-Phenyldiamin.

Bicyclische Heterocyclen lassen sich auch nicht durch die Umsetzung von 2-Aryl-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazolen mit biselektrophilen Reagenzien wie Oxalylchlorid **172** darstellen. BECKERT und Mitarbeiter zeigten jedoch, dass gemischt substituierte 2-Aryl-5-amino-4-arylimino-4*H*-imidazole mit Orthoestern eine Cyclisierungsreaktion eingehen und dabei Imidazo[4,5-*d*]imidazole gebildet werden (Abb. 82) [139].

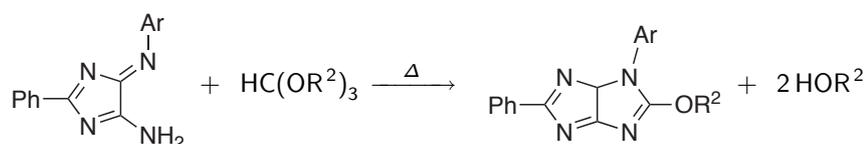


Abbildung 82: Cyclisierung von 2-Aryl-5-amino-4-arylimino-4*H*-imidazolen mit Orthoestern.

Des Weiteren können gemischte 2-Aryl-5-amino-4-arylimino-4*H*-imidazole mit Zink und Salzsäure oder Schwefelwasserstoff reduziert werden. Die extrem sauerstoffempfindlichen, stark fluoreszierenden Produkte bilden mit aromatischen Aldehyden Kondensationsprodukte, die sich in einer anschließenden Redoxdisproportionierung zu Imidazo[4,5-*d*]imidazolen umsetzen (Abb. 83).

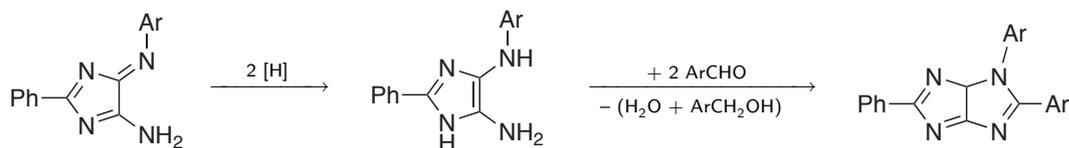


Abbildung 83: Reduktion von 2-Aryl-5-amino-4-arylimino-4*H*-imidazole mit anschließender Kondensation mit aromatischen Aldehyden.

6.1.1 Darstellung von 4*H*-Imidazolen

4*H*-Imidazole sind prinzipiell über mehrere Synthesewege zugänglich. Substituierte Oxalsäurebisimidoylchloride stellen dabei eine sehr nützliche Substratklasse dar. Sie zeichnen sich besonders durch ihren einfachen Zugang aus. Durch die Kondensation von aromatischen Aminen mit Oxalylchlorid **172** gefolgt von einer Chlorierung mit Phosphorpentachlorid lassen sich Bisimidoylchloride der Oxalsäure in guten Ausbeuten mit variablen Substitutionsmuster darstellen (Abb. 84).

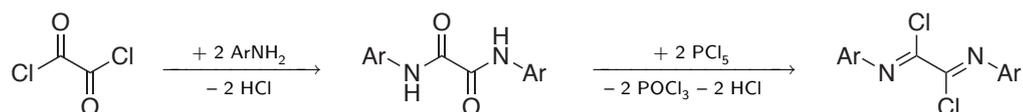


Abbildung 84: Synthese von Oxalsäure-bis(imidoyl)dichloriden.

Aus der Umsetzung von Oxalylchlorid **172** mit dem aromatischen Amidin **173** können Imidazol-4,5-dionen erhalten werden, die in der Regel sehr hydrolyseempfindlich sind und sich bei thermischer Belastung unter CO-Extrusion zu Imidoylisocyanate umsetzen [139]. Dahingegen werden aus einer analogen Reaktion mit Oxalsäurebisimidoylchloriden stabile und intensive gefärbte 4*H*-Imidazole in sehr hohen Ausbeuten erhalten (Abb. 85) [138].

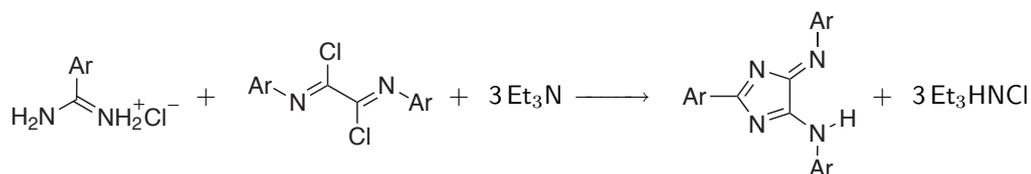


Abbildung 85: Synthese von 2-Aryl-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazolen **63** .

Amidine mit α -ständigen Wasserstoffen zeigen im Gegensatz zu aromatischen Amidinen ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. Formamidin **174** setzt sich zwar zunächst auch unter Cycilsierung mit den bis-elektrophilen Imidoylchloriden der Oxalsäure um. Die erhaltenen 4*H*-Imidazole können aber nicht isoliert werden, sondern dimerisieren über eine carbenoide Zwischenstufe zu 1,4,5,8-Tetraazafulvalenen **175** (Abb. 86, S. 74). Als Nebenprodukte werden Derivate der Parbansäure erhalten, die bei der Oxidation der Carbene gebildet werden. Eine analoge Umsetzung von Acetamidin mit Oxalsäurebisimidoylchloriden führt zu bis-vinylogenen Tetraazafulvalenen. Unabhängig von den verwendeten Amidinen und des Substitutionsmuster der Imidoylchloriden sind die Tetraazafulvalene nur in sehr schlechten Ausbeuten zugänglich [140].

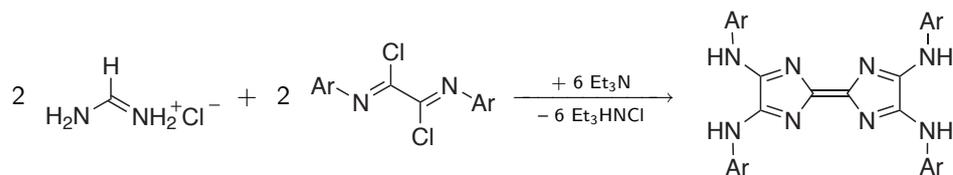


Abbildung 86: Reaktion von Oxalsäurebis-imidoylchloriden mit Formamidin **174**.

BECKERT und Mitarbeiter berichten, dass sich Pyridinium-Derivate der Oxalsäurebisimidoylchloride ebenso mit Formamidin zu 1,4,5,8-Tetraazafulvalenen umsetzen und die Produkte **175** in etwas besseren Ausbeuten erhalten werden [140]. Die DMAP-Addukte **176** sind leicht aus den Bisimidoylchloriden der Oxalsäure **177** und Dimethylaminopyridin **178** in guten Ausbeuten zugänglich (Abb. 87).

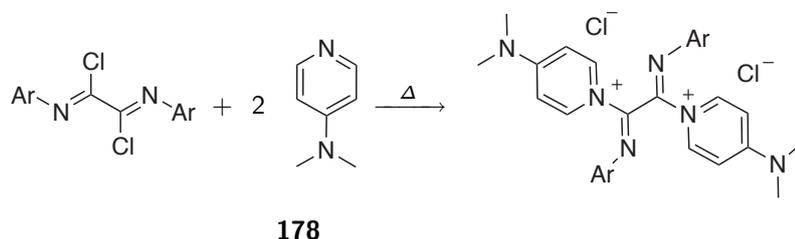


Abbildung 87: Darstellung von Bisaryloxalsäurediimidoylchlorid-DMAP-Addukte.

Als zweite nützliche Substratklasse für die Darstellung von 4*H*-Imidazolen sind Oxalsäurebisamidine. Sie können durch eine Aminolyse von Oxalsäurebisimidoylchloriden mit gasförmigem Ammoniak in guten Ausbeuten erhalten werden (Abb. 88) [141].

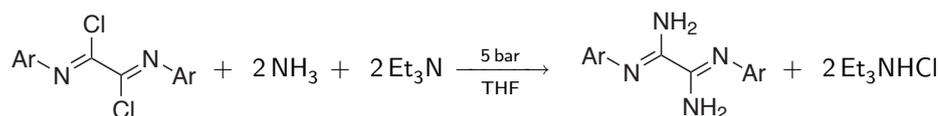


Abbildung 88: Aminolyse von *N,N'*-Bisaryloxalimidoylchlorid.

In einer anschließenden Kondensationsreaktion von Oxalsäurebisamidinen mit aromatischen Säurechloriden lassen sich ebenfalls 4*H*-Imidazole darstellen.

7 NMR-Spektroskopie

Nachdem die kernmagnetische Resonanz (NMR) für die Organische Chemie nutzbar gemacht wurde, entwickelte sich die NMR-Spektroskopie zu einer der wichtigsten spektroskopischen Methoden, um Strukturinformationen über organische Moleküle zu erhalten. Zunächst wurden einfache, eindimensional Experimente verwendet, mit denen wichtige Informationen über die Anzahl und das Umfeld von Atomkernen erhalten werden können. ^1H und ^{13}C sind die am häufigsten in der organischen Chemie genutzten Nuklide, aber auch ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F und viele andere NMR-aktive Nuklide können mittels der NMR-Spektroskopie untersucht werden. Heute steht eine breite Auswahl multidimensionaler Experimente sowie komplexe Pulsfolgen zur Verfügung. Mit diesen modernen Experimenten können vielfältige Informationen zur Atomkonnektivität, räumlichen Anordnung, chemischem Austausch sowie physikalische Phänomene wie Diffusion und Phasenverhalten erhalten werden.

Im Folgenden wird die Kern-Overhauser-Effekt-Spektroskopie ausführlich vorgestellt. Mathematische Zusammenhänge wurden aus [142] entnommen. Des Weiteren werden NMR-Techniken in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten kurz vorgestellt. Eine allgemeine Übersicht über NMR-Experimente und deren Anwendung ist in Lehrbüchern und zahlreichen Übersichtsartikeln zu finden [143–145].

7.1 Der Kern-Overhauser-Effekt

Die chemische Verschiebung und die Feinaufspaltung von Resonanzsignalen in einem NMR-Spektrum wird durch die Wechselwirkung von benachbarten Kernspins über die Bindungselektronen zwischen den Kernen beeinflusst. Da hierbei Kernspins über eine oder mehrere Bindungen voneinander beeinflusst werden wird diese Wechselwirkung als indirekte Spin-Spin-Kopplung oder skalare Kopplung bezeichnet. Kerndipole können aber auch direkt, also durch den Raum, miteinander koppeln. Diese Wechselwirkung wird als direkte Spin-Spin-Kopplung oder dipolare Kopplung bezeichnet und lässt sich mit dem Overhauser-Effekt beschreiben. Die Theorie wurde ursprünglich von OVERHAUSER für die Beschreibung der gegenseitigen Wechselwirkung magnetischer Momente von Kern und Elektronen entwickelt [146, 147]. In der NMR-Spektroskopie wird dieser Effekt als Kern-Overhauser-Effekt (NOE, engl. „nuclear Overhauser effect“) bezeichnet und wurde 1965 von ANET und BOURN beschrieben.

Die Intensitäten der Resonanzsignale in einem NMR-Spektrum sind proportional zum Besetzungsunterschied der Energieniveaus, zwischen denen der Kernresonanzübergang

stattfindet. Der NOE verändern die Intensitäten der Resonanzsignale und daher die Besetzungsunterschied der Energieniveaus. Betrachtet man das Energieschema eines homonuklearen Zweispinsystems IS, sind im Gleichgewichtszustand auf Grund der Boltzmann-Verteilungen die Niveaus niedriger Energie im Vergleich zu den Niveaus höherer Energie stärker besetzt (Abb. 89). Die Übergänge der Kerne S ($\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta$ und $\beta\alpha \rightarrow \beta\beta$) und der Kerne I ($\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ und $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$) sind Einquantenübergänge, da sich jeweils nur ein Spin ändert.

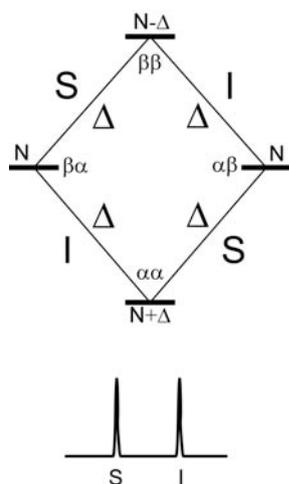


Abbildung 89: Energieschema für ein homonukleares Zweispinsystem IS

Nach quantenmechanischen Auswahlregeln ($\Delta M \pm 1$) sind Einquantenübergänge erlaubt. Im NMR-Spektrum kann daher für jeden Kern (*S* und *I*) ein Singulett beobachtet werden, dessen Intensität dem Besetzungsunterschied der Energieniveaus entspricht (Abb. 89).

Beim Gleichgewichts-NOE-Experiment („steady state NOE“) werden die Übergänge eines Kerns (*S*) kontinuierlich gesättigt und so der Besetzungsunterschied der Spins aufgehoben (Abb. 90, S. 77 a). Das System versucht der Störung entgegen zu wirken und durch longitudinale Spin-Relaxation in den Grundzustand zurückzukehren. Dies ist durch die in Abbildung 90 b skizzierten Relaxationsprozesse mit den Wahrscheinlichkeiten W_1^S , W_1^I , W_2 und W_0 möglich. Die vier W_1 -Übergänge entsprechen der Eigen-Relaxation (T_1 -Relaxation), die in allen NMR-Experimenten beobachtet wird. Bei der Relaxation durch den W_1^I -Prozess ändert sich der Besetzungsunterschied der Kerne *I* im Vergleich zur Boltzmann-Verteilungen (Grundzustand) nicht und kann daher auch nicht für die Zunahme der Intensität beim NOE-Experiment verantwortlich sein. Der W_0 -Prozess ist ein Nullquantenübergang und der W_2 -Prozess ein Doppelquantenübergang. Diese Über-

gänge sind quantenmechanisch verboten stehen aber bei der Relaxation zur Verfügung. Um den Grundzustand wieder herzustellen, werden bei der Relaxation gemäß W_2 gleichzeitig zwei Spins vom $\beta\beta$ - in den $\alpha\alpha$ -Zustand transferiert.

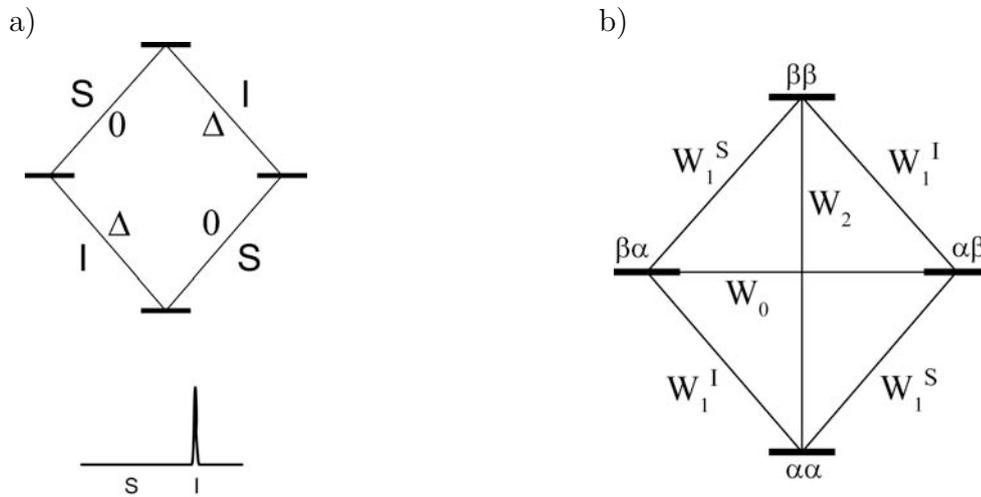


Abbildung 90: a) Besetzungsunterschiede nach Sättigung der Kerne S, b) Die sechs möglichen longitudinalen Spin-Relaxationsprozesse im Zweispinsystem.

Als Folge wird der Besetzungsunterschied zwischen den beiden I-Übergängen und daher die Intensität des Resonanzsignals erhöht (Abb. 91 a). Dieser Effekt wird als positiver NOE bezeichnet. Der W_0 -Prozess versucht den Grundzustand durch den gleichzeitigen Transfer zweier Spins vom $\alpha\beta$ - in den $\beta\alpha$ -Zustand wieder herzustellen. Der Besetzungsunterschied zwischen den beiden I-Übergängen wird kleiner, die Signalintensität nimmt ab und man beobachtet einen negativen NOE.

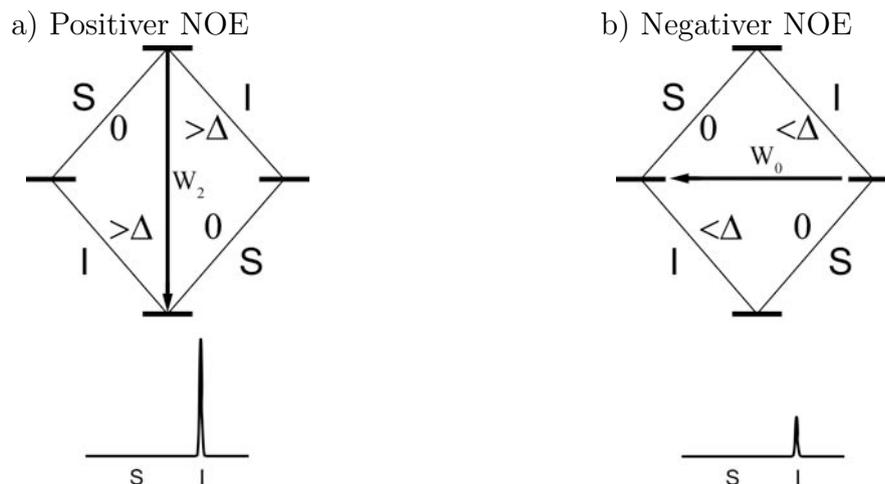


Abbildung 91: Durch Relaxation gemäß a) W_2 wird die Intensität des Resonanzsignals erhöht und b) W_0 nimmt die Signalintensität ab

Die W_0 - und W_2 -Übergänge werden als Kreuzrelaxations-Pfade bezeichnet und sind verantwortlich für den NOE. Zusammenfassend basiert der NOE auf einer Umverteilung von Spins. Mathematisch kann die Intensitätsveränderung während des NOE-Experimentes durch die *Solomon*-Gleichung (Gl. 1) beschrieben werden. I und S sind die beobachteten Intensitäten beim NOE-Experiment und I^0 und S^0 die Intensitäten des Grundzustandes.

$$\frac{dI}{dt} = -(I - I^0)(W_0 + 2W_1^I + W_2) - (S - S^0)(W_2 - W_0) \quad (1)$$

Im stationären Zustand (maximaler NOE), der durch die kontinuierliche Sättigung eines Kerns beim Gleichwichts-NOE-Experiment erreicht wird, gilt $\frac{dI}{dt} = 0$ und $S = 0$ und daraus folgt:

$$0 = -(I - I^0)(W_0 + 2W_1^I + W_2) - S^0(W_2 - W_0) \quad (2)$$

$$\frac{I - I^0}{S^0} = \frac{W_2 - W_0}{W_0 + 2W_1^I + W_2} \quad (3)$$

Da $S^0 = (\gamma_S/\gamma_I)I^0$ ist (γ_S und γ_I entspricht dem gyromagnetische Verhältnis der Kerne), lässt sich die maximale Intensitätsveränderung η des Kerns I bei der Sättigung von S mit Gleichung 4 beschreiben.

$$\eta_I\{S\} = \frac{I - I^0}{I^0} = \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \left[\frac{W_2 - W_0}{W_0 + 2W_1^I + W_2} \right] \equiv \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \left[\frac{\sigma_{IS}}{\rho_{IS}} \right] \quad (4)$$

Der Term σ_{IS} wird als Kreuzrelaxationskonstante („cross-relaxation rate constant“) bezeichnet und beschreibt die Größe der Dipol-Dipol-Übergänge die für den NOE verantwortlich sind. Der Term ρ_{IS} drückt die Größe der longitudinalen Eigen-Relaxation des Kerns I aus.

Die Änderung der Besetzungszahlen im NOE-Experiment sind eine Folge von longitudinaler Relaxation. Die Übergänge finden jedoch nicht spontan statt, sondern müssen durch eine passende Frequenz angeregt werden. Die Anregung erfolgt durch die Änderung eines lokalen magnetischen Feldes mit der Frequenz des entsprechenden Übergangs. Abhängig von der relativen Orientierung zweier Kerne zueinander, wird das angelegte Feld durch das von einem benachbarten Kern erzeugten Feld verändert. Es kann verstärkt oder abgeschwächt werden. Durch die Rotation des Moleküls in dem sich die Kernspins befinden und die sich damit ändernde relative Orientierung wird wie in einem Elektrogenerator ein elektromagnetisches Feld erzeugt, welches Spinübergänge anregen kann.

Dies Anregung bestimmt den Mechanismus der longitudinalen Dipol-Dipol-Relaxation und ist die Voraussetzung für den NOE. Das generierte elektromagnetische Feld setzt sich in Abhängigkeit der zufälligen Molekülrotation aus mehreren Komponenten zusammen. Die Energieverteilung des generierten elektromagnetischen Feldes lässt sich mit der spektralen Dicht ($J\{\omega\}$) in Abhängigkeit der Frequenz beschreiben. Ein Molekül in Lösung lässt sich am einfachsten als rotierender, starrer, sphärischer Körper betrachten. Mit diesem Modell ergibt sich für die spektrale Dichte Gleichung 5.

$$J\{\omega\} = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (5)$$

Die Funktion besitzt ein Maximum wenn $\omega = 0$ ist und nimmt mit steigender Frequenz ab. Die Rotations-Korrelations-Zeit τ_c beschreibt, wie schnell das Molekül rotiert. Eine lange Rotations-Korrelations-Zeit steht für eine träge Bewegung wodurch die spektralen Dichte nur sehr wenig energiereiche Frequenzen besitzt. Eine kurze Rotations-Korrelations-Zeit entspricht einer schnellen Rotation, dies führt zu einer breiten Energieverteilung mit vielen energiereichen Beiträgen. Der W_0 -Übergang wird durch eine Frequenz angeregt, die gleich dem Unterschied der Resonanzfrequenzen ($\omega_I - \omega_S$) ist. Daher wird bei sich langsam bewegenden Molekülen überwiegend dieser Übergang angeregt (negativer NOE). Die Anregungsfrequenz des W_2 -Übergangs ist gleich der Summe der Resonanzfrequenzen ($\omega_I + \omega_S$) und dominiert daher bei sich schnell bewegenden Molekülen (positiver NOE). Mit der spektralen Dichte lässt sich daher die Abhängigkeit der Relaxationswahrscheinlichkeiten von der Molekülrotation ausdrücken. Aber selbst mit der einfachsten Beschreibung eines Moleküls als rotierender, starrer, sphärische Körper ist die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten (W_1, W_0, W_2) mit Hilfe der Quantenmechanik sehr aufwendig. Die Ergebnisse (Gl. 6, Gl. 7 und Gl. 8) zeigen zum einen die Abhängigkeit der dipolaren Kopplung zweier Spins von der Molekülrotation und zum anderen die Abhängigkeit vom interatomaren Abstand (r_{IS}^6).

$$W_{1I} = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)^2 \frac{3\hbar^2\gamma_I^4\gamma_S^4}{20} \left[\frac{\tau_c}{(1 + \omega_I^2\tau_c^2)} \right] r_{IS}^6 \quad (6)$$

$$W_0 = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)^2 \frac{\hbar^2\gamma_I^4\gamma_S^4}{10} \left[\frac{\tau_c}{(1 + (\omega_I - \omega_S)^2\tau_c^2)} \right] r_{IS}^6 \quad (7)$$

$$W_2 = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)^2 \frac{3\hbar^2\gamma_I^4\gamma_S^4}{5} \left[\frac{\tau_c}{(1 + (\omega_I + \omega_S)^2\tau_c^2)} \right] r_{IS}^6 \quad (8)$$

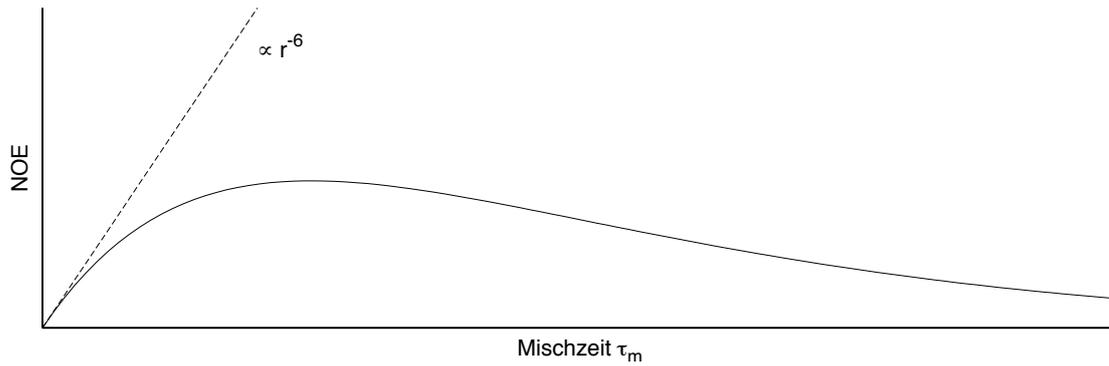
Die Kombination von Gleichung 4, 6, 7 und 8 führt zur Beschreibung der maximalen Intensitätsveränderung $\eta_I\{S\}$ des Kerns I beim Gleichgewichts-Experiment (Gl. 9).

$$\eta_I\{S\} = \left(\frac{\gamma_I^2}{\gamma_S^2}\right) \frac{\left[\frac{6}{1+(\omega_I+\omega_s)^2\tau_c^2} - \frac{1}{1+(\omega_I-\omega_s)^2\tau_c^2}\right]}{\left[\frac{1}{1+(\omega_I-\omega_s)^2\tau_c^2} + \frac{3}{1+\omega_I^2\tau_c^2} + \frac{6}{1+(\omega_I+\omega_s)^2\tau_c^2}\right]} \quad (9)$$

Aus Gleichung 9 wird ersichtlich, dass der Gleichgewichts-NOE bei einem homonuklearen isolierten Zweispinsystem nicht direkt vom interatomaren Abstand der Kerne abhängt obwohl der Abstand kleiner als 5 Å sein muss, da dies eine zwingende Bedingung für die Dipol-Dipol-Kopplung von Kernen ist. Dennoch kann die Auswertung der erhaltenen NOE-Intensitäten für eine qualitative Abstandsbetrachtung nützlich sein. POCHAPSKY untersuchte zum Beispiel Tetrabutylammoniumtetrafluorborat mit Gleichgewichts- $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NOE-Experimenten [148]. Dabei konnte eine interionischer Wechselwirkung zwischen allen Alkylprotonen des Kations und dem Fluorkern des Anions detektiert werden. Die Intensitäten der beobachteten NOE nahmen mit steigendem Abstand der Protonen vom Stickstoffkern ab. So führte die Sättigung der $\alpha\text{-CH}_2$ -Resonanz des Kations zu einem 50 % stärkeren NOE im Tetrafluorboratanion als die Sättigung der $\beta\text{-CH}_2$ -Resonanz. Somit lässt sich das Anion in der Nähe des Stickstoffkerns lokalisieren und eine relative Anordnung der Ionen zueinander ableiten.

Bei jedem NOE-Experiment treten zwei gegenläufige Prozesse auf. Die Kreuzrelaxation welche die NOE-Verstärkung verursacht und die Eigen-Relaxation welche die Intensitäten des Grundzustandes (Boltzmann-Verteilung) wieder herstellt und daher dem NOE entgegenwirkt. Beim Gleichgewichts-NOE ist die Größe der Eigen-Relaxation nicht von Bedeutung, da ein Kern kontinuierlich gesättigt wird und so trotz Eigen-Relaxation eine maximale NOE-Verstärkung beobachtet wird.

Werden die Spins hingegen nur am Anfang des Experiments selektiv angeregt, wie z.B. durch die Inversion von Spins im *Transient*-NOE-Experiment, kann sich der NOE mit der Zeit durch Kreuzrelaxation aufbauen und die Eigen-Relaxation dem entgegenwirken. Die nach einer Wartezeit, die als Mischzeit τ_m bezeichnet wird, beobachtete Intensität des NOE wird dann von beiden gegenläufigen Prozessen bestimmt. Bei sehr kurzer Mischzeit überwiegt die Kreuzrelaxation und der NOE nimmt zu. Mit zunehmender Mischzeit kommt die Eigen-Relaxation immer mehr zum Tragen und der beobachtete NOE nimmt wieder ab. Die Variation der Mischzeiten führt zu einer NOE-Aufbaukurve (Abb. 92, S. 81).


Abbildung 92: NOE-Aufbaukurve mit anfänglicher linearer Steigung.

Zu Beginn eines NOE-Experiment gilt $I = I^0$, da sich noch kein NOE entwickelt hat. Beim Transient-NOE-Experiment wird eine Kernsorte (S) durch die selektive Inversion der Besetzungszahlen angeregt, daher gilt kurz nach der Anregung $S = -S^0$. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich mit Gleichung 10 die anfängliche Steigung der NOE-Aufbaukurve beschreiben (Abb. 92).

$$\left. \frac{dI}{dt} \right|_{t=0} = 2S^0 \sigma_{IS} \quad (10)$$

Für die Kreuzrelaxationskonstante σ_{IS} gilt Gleichung 11.

$$\sigma_{IS} = \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma_I^4 \gamma_S^4}{10} \left[\frac{\tau_c}{(1 + \omega_I^2 \tau_c^2)} \right] r_{IS}^{-6} \quad (11)$$

Durch Integration der Gleichung 10 wird Gleichung 12 erhalten, mit welcher die NOE-Intensität des Kerns I kurz nach der Sättigung von Kern S berechnet werden kann.

$$f_I\{S\}(\tau_m) = \left(\frac{\mu_o}{4\pi} \right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma_I^4 \gamma_S^8}{10} \left[\frac{\tau_c}{(1 + \omega_I^2 \tau_c^2)} \right] r_{IS}^{-6} t \quad (12)$$

Gleichung 12 ist allerdings nur gültig für die anfängliche Steigung der NOE-Aufbaukurve, daher extrem kurze Mischzeiten. Im weiteren Verlauf nimmt der NOE nicht linear zu sondern zeigt einen exponentiellen Verlauf (Abb. 92). Bei längeren Mischzeiten muss auch die exponentielle Abnahme der Intensität durch die Eigen-Relaxation des Kern I bei der mathematischen Beschreibung berücksichtigt werden. Da der Kern S nur zu Beginn des Experiments gesättigt wurde, muss bei der Berechnung der Intensitätszunahme des beobachteten Kerns I durch den NOE nach einer längeren Mischzeiten auch die Eigen-Relaxation von S mit einbezogen werden (Gl. 13, S. 82).

$$\frac{dS}{dt} = -(S - S^0)\rho_{IS} - (I - I^0)\sigma_{IS} \quad (13)$$

Die Lösung der Differentialgleichungen 1 und 13 ist das Produkt aus einem Term der den exponentiellen Anstieg des NOE mit $e^{-\sigma_{IS}\tau_m}$ beschreibt und einer Funktion für die Abnahme durch Spin-Gitter-Relaxationsprozesse (Gl. 14).

$$f_I\{S\}(\tau_m) = e^{-(\rho_{IS}-\sigma_{IS})\tau_m}(1 - e^{-\sigma_{IS}\tau_m}) \quad (14)$$

Das zweidimensionale (2D) NOE- oder NOESY-Experiment ist ähnlich zu den eindimensionalen (1D) *transient*-NOE-Experiment, nur wird die selektive Anregung einer einzigen Resonanz (1D) durch ein *frequency labeling* von allen Resonanzen ersetzt. Analog zum 1D-Experiment kann die anfänglichen Aufbaukurve der Kreuzsignale der NOESY-Spektren mit Gleichung 15 berechnet werden. M_0 repräsentiert die Intensität des Kreuzsignals bei $\tau_m = 0$.

$$\left. \frac{dI}{dt} \right|_{t=0} = M_0\sigma_{IS} \quad (15)$$

Die Intensität der Kreuzsignale nach einer Mischzeit τ_m lässt sich nach Gleichung 16 ebenfalls analog zu dem 1D-Experiment berechnen.

$$f_I\{S\}(\tau_m) = \frac{M_0}{2} e^{-(\rho_{IS}-\sigma_{IS})\tau_m}(1 - e^{-\sigma_{IS}\tau_m}) \quad (16)$$

Bei *Transient*-NOE- und NOESY-Experimenten ist der NOE des beobachteten Spins I bei der Anregung des Spins S gleich dem NOE wenn S beobachtet und I angeregt wird ($f_I\{S\} = f_S\{I\}$). Daher haben die symmetriebedingten Kreuzsignale im NOESY-Spektrum die gleiche Intensität, allerdings hängt die Intensität von der Anzahl der beobachteten und angeregten Spins ab. Zum Beispiel ist ein NOESY-Kreuzsignal zwischen einem Proton und einer Methyl-Gruppe dreieinhalbmal so groß wie das zwischen zwei einzelnen Protonen.

Aus gemessenen 1D-Aufbaukurven lässt sich anhand der Gleichungen 12 (S. 81) oder 14 und aus 2D-Aufbaukurven anhand der Gleichungen 15 oder 16 die Kreuzrelaxationsrate σ_{IS} (Gl. 11, S. 81) bestimmen und folglich eine Aussage über den Abstand von Kernen treffen. Neben dem Abstand r_{IS} enthält σ_{IS} allerdings noch eine weitere unbekannte Konstante die Rotations-Korrelations-Zeit τ_c (Gl. 17, S. 83).

$$\sigma_{IS} = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma_I^4 \gamma_S^4}{10} \left[\frac{\tau_c}{(1 + \omega_I^2 \tau_c^2)} \right] r_{IS}^{-6} \quad (17)$$

Erst mit bekanntem τ_c kann der Anstand von Kernen berechnet werden. τ_c lässt sich zwar durch mehrere Methoden, beispielsweise aus der ^{13}C -Spin-Gitter-Relaxation (Gl. 18), bestimmen, diese sind aber sehr aufwendig und werden in der Praxis selten durchgeführt.

$$\frac{1}{T_1(^{13}\text{C})} = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)^2 \frac{N \hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2 \tau_c}{r_{CH}^6} \quad (18)$$

Die gängigste Methode zur Bestimmung von Atomabständen mittels NOE-Experimenten nutzt daher einen bekannten internen Abstand (r_{xy}) und dessen NOE-Intensität ($f_x\{Y\}$) als Referenz. Durch den direkten Vergleich zweier NOE kann dann ein Abstand bestimmt werden (Gl. 19).

$$\frac{f_{AB}}{f_{xY}} = \frac{r_{AB}^{-6}}{r_{XY}^{-6}} \Leftrightarrow r_{AB}^{-6} = r_{XY}^{-6} \frac{f_{AB}}{f_{xY}} \quad (19)$$

Die Abstandsbestimmung mit diesem Verfahren hängt von der Qualität der Referenz ab. Daher sollte die Geometrie der Atome, die als Referenz genutzt werden, relativ starr sein. Zum Beispiel eignet sich der Abstand zwischen den *ortho*- und *meta*-Protonen im Benzol besser als der Protonenabstand von zwei aliphatischen CH_2 -Gruppen. Des Weiteren sollte die Rotationskorrelationszeit für alle Atome gültig sein. Dies ist dann gegeben, wenn sich sowohl die Atome des Referenzabstandes als auch die untersuchten Atome in dem selben Teil des Moleküls befinden.

7.2 NMR in ionischen Flüssigkeiten

Giernoth und Mitarbeiter zeigten, dass reine unverdünnte ionischen Flüssigkeiten mit etablierten ein- und zweidimensionalen NMR-Experimenten untersucht werden können und die erhaltenen Spektren vergleichbar mit denen in klassischen deuterierten Lösemitteln sind [149, 150]. Eine Untersuchungen gelöster Stoffe in unverdünnten ionischen Flüssigkeiten ist daher mit zahlreichen NMR-Experimenten möglich. Darüber hinaus ist die NMR-Spektroskopie eine geeignete Methode um die Struktur ionischer Flüssigkeiten zu untersuchen, wie *MELE et al.* mit NOESY-Experimenten [38] und *PREGOSIN* und Mitarbeiter mit $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimenten [39] zeigten.

Teil IV

Zielsetzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die Anwendung von elektrochemisch stabilen flüssiger Oniumsalzen bei Lanthanoid(II)-vermittelten organischen Reaktionen untersucht werden. Neben der Anwendung etablierter Salze sollen neue funktionalisierte Oniumsalze mit chiralen Anionen synthetisiert werden und so neue ionische Flüssigkeiten für zukünftige Anwendungen bereitgestellt werden. Für die Anwendung von Oniumsalzen als Lösemittel oder Ligand sind Informationen über deren Eigenschaften essentiell. Während viel physikalische Eigenschaften sehr gut untersucht sind, gibt es nur sehr wenig Informationen über die Flüssigphasenstruktur von ionischen Flüssigkeiten. Daher soll in einem Teil der Arbeit die Flüssigphasenstruktur reiner Oniumsalze mittel der NMR-Spektroskopie untersucht werden. Während eines Auslandsaufenthalt in dem Arbeitskreis Herrn Prof. Dr. Anthony J. Arduengo soll die Synthese von Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen untersucht werden.

1 NMR-spektroskopische Untersuchungen von Oniumsalzen

Grundlegende Experimente zur Anwendbarkeit von NMR-spektroskopischen Methoden bei der Untersuchung der Flüssigphasenstruktur reiner ionischer Flüssigkeiten mit fluorierten Anionen sollen mit den Oniumsalzen durchgeführt werden. Als Kationen sollen die oft für ionische Flüssigkeiten verwendete Dialkylimidazoliumkationen verwendet und der Einfluss der Seitenketten auf die Struktur des Oniumsalzes untersucht werden. Als Anionen sollen symmetrische Tetrafluoroborat- und Hexafluorophosphat-Anion mit magnetisch äquivalenten Fluoratomen verwendet und der Einfluss der Größe des Anions auf die Struktur des Oniumsalzes untersucht werden. Für die NMR-spektroskopische Untersuchungen sollen zunächst die in Abbildung 93 gezeigten Oniumsalze synthetisiert werden.

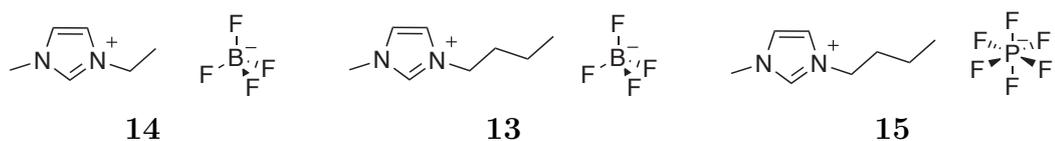


Abbildung 93: Oniumsalze welche mit H,F-HOESY-Experimenten untersucht werden sollen.

Im Speziellen soll die Anwendbarkeit von H,F-HOESY-Experimenten für die Bestimmung relativer interionischer Abstände mittels des NOE (Abb. 94, S. 88) untersucht und die erhaltenen Informationen im Hinblick auf Kation-Anion-Wechselwirkungen diskutiert werden.

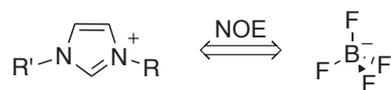


Abbildung 94: Der interionische NOE für Untersuchungen der Kation-Anion-Wechselewirkungen.

Für den Vergleich von inter- mit intramolekularen NOE (Abb. 95) sollen Zugänge zu teilfluorierter Imidazoliumkation gefunden werden.

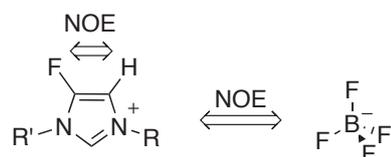


Abbildung 95: Teilfluorierter Imidazoliumkation für den Vergleich von inter- mit intramolekularen NOE.

2 Darstellung chiraler Organotrifluoroboratanionen

Ausgehend von Aminosäuren (AS) soll zunächst eine einfache und effiziente Methode für die Darstellung chiraler Kaliumorganotrifluoroborate entwickelt werden (Abb. 96).

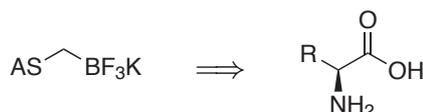


Abbildung 96: Aminosäuren als Substrate für die Darstellung chiraler Kaliumorganotrifluoroborate.

Durch einer Metathese mit Oniumbromiden sollen dann die entsprechenden chiralen Oniumorganotrifluoroborate dargestellt werden (Abb. 97) und eine neue Verbindungsklasse von chiralen ionischen Flüssigkeiten bereitgestellt werden, welche die chirale Information im Anion tragen.

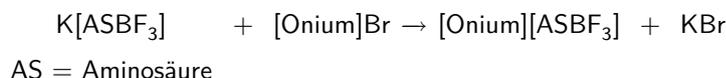


Abbildung 97: Metathesereaktion von Kaliumorganotrifluoroboraten mit Oniumbromiden.

3 Darstellung von Imidazoliumimidazoliden

Imidazoliumcyclopentadienid-Zwitterionen sind eine sehr interessante Klasse von annelierten Imidazoliumsalzen aus denen sich Carbene generieren lassen, welche in der Lage sind ein Metallzentrum über ein σ -Bindung und ein weiteres Metallzentrum über eine π -Bindung an ein Molekül zu binden. Durch die Kombination eines Imidazolium-Kations und eines Imidazoldienyl-Anions sind neue Imidazoliumcyclopentadienidanaloga denkbar, die durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffe über zwei zusätzliche σ -Donoren verfügen und somit mehr als zwei Metalle an ein Molekül binden können. Ausgehend von 4*H*-Imidazol soll ein Zugang zu Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen untersucht werden (Abb. 98).

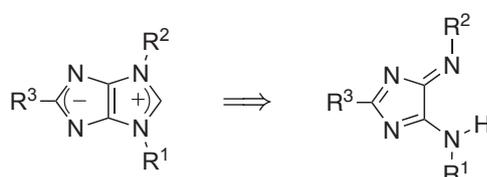


Abbildung 98: 4*H*-Imidazole als möglicher Zugang zu Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen.

4 Lanthanoid(II)-vermittelte reduktive Kupplung von aromatischen Aldehyden in ionischen Flüssigkeiten

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus meiner Diplomarbeit [114] (Abb. 99) soll die reduktive Kupplung von aromatischen Aldehyden mit Samarium und Trimethylsilylbromid in ionischen Flüssigkeiten eingehender untersucht werden. Es sollen die bisher noch nicht charakterisierten Kupplungsprodukte identifiziert und deren Isolation versucht werden. Durch Variation des Kations oder Anions der ionischen Flüssigkeiten soll der Einfluss des Reaktionsmediums auf die reduktive Kupplung untersucht werden.

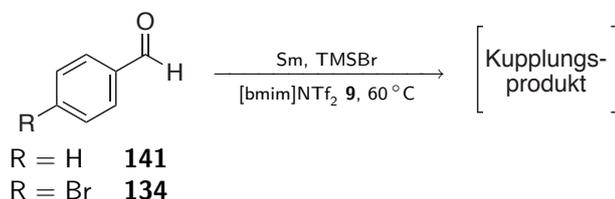


Abbildung 99: Reduktive Kupplung von Aldehyden mit Samarium und Trimethylsilylbromid in [bmim]NTf₂ **9** [114].

5 Hydroxyfunktionalisierte heterocyclischen Carbenliganden

N-Heterocyclische Carbene mit einer anionischen funktionellen Gruppe können, wie in Kapitel 6 beschrieben, zur Stabilisierung eines Metallzentrums beitragen und darüber hinaus dessen elektronische Eigenschaften verändern. In dieser Arbeit soll die Verwendung von alkoxyfunktionalisierten Imidazoliumsalzen bzw. der daraus resultierenden *N*-heterocyclischen Carbenliganden bei Samariumdiodid-vermittelten Reduktionen als Alternative zu dem hochtoxischen Liganden Hexamethylphosphorsäuretriamid untersucht werden. Als Modellreaktion soll die von CURRAN et al. beschriebene reduktive Cyclisierung von *O*-Allyl-2-iodophenolen mit dem Samariumdiodid-Hexamethylphosphorsäuretriamid-Reagenz dienen (Abb. 100) [151].

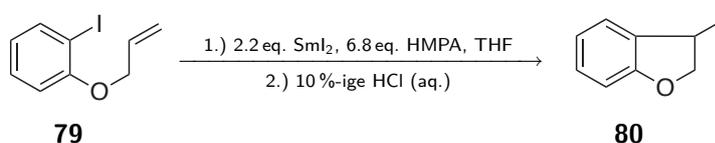


Abbildung 100: Cyclisierung von *O*-Allyl-2-iodophenolen mit dem Samariumdiodid-Hexamethylphosphorsäuretriamid-Reagenz [151].

Teil V

Durchführung, Ergebnisse und Diskussion

1 Synthese von Oniumsalzen

Zunächst wurden die in dieser Arbeit verwendeten Onium-Kationen als Halogenidsalze dargestellt. Teilweise wurden diese direkt für Untersuchungen eingesetzt oder aber durch eine Anionenmetathese derivatisiert.

1.1 Unfunktionalisierte Oniumbromide

N,N'-Dialkylimidazoliumbromide wurden gemäß Abbildung 101 durch eine lösemittelfreie Umsetzung von *N*-Methylimidazol **92** mit den entsprechenden Alkylbromiden dargestellt.

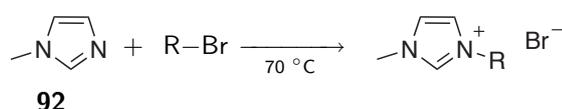
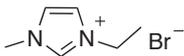
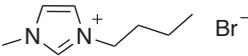
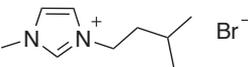
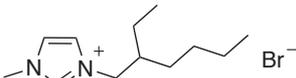


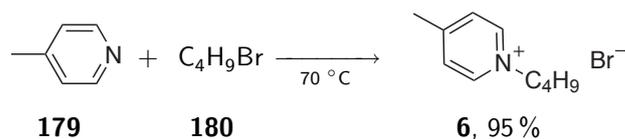
Abbildung 101: Allgemeines Verfahren zur Darstellung von Dialkylimidazoliumbromiden.

1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid **3** und 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid **2** wurden als kristalline, farblose Feststoffe in sehr guten Ausbeuten erhalten. 1-(3-Methylbutyl)-3-methylimidazoliumbromid **4** und 1-(2-Ethylhexyl)-3-methylimidazoliumbromid **5** wurden als hochviskose Öle in guten Ausbeuten isoliert (Tab. 9).

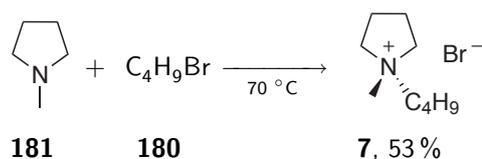
Tabelle 9: Übersicht über die dargestellten Dialkylimidazoliumbromide.

	Verbindung	Ausbeute / %	Bezeichnung
a		3 93	[emim]Br
b		2 85	[bmim]Br
c		4 78	[3mbmim]Br
d		5 68	[2ehmim]Br

1-Butyl-4-picoliniumbromid **6** wurde in 95 %iger Ausbeute durch die lösemittelfreie Alkylierung von 4-Picolin **179** mit Brombutan **180** erhalten (Abb. 102, S. 94).

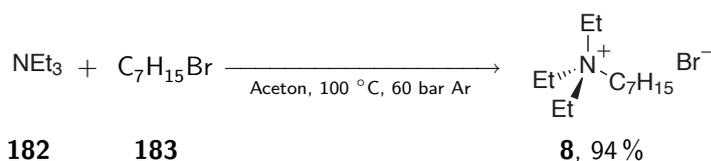
Abbildung 102: Darstellung von 1-Butyl-4-picoliniumbromid **6**.

Aus der lösemittelfreien Umsetzung von *N*-Methylpyrrolidin **181** mit Brombutan **180** wurde *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumbromid **7** in einer moderaten Ausbeute von 53% erhalten (Abb. 103).

Abbildung 103: Darstellung von *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumbromid **7**.

Bei den zuvor beschriebenen Synthesen wurde eine neue Aufarbeitungsmethode verwendet, bei der die verunreinigten Rohprodukte langsam unter intensivem Rühren in eisgekühltes Ethylacetat eingetragen wurden. Die in Ethylacetat schlecht löslichen Produkte schieden sich dabei als farblose, kristalline Feststoffe mit sehr hoher Reinheit ab während die Verunreinigungen in Lösung gingen.

Triethylheptylammoniumbromid **8** wurde durch die Alkylierung von Triethylamin **182** mit Heptylbromid **183** unter 60 bar Druck in Aceton dargestellt. Das in Aceton schlecht lösliche Produkt **8** schied sich aus der Reaktionslösung ab und konnte als farbloser Feststoff in 94%iger Ausbeute und hoher Reinheit isoliert werden (Abb. 104) [9].

Abbildung 104: Darstellung von Triethylheptylammoniumbromid **8**.

1.2 Anionenmetathese unfunktionalisierter Oniumbromide

Die Oniumbromide [bmim]Br **2**, [bmpy]Br **6**, [bmpyr]Br **7** und [2227N]Br **8** wurden mit Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid (LiNTf₂) in Wasser gemäß Abbildung 105 zu den entsprechenden Oniumbis(trifluormethansulfon)amiden ([Onium]NTf₂) umgesetzt.

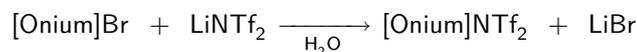
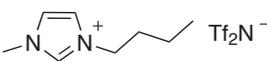
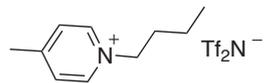
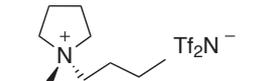
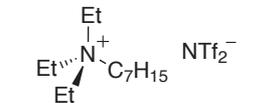


Abbildung 105: Verfahren zur Darstellung von Oniumbis(trifluormethylsulfon)amiden.

Dabei schieden sich die hydrophoben Produkte als untere flüssige Phase aus der Reaktionslösung ab. Die Isolation und Reinigung der [Onium]NTf₂-Salze erfolgte nach einer von BANKMANN [48] entwickelten Aufarbeitungsmethode. Die zweiphasigen Reaktionsgemische wurden dabei mit Ethylacetat extrahiert und so die in Ethylacetat schlecht löslichen Bromidsalze von den gut löslichen Produkten getrennt. Durch anschließendes Waschen mit Wasser wurden die Produkte von restlichen Halogenidverunreinigungen befreit. Nach Entfernen des Lösemittels wurden die Produkte in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (Tab. 10).

Tabelle 10: Übersicht über die dargestellten Oniumbis(trifluormethylsulfon)amide.

	Verbindung	Ausbeute / %	Bezeichnung
a		9 80	[bmim]NTf ₂
b		10 74	[bmpy]NTf ₂
c		11 96	[bmpyr]NTf ₂
d		12 94	[2227N]NTf ₂

1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **14** und 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **13** wurde durch die Umsetzung der entsprechenden Oniumbromide **3** und **2** mit Natriumtetrafluoroborat (NaBF₄) in moderaten Ausbeuten erhalten (Abb. 106, S. 96). Zur Reinigung wurden die Rohprodukte in Dichlormethan gelöst und mit kleinen Portionen Wasser halogenidfrei gewaschen (AgNO₃-Test).



Abbildung 106: Darstellung von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **14** und 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **13**.

Die Umsetzung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid **2** mit Natriumhexafluorophosphat in Aceton führte zu 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat **15** in moderater Ausbeute (Abb. 107).

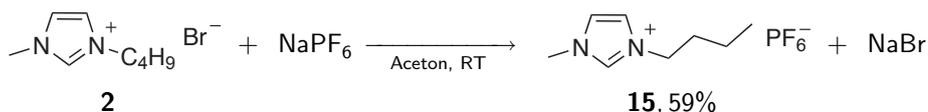


Abbildung 107: Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat **15**.

Durch die beschriebenen extraktiven Reinigungsverfahren wurden alle Produkte in sehr hoher Reinheit erhalten. Die dargestellten Tetrafluoroborat- und Hexafluorophosphat-Salze besitzen im Vergleich zu den entsprechenden Bis(trifluormethansulfon)amid-Salzen einen ausgeprägteren hydrophilen Charakter. Die bessere Wasserlöslichkeit dieser Salze führt zu Ausbeuteverlusten bei der Extraktion mit Wasser und so konnten diese Salze nur in moderaten Ausbeuten erhalten werden während die hydrophileren [Onium]NTf₂-Salze in guten bis sehr guten Ausbeuten zugänglich waren.

1.3 Synthese von 1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-3-methylimidazoliumiodid **1**

Nach einer von BANKMANN optimierten Methode [48] wurde racemisches 1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-imidazol *rac-34* durch die nukleophile Ringöffnung von racemischem Styroloxid *rac-184* mit Imidazol **98** dargestellt (Abb. 108).

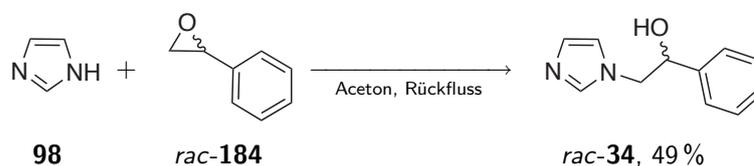


Abbildung 108: Synthese von 1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-imidazol **34** durch nukleophile Ringöffnung von racemischem Styroloxid *rac-184* mit Imidazol **98**.

Das im Reaktionsmedium unlösliche Produkt **34** wurde nach Filtration in sehr hoher Reinheit und einer Ausbeute von 49 % isoliert. Auf Grund einer stark verkürzten Reaktionszeit (48 h auf 20 h) wurde die von BANKMANN beschriebene Ausbeute von 66 % nicht erreicht [48].

Die Alkylierung von *rac-34* mit Methyljodid in siedendem Acetonitril führte zu 1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-3-methylimidazoliumiodid **1** in einer sehr guten Ausbeute von 91 % (Abb. 109) [48]. Durch die schlechte Löslichkeit des Produktes **1** in Acetonitril konnte dieses durch Filtration isoliert und durch intensives Waschen mit Acetonitril in sehr hoher Reinheit isoliert werden.



Abbildung 109: Alkylierung von 1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-imidazol **34** mit Methyljodid.

2 Synthese von Oniumsalzen mit funktionalisierten Alkyltrifluoroboratanionen

Die Darstellung von Oniumsalzen mit chiralen Alkyltrifluoroboratanionen erfolgte in zwei Stufen. Zunächst wurden chirale Kaliumalkyltrifluoroborate durch eine nucleophile Substitution von Kaliumbrommethyiltrifluoroborat mit Aminosäurecarboxylaten dargestellt (Teil V, Abschnitt 2.1). Anschließend wurden diese in einer Metathesereaktion mit Oniumbromiden zu den entsprechenden Oniumalkyltrifluoroboraten umgesetzt (Teil V, Abschnitt 2.2, S. 101).

2.1 Darstellung chiraler Kaliumalkyltrifluoroborate

Ausgehend von den *tert.*-Butoxycarbonyl (Boc) geschützten Aminosäuren, (*L*)-Boc-Alanin **185** (Boc-Ala-OH), (*L*)-Boc-Valin **186** (Boc-Val-OH), (*L*)-Boc-Phenylalanin **187** (Boc-Phe-OH) und (*L*)-Boc-Prolin **188** (Boc-Pro-OH) wurden zunächst die entsprechenden Natriumcarboxylate dargestellt. Bei der Deprotonierung der Aminosäuren mit wässrigem Natriumhydroxid in siedendem Ethanol konnten nur aus (*L*)-Boc-Alanin **185** und (*L*)-Boc-Prolin **188** hochreine Produkte erhalten werden (Abb. 110). Alle anderen Salze enthielten auch nach mehrmaliger Kristallisation Verunreinigungen in Form der freien Aminosäuren.

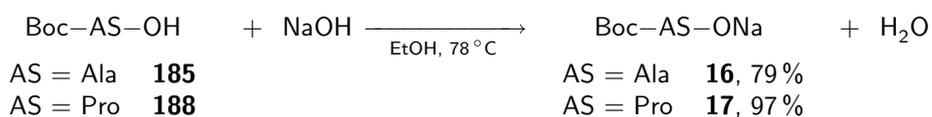


Abbildung 110: Deprotonierung von Natrium-*L*-Boc-Aminosäuren mit Natriumhydroxid.

Vorversuche zur weiteren Umsetzung der Natriumaminosäuresalze zu Kaliumalkyltrifluoroboraten zeigten, dass sich Verunreinigungen auch bei der Reinigung der Kaliumalkyltrifluoroboraten nicht entfernen ließen und daher hochreine Natriumaminosäuresalze benötigt wurden. Das beste Ergebnis bei der Optimierung zur Darstellung von Natriumaminosäuresalzen wurde mit der Base Natriummethoxid in einem Gemisch aus Ethanol und Acetonitril erhalten (Abb. 111, S. 99). Die Natriumsalze **18** und **19** konnten ohne zusätzliche Reinigung in hoher Reinheit und sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

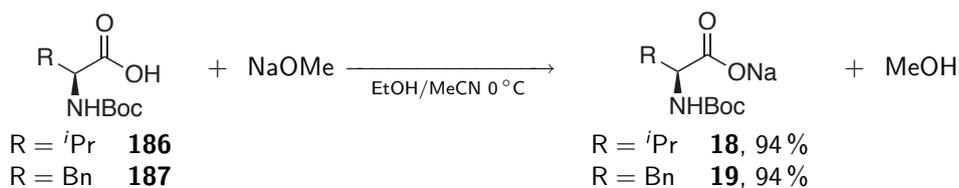


Abbildung 111: Deprotonierung der Aminosäuren **186** und **18** mit Natriummethanolat.

Nach einer Vorschrift von MOLANDER et al. wurde Kaliumbrommethyltrifluorborat **76** in zwei Stufen dargestellt [55]. Im ersten Schritt wurde Lithiummethylbromid durch einen Brom-Lithium-Austausch aus Dibrommethan **189** und *n*-Butyllithium *in situ* generiert und in einer nucleophilen Substitution mit Triisopropylborat **190** umgesetzt (Abb. 112).

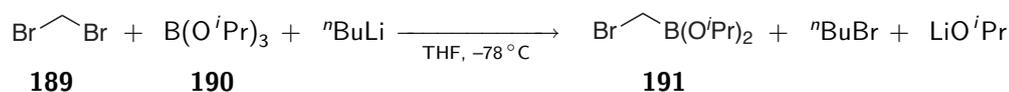


Abbildung 112: Darstellung von Brommethyltriisopropylborat **191**.

Das erhaltene Brommethyltriisopropylborat **191** wurde nicht isoliert, sondern direkt mit Kaliumhydrogendifluorid in Anwesenheit von Wasser umgesetzt (Abb. 113). Nach intensivem Trocknen und anschließender Umkristallisation wurde Kaliumbrommethyltrifluorborat **76** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 77% bezogen auf Dibrommethan **189** (Abb. 112) erhalten.

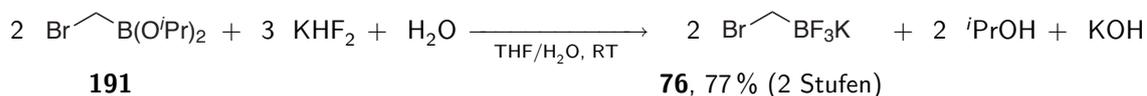


Abbildung 113: Darstellung von Kaliumbrommethyltrifluorborat **76**

In Anlehnung an an die von MOLANDER et al. beschriebene Darstellung von funktionalisierten Organotrifluorboraten [55] wurden erstmals Aminosäurecarboxylate bei der nucleophilen Substitution mit Kaliumbrommethyltrifluorborate **76** eingesetzt.

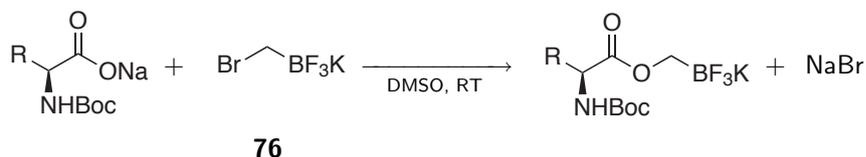


Abbildung 114: Nucleophile Substitution von Kaliumbrommethyltrifluorborate **76** mit Natriumaminosäurecarboxylaten.

Die chiralen Kaliumalkyltrifluoroborate **192**, **193**, **194** und **195** (Abb. 115) wurden durch die Umsetzung der entsprechenden Natriumaminosäuresalze **16**, **18**, **19** und **17** mit Kaliumbrommethyltrifluoroborat **76** in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur gemäß Abbildung 114 und anschließendem Entfernen des Lösemittels bei 90 °C im Vakuum erhalten.

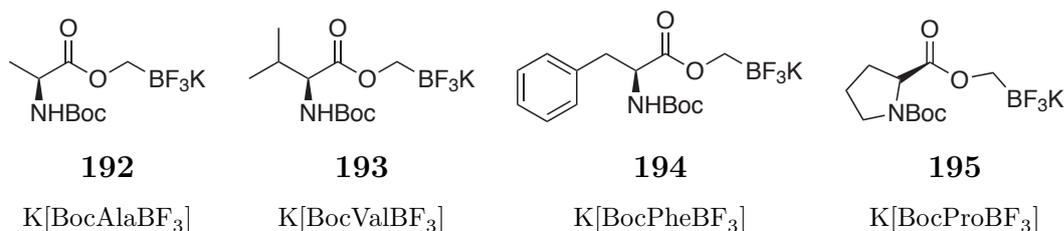


Abbildung 115: Übersicht über die dargestellt chirale Kaliumalkyltrifluoroborate.

Die Produkte sind in Abbildung 115 als reine Kaliumorganotrifluoroborate gezeigt. Es wurde aber davon ausgegangen, dass gemischte Salze (Natrium- und Kaliumalkyltrifluoroborate) vorlagen. Die genaue Zusammensetzung der Produkte bezüglich der Kationen wurde nicht bestimmt. Daher wurden auch keine exakten Ausbeuten angegeben. Für die weitere Umsetzung zu chiralen Oniumalkyltrifluoroboraten war die Kenntnis des genauen Verhältnisses von Natrium zu Kalium nicht notwendig, da sich beide Erdalkalitionen für die Metathesereaktion in gleichem Maße gut eignen und die erhaltenen Kaliumorganotrifluoroborate ohne weitere Reinigung umgesetzt wurden.

Bei der Metathese der Kaliumorganotrifluoroborate mit Oniumbromiden (Teil V, Abschnitt 2.2, S. 101) zeigte sich, dass eine Reinigung der Oniumorganotrifluoroboratsalze, insbesondere die Separation von nicht umgesetztem Kaliumbrommethyltrifluoroborat **76** sehr aufwendig war. Daher wurde die Darstellung der chiralen Kaliumorganotrifluoroborate hinsichtlich eines hohen Umsatzes optimiert. Als Modellreaktion diente die Umsetzung des (*L*)-Boc-Alaninnatriumsalzes **16** mit Kaliumbrommethyltrifluoroborat **76**. Die Substitutionsreaktion (Abb. 116, S. 101) wurde bei Raumtemperatur sowie 60 °C in den Lösemitteln Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Acetone und Acetonitril durchgeführt und die Umsätze mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt (Tab. 11, S. 101).

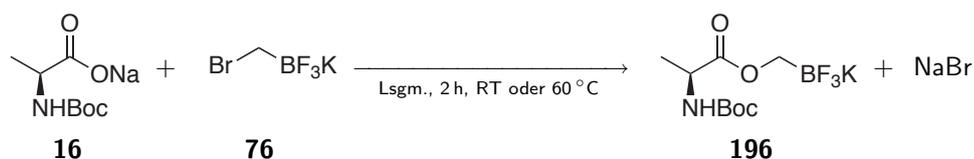


Abbildung 116: Nucleophile Substitution mit Natrium-L-2-(Boc-amino)propanoat

Die Substrate **16** und **76** setzten sich bei Raumtemperatur in keinem der verwendeten Lösemittel miteinander um. Das gewünschte Produkt **196** wurde erst bei 60 °C in den Lösemitteln Tetrahydrofuran, Aceton und Acetonitril gebildet. Der größte Umsatz wurde in Acetonitril mit 98 % erhalten. Dabei wurde ausschließlich das gewünschte Produkt **196** gebildet. In Tetrahydrofuran und Aceton lagen die Umsätze mit 93 % und 95 % auch in einem akzeptablen Bereich, allerdings wurden auch mehrere Nebenprodukte gebildet. In Dimethylsulfoxid dahingegen konnte selbst bei 60 °C kein Umsatz beobachtet werden. Dies zeigte, dass sich die Produkte **192**, **193**, **194** und **195** in dem Reaktionsmedium Dimethylsulfoxid (Abb. 114, S. 99) erst beim Entfernen des Lösemittels bei Temperaturen über 60 °C bildeten.

Tabelle 11: Umsätze der Modellreaktion (Abb. 116) in verschiedenen Lösemitteln.

	Lösemittel	Temperatur / °C	Umsatz ^a
1	DMSO	0	-/-
2	DMSO	60	-/-
3	THF	0	-/-
4	THF	60	93
5	Aceton	0	-/-
6	Aceton	60	95
7	MeCN	0	-/-
8	MeCN	60	98

^a mittels ¹H-NMR bestimmt

2.2 Kationenmetathese von Oniumbromiden

Die Erdalkalikationen (M) der in Kapitel 2.1 vorgestellten neuen chiralen Organotrifluorborate (Abb. 115, S. 100) wurden in einer Metathesereaktion durch Oniumkationen ausgetauscht. Die Metathesen wurde jeweils mit 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid **197**, 1-Butyl-4-methylpyridiniumbromid **198** und Triethylheptylammoniumbromid **8** in

Aceton gemäß Abbildung 117 durchgeführt. Die erhaltenen Rohprodukte wurden in Ethylacetat gelöst und durch intensives Waschen mit Wasser von Halogenidresten befreit.



Abbildung 117: Allgemeine Darstellung von Oniumorganotrifluoroboraten durch Kationenmetathese.

Die Triethylheptylammoniumorganotrifluoroborate **20**, **21**, **22** und **23** wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (Tab. 12). Die Imidazolium- (Tab. 13, S. 103) und Pyridiniumsalze (Tab. 14, S. 103) der Phenylalaninderivate wurden in guten Ausbeuten erhalten, während die Alaninderivate und Valinderivate nur in moderaten Ausbeuten zugänglich waren. Die geringeren Ausbeuten der Imidazolium- und Pyridiniumsalze sind auf Verluste bei der Reinigung durch intensives Waschen mit Wasser zurückzuführen. Die aliphatischen Organotrifluoroboratanionen zeigen in Kombination mit Imidazolium- und Pyridiniumkationen einen ausgeprägten hydrophilen Charakter und daher eine bessere Wasserlöslichkeit.

Tabelle 12: Übersicht über die dargestellten chiralen Triethylheptylammoniumorganotrifluoroborate.

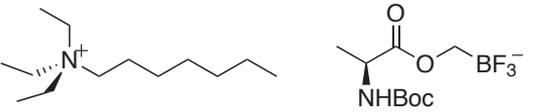
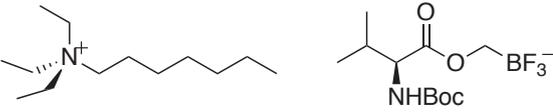
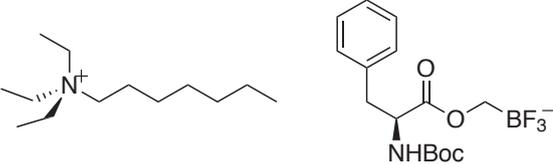
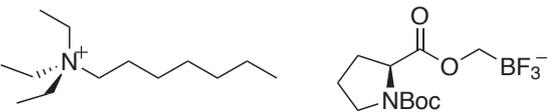
Verbindung		Ausbeute, / %	T _G / °C
a		20 98	-34.72
b		21 74	-28.37
c		22 97	-32.57
d		23 80	-25.47

Tabelle 13: Übersicht über die dargestellten chiralen 1-Butyl-3-methylimidazoliumorganotrifluorborate.

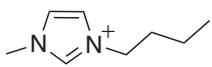
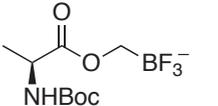
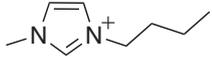
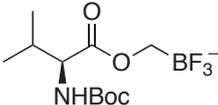
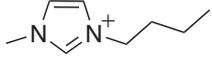
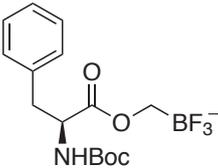
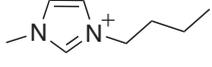
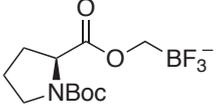
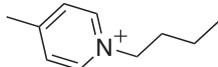
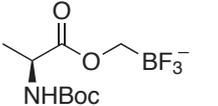
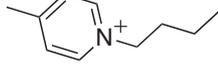
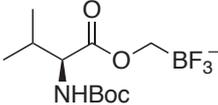
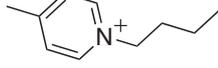
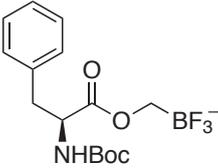
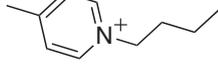
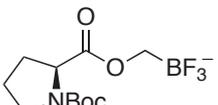
Verbindung		Ausbeute / %	$T_G / ^\circ\text{C}$
a			24 41 -44.19
b			25 42 -15.27
c			26 88 -30.39
d			27 31 -25.61

Tabelle 14: Übersicht über die dargestellten chiralen 1-Butyl-4-methylpyridiniumorganotrifluorborate.

Verbindung		Ausbeute / %	$T_G / ^\circ\text{C}$
a			24 40 -33.12
b			29 46 -13.81
c			30 90 -19.89
d			31 34 -24.42

Das thermische Verhalten der Oniumorganotrifluorborate wurde in dem Temperaturbereich von -150 bis 60°C mittels der DSC (Differential Scanning Calorimetry) untersucht. Bei keinem der Salze konnte ein Schmelzverhalten sondern ausschließlich Glasübergänge beobachtet werden. Die Glasumwandlungstemperaturen T_G der Triethylhe-

ptylammoniumorganotrifluoroborate (a–d, Tab. 12, S. 102) liegen alle in dem Bereich von -35 bis -26 °C und weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Das Imidazoliumalaninderivat **24** besitzt mit -44.3 °C die tiefste Glasumwandlungstemperatur (a, Tab. 13, S. 103) während das Imidazoliumvalinderivat **25** schon bei -15.3 °C (b, Tab. 13, S. 103) und das Pyridiniumvalinderivat **29** bei -13.8 °C (b, Tab. 14, S. 103) erstarrt. Die weiteren Imidazoliumderivate (c–d, Tab. 13, S. 103) und Pyridiniumderivate (c–d, Tab. 14, S. 103) lassen sich bezüglich ihrer Glasumwandlungstemperaturen mit den Triethylheptylammoniumderivaten (c–d, Tab. 12, S. 102) vergleichen. Während aliphatische quaternäre Ammoniumsalze und Imidazoliumsalze mit Perfluoroalkyltrifluoroboraten Glasumwandlungstemperaturen kleiner -90 °C aufweisen [8, 9], erstarren die dargestellten Oniumorganotrifluoroborate bei wesentlich höheren Temperaturen (-13 bis -44 °C) aber unter 100 °C und dürfen somit als ionische Flüssigkeiten klassifiziert werden.

3 Anwendungen von Oniumsalzen

3.1 Lanthanoid(II)-vermittelte organische Reaktionen in IIs

Zunächst wurde die reduktive Kupplung von aromatischen Aldehyden mit Samarium und Trimethylsilylbromid in den ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **9** und Triethylheptylammoniumbis(trifluormethansulfon)amid **12** eingehender untersucht (Abb. 118).

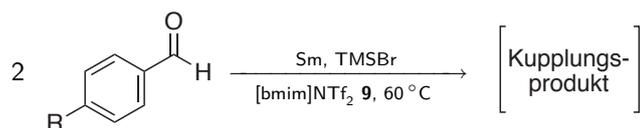


Abbildung 118: Reduktive Kupplung von Aldehyden mit Samarium, Trimethylsilylbromid in [bmim]NTf₂ **9**.

Neben Benzaldehyd **141** und 4-Brombenzaldehyd **134** wurden 4-Methylbenzaldehyd **199** und 4-Methoxybenzaldehyd **200** als weitere Substrate verwendet. Analog zu den Ergebnissen in [114] setzten sich alle Aldehydderivate mit Samarium und Trimethylsilylbromid in [bmim]NTf₂ **9** zu Produkten um, deren Massen um 18 g·mol⁻¹ tiefer lagen im Vergleich zu den entsprechenden Pinakolderivaten (Tab. 15).

Tabelle 15: Umsätze bei der reduktiven Kupplung von Aldehyden mit Samarium, Trimethylsilylbromid in [bmim]NTf₂ **9** und Massen der beobachteten Produkte.

Aldehyd	Umsatz (GC)	M ⁺ Produkt / amu
a 4-Methylbenzaldehyd 199	91	196
b 4-Bromobenzaldehyd 134	83	352
c Benzaldehyde 141	71	256
d 4-Methoxybenzaldehyd 33	63	224

Zunächst wurde die Umsetzung von Benzaldehyd **141** und das beobachtete Kupplungsprodukt näher analysiert. Es wird davon ausgegangen, dass sich Benzaldehyd **141** in einer reduktiven Kupplung zu dem entsprechenden Pinakol-Kupplungs-Produkt **201** umsetzt. Die um 18 g·mol⁻¹ niedrigere Masse des beobachteten Produktes (c, Tab. 15) wurde durch eine anschließende Eliminierung von Wasser erklärt. Ausgehend von dem erwarteten Pinakol-Kupplungs-Produkt **201** wurden 1,2-Diphenyloxiran rac-**202** und 1,1-Diphenyloxiran **32** als mögliche Eliminierungsprodukte in Betracht gezogen (Abb. 119, S. 106).

sonanzsignale, des Produkts und [bmim]NTf₂ **9** im Aromatenbereich des Protonenspektrums zu vermeiden wurde die ionische Flüssigkeit [2227N]NTf₂ **12** als Reaktionsmedium verwendet. Das erhaltene Rohprodukt war ein Gemisch aus 2 % Kupplungsprodukt, dem verwendeten Oniumsalz **12** und paramagnetischen Samariumsalzen. Letztere verursachten eine starke Linienverbreiterung der Resonanzsignale im Protonenspektrum und mussten zunächst entfernt werden. Eine Adsorption der Metallsalze an Kieselgel war nicht möglich, da sich hierbei das Kupplungsprodukt zu Benzophenonderivaten **142** zersetzte [114]. Als weitere Reinigungsmöglichkeit wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht. Die Rohprodukte wurden hierfür in verschiedenen organischen Lösemitteln Cyclohexan (Cycl), Ethylacetat (EE) oder Dichlormethan (DCM) gelöst und mit verschiedenen wässrigen Lösungen gesättigte Natriumchloridlösung, gesättigte Ammoniumchloridlösung oder vollentsalztes Wasser gewaschen. Das beste Ergebnis wurde durch eine Extraktionskaskade erreicht. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst und jeweils dreimal mit gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung, gesättigter wässriger Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen. Hierdurch konnten die paramagnetischen Metallsalze vollständig entfernt werden und die NMR-Spektren zeigten keine Linienverbreiterung. Allerdings konnte die ionische Flüssigkeit durch die Reinigungsmethode nicht entfernt werden. Dennoch konnten das Signal der CH₂-Gruppe von 1,1-Diphenyloxiran **32** neben den Resonanzsignalen der ionischen Flüssigkeit eindeutig im Protonenspektrum des Kupplungsproduktes identifiziert werden. Die Zuordnung der aromatischen Protonensignale war nicht möglich, da eine weitere aromatische Verbindung in dem Gemisch enthalten war. Dies konnte durch eine anschließende GCMS-Analyse der Probe als Benzophenon **142** identifiziert werden.

Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit der Isolation von 1,1-Diphenyloxiran **32** aus den ionischen Flüssigkeiten [bmim]NTf₂ **9** und [2227N]NTf₂ **12**. Dabei wurden verschiedene zweiphasige Lösemittelmischungen für eine Flüssig-Flüssig-Extraktion getestet und die Verteilungskoeffizienten von 1,1-Diphenyloxiran **32**, [bmim]NTf₂ **9** und [2227N]NTf₂ **12** bestimmt (Tab. 17). 1,1-Diphenyloxiran **32** konnte jedoch durch eine Flüssig-Flüssig-Verteilung nicht von den verwendeten ionischen Flüssigkeiten getrennt werden.

Tabelle 17: Verteilungskoeffizient k von 1,1-Diphenyloxiran **32**, [bmim]NTf₂ **9** und [2227N]NTf₂ **12** in zweiphasige Lösemittelmischungen.

Mischungen	$k(\mathbf{32})$	$k([\text{bmim}]\text{NTf}_2)$	$k([\text{2227N}]\text{NTf}_2)$
Cycl/MeOH 1:1	0	∞	∞
DCM/MeOH/H ₂ O 10:6.5:3.5	0.04	0.01	0.15
Cycl/EE/DMF/H ₂ O 5:5:5:5	0.5	6.3	5.1
Cycl/EE/DMF/H ₂ O 5:5:7:5	0.3	4.1	3.6
Cycl/EE/DMF/H ₂ O 7:5:5:5	0.1	3.7	2.9
Cycl/EE/DMF/H ₂ O 5:5:5:5	1.4	6.3	3.7

Cyclohexan (Cycl), Dichlormethan (DCM), Ethylacetat (EE), Dimethylformamid (DMF)

Des Weiteren wurde eine Adsorption von ionischen Flüssigkeiten an Zellulose untersucht. Zellulose zeigte sich als sehr effektives Adsorptionsmittel. Zehn Gramm Zellulose waren in der Lage ein Gramm der ionischen Flüssigkeiten **9** und **12** aufzunehmen. Mit einem Gemisch aus Cyclohexan und Ethylacetat im Verhältnis von 10:1 konnte anschließend nur eine sehr geringe Mengen der Oniumsalz eluiert werden. Allerdings wurde 1,1-Diphenyloxiran **32** bei diesem Vorgang ebenfalls sehr effizient gebunden, sodass eine Trennung von den ionischen Flüssigkeiten mit diesem Verfahren ebenfalls nicht möglich war.

Für die vorangegangenen Untersuchungen wurden eine Vielzahl von Kupplungsexperimenten durchgeführt. Dabei war die Korngröße des verwendeten Metalls ausschlaggebend für das Gelingen des Kupplungsexperimentes. Samarium als Pulver zeigte eine gute Reaktivität, dahingegen setzte sich Benzaldehyd **68** mit Samarium (40 mesh) nicht um. Erst nach der mechanische Bearbeitung des Metalls im Mörser zeigte das Metall eine gute Reaktivität. Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen zeigt sich der Tempe-

raturbereich zwischen 60 bis 80 °C als geeignet. Hierbei wurde innerhalb von 15 Minuten bis einer Stunde eine quantitative Umsetzung von Benzaldehyd **68** beobachtet. Die Kupplungsexperimente zeigten eine geringe Reproduzierbarkeit. Unter identischen Reaktionsbedingungen wurden das Kupplungsprodukt in variabler Menge (Tab. 18) mit einer Vielzahl unterschiedlichster Nebenprodukte gebildet .

Tabelle 18: Mittels GCMS bestimmte Ausbeute an 1,1-Diphenyloxiran **32** bei der Umsetzung von Benzaldehyd **68** mit Samarium, Trimethylsilylbromid bei 60 bis 80 °C

	RTIL	Temperatur / °C	Zeit / h	32 /% (GCMS)
a	[bmim]NTf ₂	80	2	89
b	[bmim]NTf ₂	70	2	30
c	[2227N]NTf ₂	90	1	71
d	[2227N]NTf ₂	80	3	keine Umsetzung
e	[2227N]NTf ₂	80	2	58
f	[2227N]NTf ₂	60	2	64
g	[2227N]NTf ₂	60	2	56
h	[2227N]NTf ₂	60	1	keine Umsetzung
i	[2227N]NTf ₂	80	0.25	45

Im Weiteren wurde die Umsetzung von aromatischen Aldehyden in hydrophoben ionischen Flüssigkeiten durchgeführt und der Einfluss des Anions auf die Reaktion untersucht. Die reduktive Kupplung von *para*-Methoxybenzaldehyd **33** mit Samarium und Trimethylsilylbromid in der ionischen Flüssigkeit, 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **13** ([bmim]BF₄), führte bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C und 60 °C zu dem Stilben **204** in geringer Ausbeute. Dahingegen setzten sich *para*-Methylbenzaldehyd **199** und *para*-Brombenzaldehyd **134** nicht um (Abb. 121).

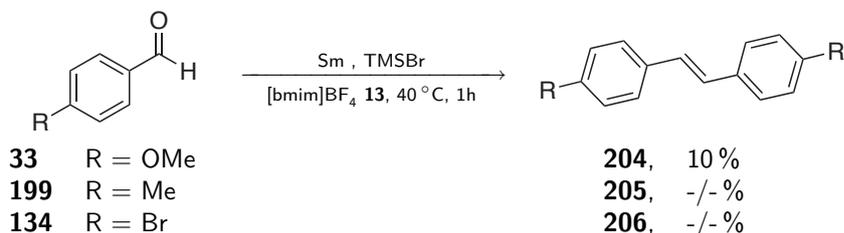


Abbildung 121: Umsetzung von *para*-substituierten Benzaldehyderivaten mit Samarium und Trimethylsilylbromid in 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **13** ([bmim]BF₄) .

Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C wurde auch *para*-Methylbenzaldehyd **199** zu dem entsprechenden Silbenderivat **205** umgesetzt während mit *para*-Brombenzaldehyd **134** immer noch keine Umsetzung beobachtet werden konnte (Tab. 19). Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte nicht erfolgen, da bereits bei 80 °C eine erhebliche Zersetzung des Reaktionsmediums beobachtet wurde.

Tabelle 19: Ausbeuten der Stilbene bei verschiedenen Reaktionstemperaturen in 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborat **13** ([bmim]BF₄).

	R	Temp. / °C	Ausbeute / %
a	CH ₃ O	80	13
b	CH ₃	80	10
c	Br	80	-/-
d	CH ₃ O	60	15
e	CH ₃	60	-/-
f	Br	60	-/-
g	CH ₃ O	40	10

Da zuvor *para*-Methoxybenzaldehyd **33** die größte Reaktivität zeigte wurde bei weiteren Versuchen ausschließlich dieses Substrat verwendet. Bei der Umsetzung von *para*-Methoxybenzaldehyd **33** mit Samarium und Trimethylsilylbromid in 1-(3-Methylbutyl)-3-methylimidazoliumbromid **4** ([3mbmim]Br) wurde das Stilben **77** ebenfalls in moderater Ausbeute erhalten (Abb. 122).

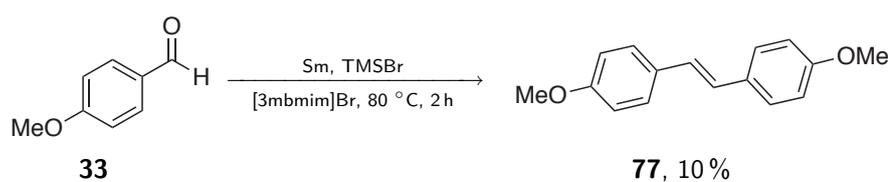


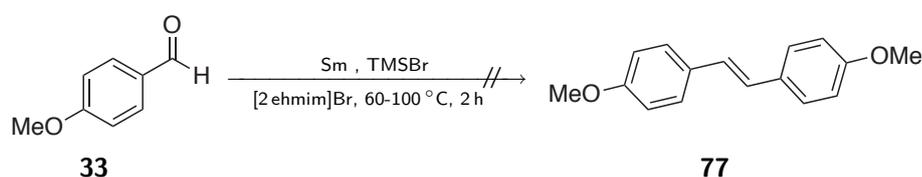
Abbildung 122: Umsetzung von *para*-Methoxybenzaldehyd **33** mit Samarium und Trimethylsilylbromid in 1-(3-Methylbutyl)-3-methylimidazoliumbromid **4** ([3mbmim]Br).

Die Verwendung anderer Lanthanoidmetalle (Neodym und Praseodym) hatte nur einen sehr geringen Einfluss auf die Ausbeuten (Tab. 20, S. 111). Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte auch hier nicht erfolgen, da ab 85 °C eine Zersetzung von [3mbmim]Br **4** auftrat.

Tabelle 20: Ausbeuten des Stilbens **77** bei der Verwendung verschieden Lanthanoidmetalle in 1-(3-Methylbutyl)-3-methylimidazoliumbromid **4** ([3mbmim]Br).

	Ln	Ausbeute / %
a	Sm	10
c	Nd	14
d	Pr	9

In der ionischen Flüssigkeit 1-(2-Ethylhexyl)-3-methylimidazoliumbromid **5** ([2ehmim]Br) konnte in einem Temperaturbereich von 60–90 °C keine Umsetzung von *para*-Methoxybenzaldehyd **33** mit Samarium und Trimethylsilylbromid beobachtet werden (Abb. 123). Bei Temperaturen größer 90 °C zersetzte sich das Reaktionsmedium.

**Abbildung 123:** Umsetzung von *para*-Methoxybenzaldehyd **33** mit Samarium und Trimethylsilylbromid in 1-(2-Ethylhexyl)-3-methylimidazoliumbromid [2ehmim]Br **207**.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich Lanthanoidmetall als Reduktionsmittel für reduktive Kupplungsreaktionen von aromatischen Aldehyden in ionischen Flüssigkeiten einsetzen lassen. Dabei werden dreiwertige Lanthanoidverbindungen gebildet, die eine Kombination aus reduktiver Kupplung und Umlagerung ermöglichen. Diese führt in der hydrophoben ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid zu 1,1-Diaryloxiranen und in hydrophilen ionischen Flüssigkeiten zu den entsprechenden Stilbenderivaten. Über eine analoge Reaktion wird in der Literatur bei der Umsetzung von aromatischen Aldehyden mit Zink in Gegenwart einer katalytischen Menge einer dreiwertigen Samariumverbindung berichtet. Daher wird vermutet, dass die Kupplung der aromatischen Aldehyde an der Oberfläche des Lanthanoidmetalls stattfindet und das Anion der ionischen Flüssigkeit mit Spuren von dreiwertigen Lanthanoiden in der Lösung einen Lewis-Säure-Katalysator bildet. In Abhängigkeit des Anions katalysiert dieser die Eliminierung des Kupplungsproduktes unter einfacher bzw. doppelter Eliminierung von Wasser.

3.2 Samarium-Grignard-Reaktion mit hydroxyfunktionalisierten Carbenliganden

Alkoxyfunktionalisierte heterocyclische Carbenliganden wurden bei Samariumdiodid-vermittelten Reduktionen als Alternative zu dem hochtoxischen Liganden Hexamethylphosphorsäuretriamid untersucht. Als Modellreaktion wurde die von CURRAN et al. beschriebene reduktive Cyclisierung von *O*-Allyl-2-iodphenol **79** mit dem Samariumdiodid-Hexamethylphosphorsäuretriamid-Reagenz gewählt [151]. Hierfür wurde zunächst *O*-Allyl-2-iodphenol **79** durch eine Alkylierung von *ortho*-Iodphenol **208** mit Allylbromid **209** (Abb. 124) in einer Ausbeute von 84 % dargestellt.



Abbildung 124: Alkylierung von *ortho*-Iodphenol **208** mit Allylbromid **209**.

Bei der Reaktion von *O*-Allyl-2-iodphenol **79** mit Samariumdiodid und Hexamethylphosphorsäuretriamid in Tetrahydrofuran und anschließender saurer Aufarbeitung setzte sich das Substrat quantitativ um und es wurde ausschließlich das Produkt **80** gebildet (Abb. 125).

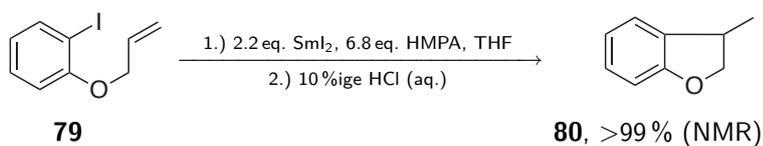


Abbildung 125: Umsetzung von *O*-Allyl-2-iodphenol **79** mit Samariumdiodid in Tetrahydrofuran mit Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Dahingegen reagierten *O*-Allyl-2-iodphenol **79** und Samariumdiodid in Tetrahydrofuran ohne Hexamethylphosphorsäuretriamid nicht miteinander (Abb. 126).

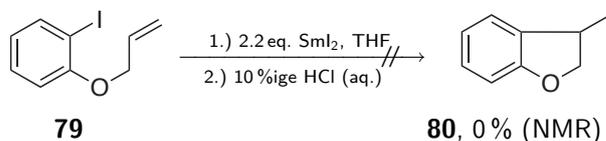


Abbildung 126: Umsetzung von *O*-Allyl-2-iodphenol **79** mit Samariumdiodid in Tetrahydrofuran ohne Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Racemisches 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid **rac-1** wurde mit Kaliumhydrid deprotoniert und Kalium-1-(2-alkoxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazol-2-yl-

den rac-**78** als gelb-brauner Feststoff in einer Ausbeute von 93 % erhalten (Abb. 127).

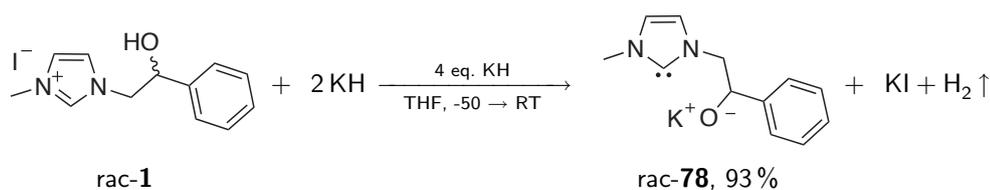


Abbildung 127: Deprotonierung von racemischem 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid **1** mit Kaliumhydrid.

Bei der Umsetzung von *O*-Allyl-2-iodphenol **79** mit Samariumdiodid in Gegenwart von Kalium-1-(2-alkoxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazol-2-yliden rac-**78** und anschließender saurer Aufarbeitung wurde analog zur Umsetzung in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid ausschließlich das Produkt **80** gebildet, wobei das Substrat zu 93 % umgesetzt wurde (Abb. 128).

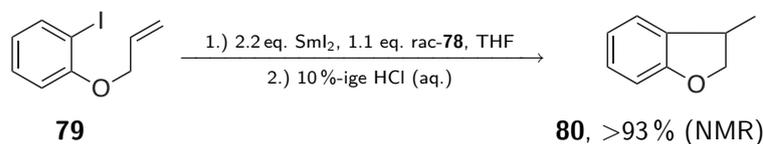


Abbildung 128: Umsetzung von *O*-Allyl-2-iodphenol mit Samariumdiodid in Tetrahydrofuran mit Carben rac-**78**.

Kalium-1-(2-alkoxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazol-2-yliden rac-**78** wurde von ARNOLD et al. als relativ stabil beschrieben [131]. Dennoch zeigt das Carben rac-**78** die für *N*-heterocyclische Carbene bekannte Hydrolyseempfindlichkeit. Bei der Darstellung des Carbens rac-**78** als auch bei der Verwendung von **78** als Ligand in der Samariumdiodid-vermittelten Cyclisierung von *O*-Allyl-2-iodophenol **79** traten im Verlauf der Untersuchungen Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf. So setzte sich *O*-Allyl-2-iodophenol **79** manchmal gar nicht oder nur in geringem Maße um. Hierfür werden Spuren von Wasser in dem zur Verfügung stehenden Schutzgas verantwortlich gemacht, durch welche eine eingehendere Untersuchungen der Samarium-Grignard-Reaktion mit hydroxyfunktionalisierten Carbenliganden erschwert wurden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass alkoxyfunktionalisierte Imidazol-2-ylidene bei Samariumdiodid-vermittelten Reduktionen als Alternative zu dem hochtoxischen Ligand Hexamethylphosphorsäuretriamid eingesetzt werden können. Darüber hinaus kann enantiomerenreines 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid **1** analog zur Synthese von 1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-3-methylimidazoliumiodid rac-**1** durch eine

nukleophile Ringöffnung von enantiomerenreinem (R)-Styroloxid **184** mit Imidazol **98** sehr einfach dargestellt werden [48]. Somit steht auch das Carben **78** enantiomerenrein zur Verfügung und besitzt Potential als chiraler Ligand enantioselektive SmI₂-vermittelte Reaktionen zu ermöglichen.

4 NMR-Spektroskopische Untersuchungen von Oniumsalzen

Im Folgenden sind die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Flüssigphasenstruktur von reinen Oniumsalzen (Abb. 129) beschrieben. Im speziellen wurde die Anwendbarkeit von zweidimensionalen H,F-NOE-Experimenten für die Messung von interionischen Abständen untersucht und die Informationen im Hinblick auf Kation-Anion-Wechselwirkungen diskutiert.

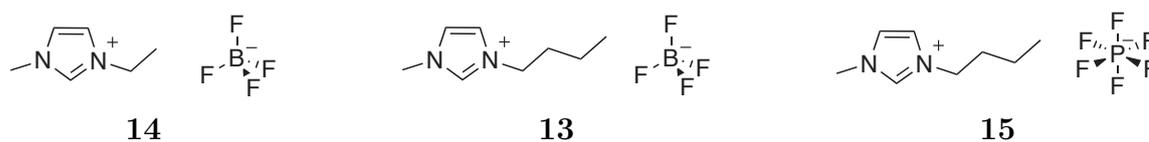


Abbildung 129: Mittels H,F-HOESY-Experimenten untersuchte Oniumsalze.

Die Oniumsalze (Abb. 129) wurden vor den Experimenten bei 60 °C im Feinvakuum getrocknet. Die Proben wurden zusätzlich durch mehrmaliges Evakuieren und Begasen mit Argon von Sauerstoff befreit. Zu Vergleichszwecken wurde eine Probe [bmim]BF₄ nicht von Sauerstoff befreit. Die Experimente wurden an einem Spektrometer des Typs Bruker AV400 mit einem Dreifachresonanzkopf durchgeführt. Zunächst wurde der 5mm-TBI-Probenkopf mit unverdünnten Oniumsalzen auf die Kerne (¹H, ¹⁹F, ¹¹B oder ³¹P) abgestimmt. In Einklang mit den Ausführungen von BANKMANN [48] konnten für das *tuning* des Kopfes gute Werte erhalten werden, während beim *matching* die Grenzen des Abstimmungsbereichs erreicht wurden. Dennoch gelang die Abstimmung des TBI-Probenkopfes mit unverdünnten Proben im ¹H-, ¹⁹F- und Breitbandkopf zufriedenstellend. Generell wurden die Messungen mit ²D-*lock* durchgeführt. Da die reinen Oniumsalze keine Deuteriumquelle enthielten und eine Zugabe von deuteriumhaltigen Spezies die Flüssigphasenstruktur der Salze verändert [39] wurde ein mit deuteriertem Lösemittel gefüllter 5-mm-Koaxialeinsatz als Lockquelle verwendet. Hierdurch konnten alle Experimente mit ²D-*lock* durchgeführt werden und die Lösemittelresonanz als externer Standard für die Referenzierung von Protonenspektren genutzt werden. Bei der Verwendung eines Koaxialeinsatzes ist das Volumen mit deuteriumhaltiger Substanz wesentlich kleiner als das der ganzen Probe. Das erhaltene *lock*-Signal ist daher kein gutes Indiz für die Qualität des *shims* und die Nutzung des *gradient shimming* auf die Deuteriumresonanz des Lösemittels ist bei diesen Proben nicht sinnvoll [48]. Der *shim* wurde daher anhand der FID-Integrale und anschließend anhand des ¹H-Spektrums optimiert. Es konnten so hochaufgelöste Spektren der reinen Oniumsalze erhalten werden (Abb. 130, S. 116). Des Weiteren wurden die für die Experimente benötigten 90°-Pulse für ¹H-, ¹⁹F-, ¹¹B-, ³¹P-Kerne bestimmt.

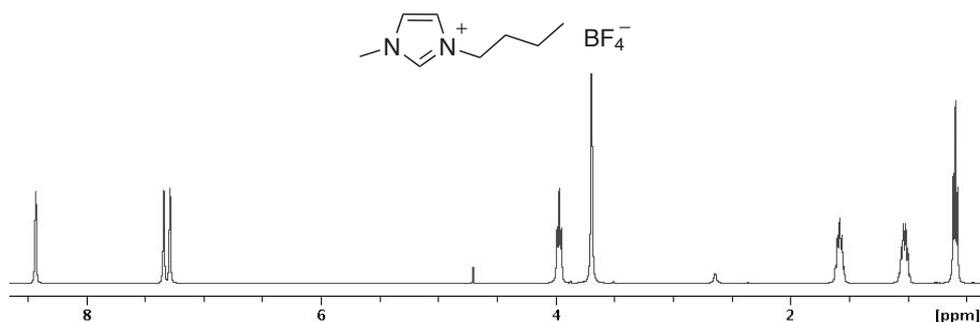


Abbildung 130: ^1H -Spektrum von unverdünntem $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ nach Optimierung (DRX400, 5 mm TBI).

Bankmann zeigte am Beispiel von 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid zeigte, dass die Detektion bei der Aufnahme von H,F-HOESY-Spektren reiner Oniumsalze sowohl über Protonen als auch über Fluor zu identischen Ergebnisse führt [48]. Die in dieser Arbeit untersuchten Oniumsalze (Abb. 129, S. 115) besitzen ausschließlich magnetisch äquivalente Fluoratome (BF_4^- , PF_6^-). Für die Aufnahme von $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Spektren ist nur eine kleine spektrale Breite in der indirekten ^{19}F -Dimension und somit geringere Anzahl an Datenpunkten ausreichend. Daraus resultierte eine wesentlich kürzere Laufzeit des $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experiments im Vergleich zum Fluor-detektierten Experiment. Im Folgenden wurde daher ausschließlich das $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experiment verwendet. Es wurde bei allen $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Messungen der Oniumsalze ein interionischer NOE zwischen den Fluoratomen des Anions und allen Protonen des Kations beobachtet. Als Beispiel ist in Abbildung 131 das $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Spektrum von $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ **13** mit einer Mischzeit von 300 ms gezeigt.

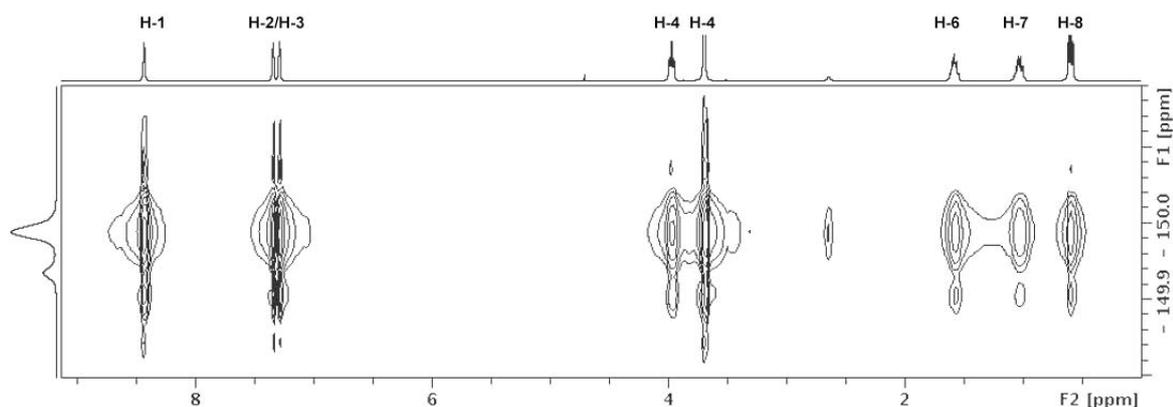


Abbildung 131: $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Spektrum (2D-Projektion) von $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ **13** ($\tau_m = 300$ ms, DRX400, 5 mm TBI)

Die beiden beobachteten Fluoresonanzen mit einem Intensitätsverhältnis 8:2 werden durch die beiden Borisotope ^{10}B (19.9%) und ^{11}B (80.1%) erhalten. Bei den $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -

HOESY-Experimenten mit dem Hexafluorophosphat-Salze **15** wurde eine Kopplung der Fluorkerne mit dem Phosphorkern (Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen) beobachtet und daher zwei Fluorresonanzen im Verhältnis 1:1 detektiert (Abb. 132).

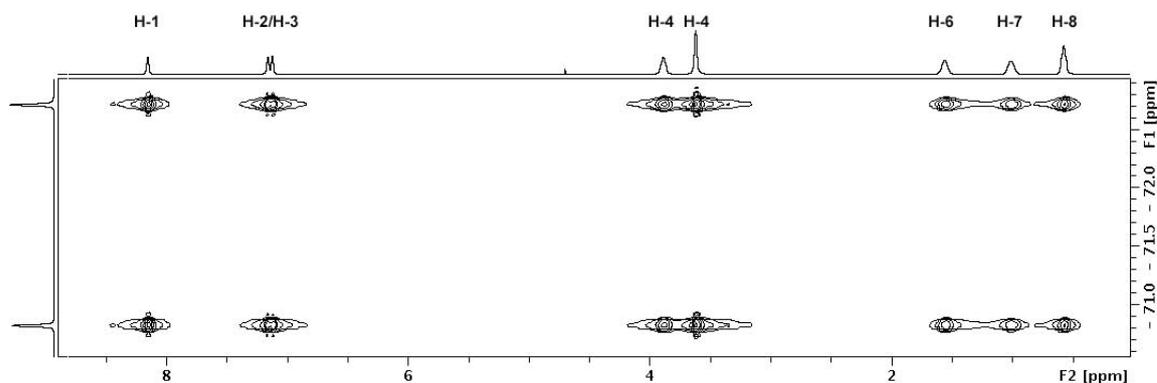


Abbildung 132: $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Spektrum (2D-Projektion) von $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ **13** ($\tau_m = 300$ ms, DRX400, 5 mm TBI)

Im Weiteren werden die Protonenresonanzen der Kationen mit abnehmender Frequenz von H-1 bis H-8 bezeichnet (Abb. 133).

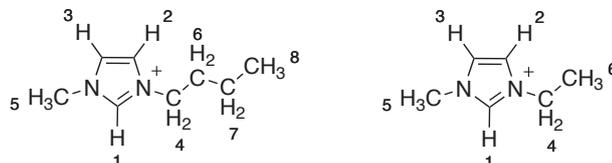


Abbildung 133: Nummerierung der Protonenresonanzen der Oniumkationen.

Die Quantifizierung des NOE erfolgte durch die Integration der Kreuzsignalvolumina (Abb. 134, S. 118). Für eine Messreihe wurden Integrationsregionen festgelegt, mit denen die Volumenintegration in einer Messreihe für jede Messung einheitlich durchgeführt werden konnte. In einer Messreihe wurde nur die Mischzeit τ_m variiert, alle anderen Parameter wie Anzahl der Scans und Empfängerempfindlichkeit wurden nicht verändert um eine Vergleichbarkeit der Intensitäten in einer Messreihe zu gewährleisten. Die Volumenintegration der Kreuzsignale führt zu absoluten Werten deren Dimension von dem verwendeten Spektrometer abhängt. Es wurden Messwerte im Bereich von $1 \cdot 10^9$ erhalten.

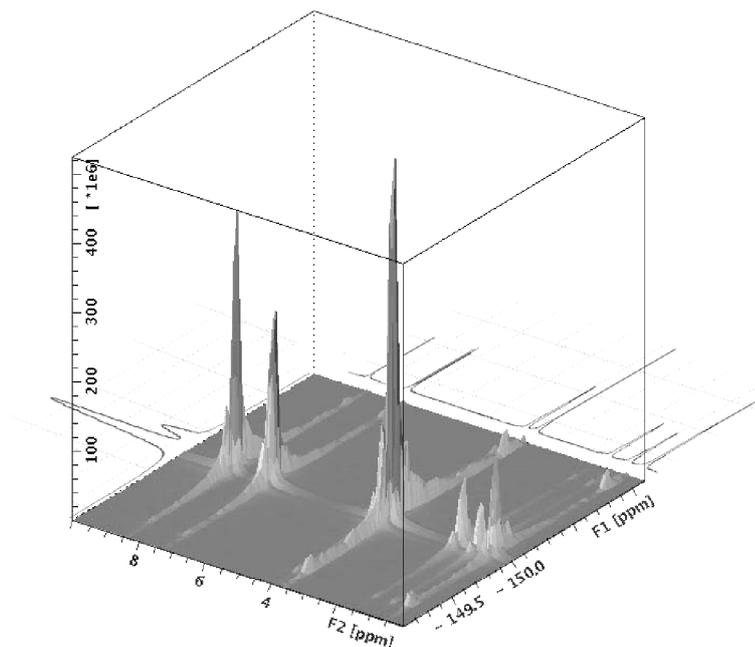


Abbildung 134: $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Spektrum (3D-Projektion) von $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ **13** ($\tau_{\text{um}} = 300$ ms, DRX400, 5 mm TBI)

Zur besseren Handhabbarkeit der Daten wurde diese mit dem Faktor $1 \cdot 10^{-12}$ skaliert. Hierdurch werden die Messwerte nicht verfälscht, da sie ausschließlich in Relation zueinander betrachtet wurden.

Von allen Oniumsalsen wurden die NOE-Aufbaukurven der Protonenresonanzen in Abhängigkeit der Mischzeit (τ_m) mit $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimenten gemessen. τ_m wurde dabei von 50 ms bis 1.3 s variiert. In Abbildung 135 sind die Volumenintegrale der Protonensignale von $[\text{emim}]\text{BF}_4$ **14** als Funktion der Mischzeit aufgetragen. Die größte Intensitätszunahme kann bei den Methylresonanzen H-5 und H-6 beobachtet werden, gefolgt von der CH_2 -Resonanz H-4. Die Signale der Ringprotonen H-1, H-2, H-3 weisen die geringste Intensitätszunahme auf. Die Aufbaukurven von sauerstofffreiem $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ **13** (Abb. 136, S. 120) zeigen eine andere Intensitätsverteilung. Die größte Intensitätszunahme kann hier bei der Methylresonanz (H-5) und der Resonanz des Ringprotons H-1 beobachtet werden. Alle anderen Signale weisen eine geringere Intensität mit ähnlichen Kurvenverläufen auf. Die NOE-Aufbaukurven von sauerstoffhaltigem $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ **13** (Abb. 137, S. 120) unterscheiden sich nur geringfügig von denen des sauerstofffreien $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ **13**.

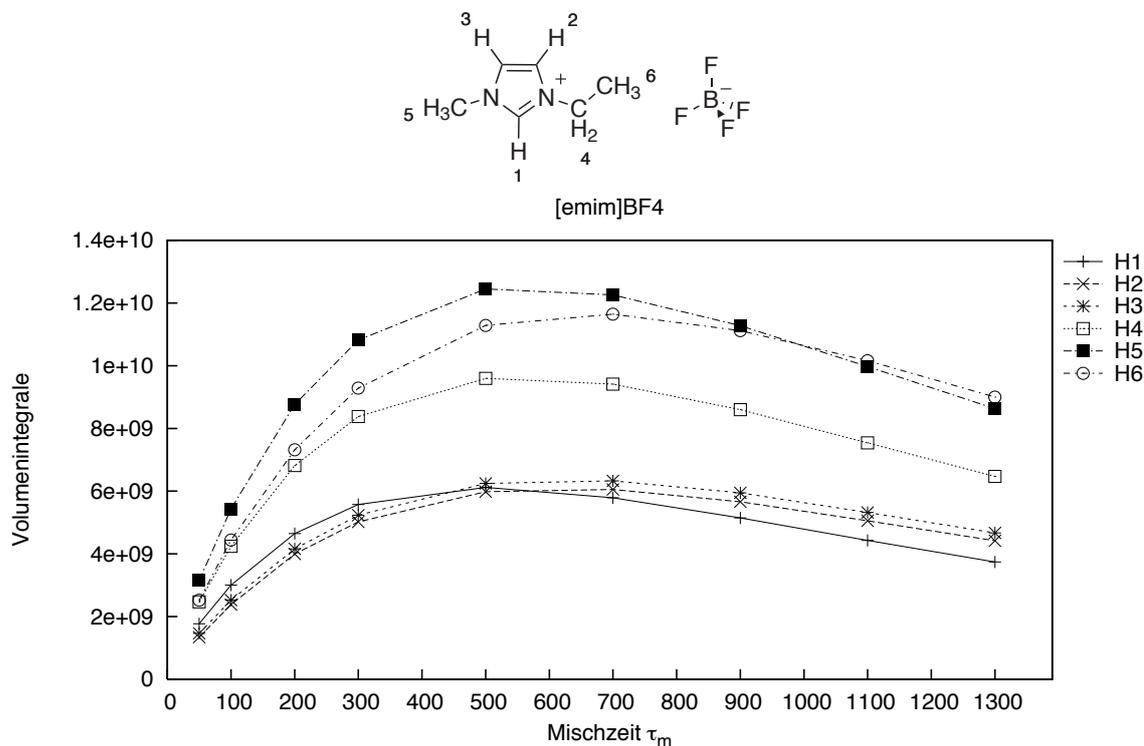


Abbildung 135: NOE-Aufbaukurven der Protonenresonanzen von entgastem $[\text{emim}]\text{BF}_4$ **14**.

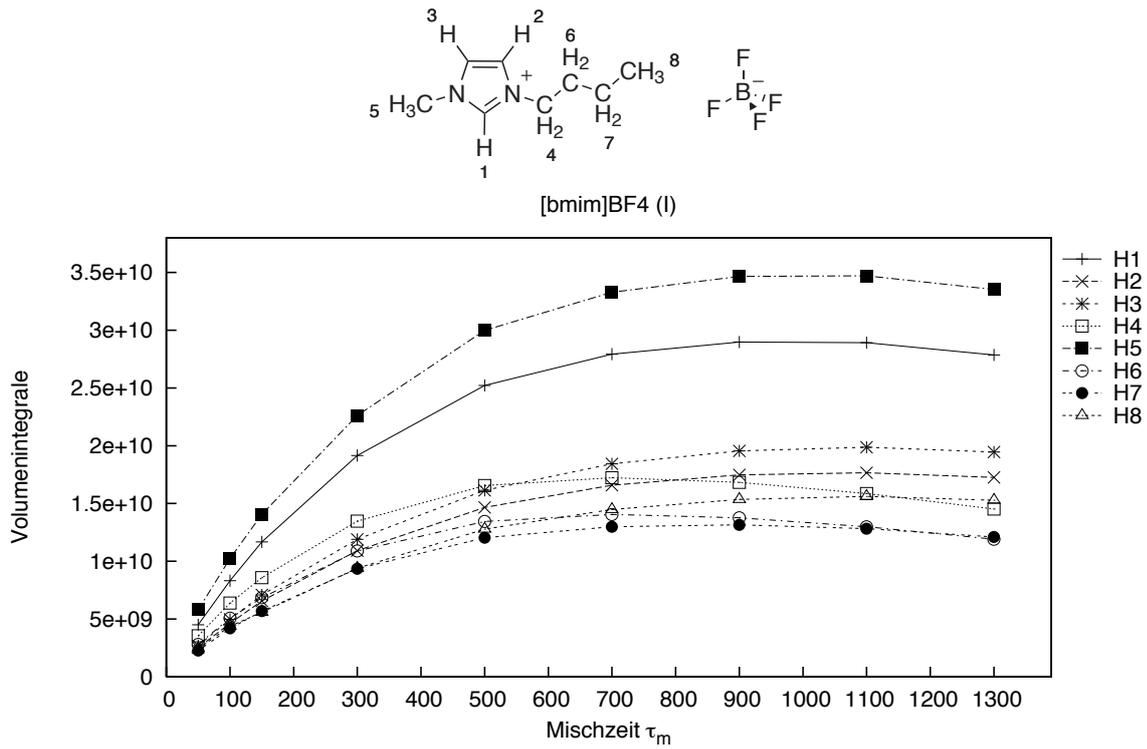


Abbildung 136: NOE-Aufbaukurven der Protonenresonanzen von sauerstofffreiem [bmim]BF₄ 13.

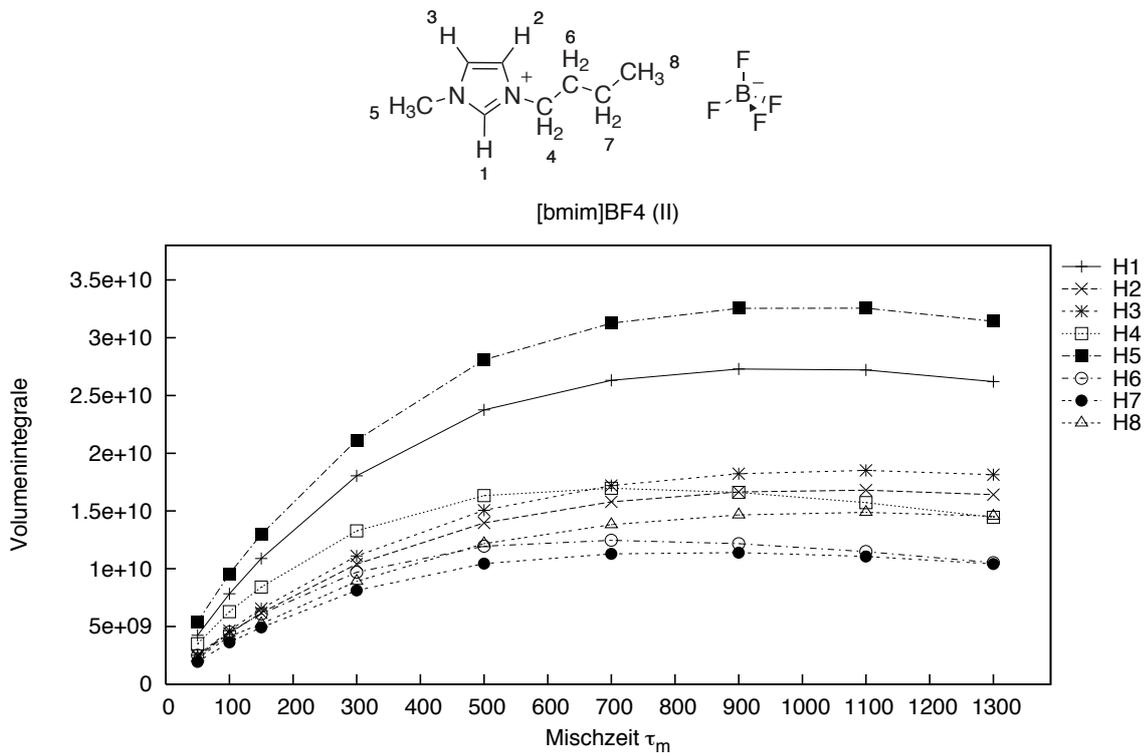


Abbildung 137: NOE-Aufbaukurven der Protonenresonanzen von entgastem [bmim]BF₄ 13.

Für [bmim]PF₆ **15** zeigt die Aufbaukurve der Methylresonanzen H-5 den größten Intensitätszuwachs, während die restlichen Resonanzen ähnliche Intensitäten aufweisen. Insgesamt unterscheiden sich die NOE-Aufbaukurven dieses Oniumsalzes (Abb. 138) stark von denen mit Tetrafluorborat-Anionen (Abb. 136, S. 120, Abb. 137, S. 120). Es ist zwar auch ein vergleichbarer exponentieller Aufbau der NOE-Intensitäten zu beobachten. Allerdings klingen die Aufbaukurven im Vergleich zu [emim]BF₄ **14** und [bmim]BF₄ **13** sehr langsam ab. Erklären lässt sich dieses Verhalten mit einer langsameren Spin-Gitter-Relaxation des Hexafluorophosphat-Salzes. Dies kann mit einer geringeren Beweglichkeit der Ionen begründet werden, was sich auch in der Viskosität von **15** ausdrückt. [bmim]PF₆ **15** besitzt bei Raumtemperatur eine Viskosität von 281 Pa·s. Im Vergleich zu [emim]BF₄ **14** (113 Pa·s) und [bmim]BF₄ **13** (120 Pa·s) ist die Viskosität also doppelt so hoch.

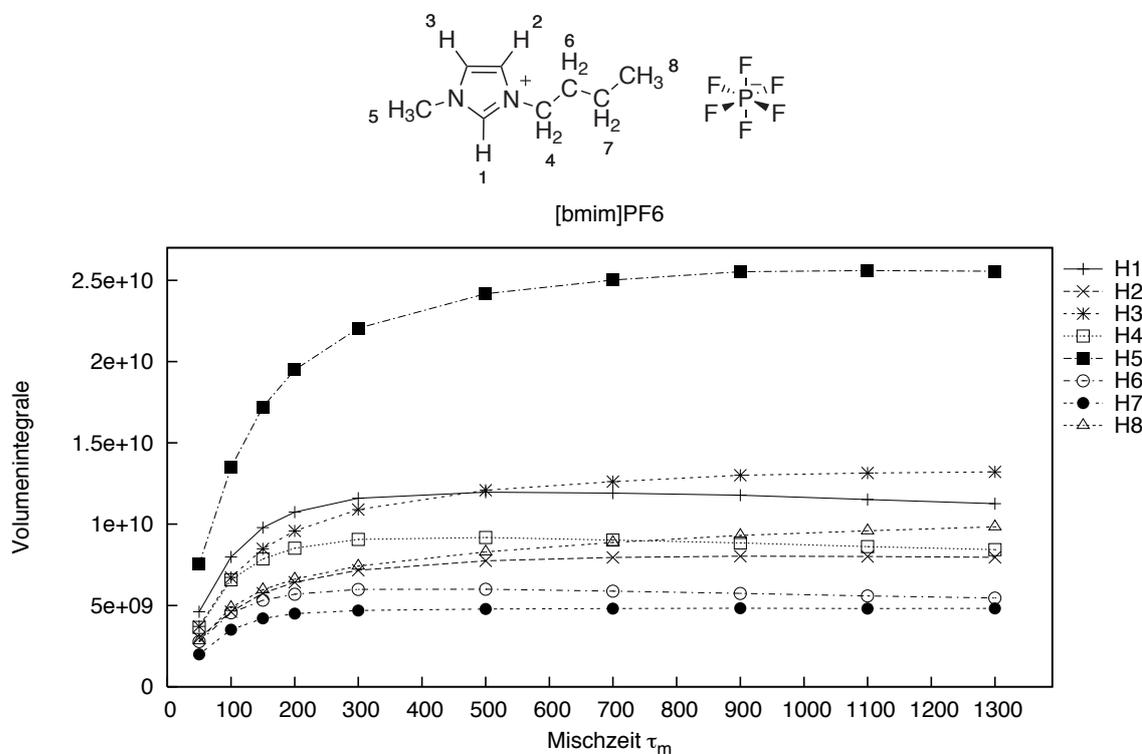


Abbildung 138: NOE-Aufbaukurven der Protonenresonanzen von [bmim]PF₆ **15**.

Die experimentell erhaltenen NOE-Aufbaukurven (Abb. 135, S. 119, Abb. 136, S. 120, Abb. 137, S. 120, Abb. 138) der Oniumsalze wurden mit zwei verschiedenen Methoden ausgewertet und so die Kreuzrelaxationskonstante σ_{IS} (Teil V, Abschnitt 7.1, S. 75) der einzelnen Resonanzen bestimmt. Mit den erhaltenen σ_{IS} -Werten wurden die relativen interionischen Abstände von Kation und Anion quantifiziert. Bei der ersten Methode

wurde Gleichung 20, welche den NOE zweier isolierter Spins beschreibt, durch die variablen Parameter ρ_{IS} (longitudinale Relaxationskonstante) und σ_{IS} (Kreuzrelaxationskonstante) an die experimentellen Aufbaukurven angepasst (minimalen Fehlerquadrate).

$$f_I\{S\}(\tau_m) = \frac{1}{2}e^{-(\rho_{IS}-\sigma_{IS})\tau_m}(1 - e^{-\sigma_{IS}\tau_m}) \quad (20)$$

Die Intensitäten von HOESY-Kreuzsignalen und daher σ_{IS} sind proportional zu $\frac{N_I N_S}{N_I + N_S}$ mit N_I als Anzahl beobachteter Spins, und N_S als Anzahl angeregter Spins. Bei den $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimenten wurden entweder die vier Fluoratome von Tertafluoroborat ($N_S = 4$) oder die sechs Fluoratome von Hexafluorophosphat angeregt ($N_S = 6$). Mit der Anzahl der beobachteten Protonenspins ergeben sich die in Tabelle 21 aufgelisteten Proportionalitätsfaktoren.

Tabelle 21: Proportionalitätsfaktoren ($\frac{N_I N_S}{N_I + N_S}$) der HOESY-Kreuzsignalen.

Fluorkerne	N_S	Protonenresonanzen	N_I	Faktor
BF_4^-	4	CH	1	$\frac{4}{5}$
BF_4^-	4	CH_2	2	$\frac{8}{6}$
BF_4^-	4	CH_3	3	$\frac{12}{7}$
PF_6^-	6	CH	1	$\frac{6}{7}$
PF_6^-	6	CH_2	2	$\frac{12}{8}$
PF_6^-	6	CH_3	3	$\frac{18}{9}$

Für eine quantitative Betrachtung der relativen interionischen Abstände zweier einzelner Spins wurden die σ_{IS} mit den reziproken Proportionalitätsfaktoren (Tab. 21) normiert. Die normierten Kreuzrelaxationskonstanten $\langle\sigma_{IS}\rangle$ sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Aus multipler Regressionsanalyse erhaltene normierte Kreuzrelaxationskonstanten $\langle\sigma_{IS}\rangle$.

Resonanz	[bmim]BF ₄ 13		[bmim]BF ₄ 13 ^a		[emim]BF ₄ 13		[bmim]PF ₆ 15	
	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	± [%]	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	± [%]	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	± [%]	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	± [%]
H1	0.000110	1.62	0.000103	1.52	0.000042	2.95	0.000081	11.40
H2	0.000061	1.36	0.000058	1.28	0.000034	1.15	0.000046	10.97
H3	0.000066	1.09	0.000062	1.02	0.000035	1.48	0.000066	10.12
H4	0.000051	2.16	0.000050	2.30	0.000036	2.07	0.000028	12.01
H5	0.000061	2.17	0.000057	1.99	0.000035	2.15	0.000058	9.97
H6	0.000041	1.89	0.000037	1.94	0.000029	1.43	0.000019	12.88
H7	0.000033	1.58	0.000029	1.43			0.000014	13.51
H8	0.000025	2.21	0.000023	2.02			0.000019	11.64

^a nicht von Sauerstoff befreit

Die Kurvenanpassungen zu den Messdaten von [bmim]BF₄ **13** und [emim]BF₄ **14** führten zu sehr guten Ergebnissen. In beiden Fällen wurden $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte mit einer Standardabweichung kleiner 3% erhalten. Exemplarisch sind die angepasste Funktion und die experimentellen Werte für das Proton H-1 von [bmim]BF₄ **13** in Abbildung 139 gezeigt.

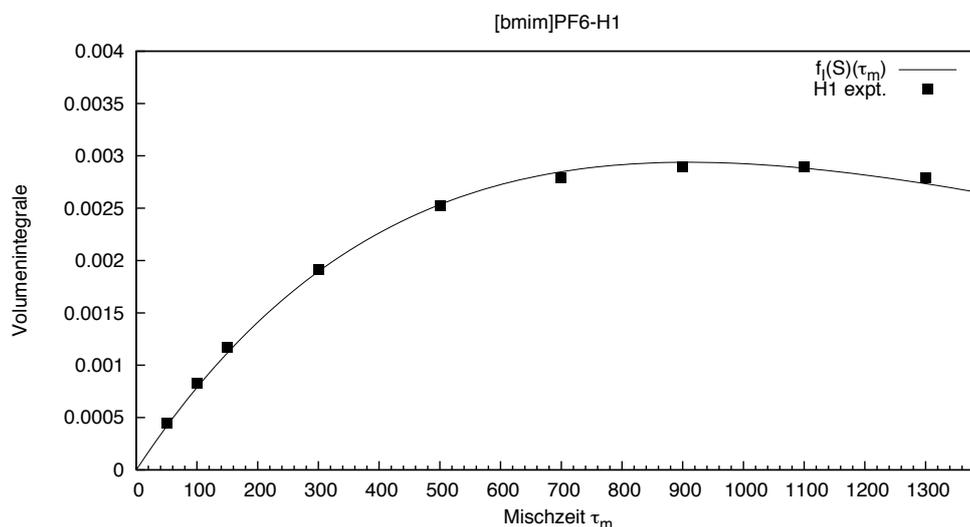


Abbildung 139: Angepasste Kurve und experimentelle Werte der H-1 Aufbaukurve von [bmim]BF₄ **13**.

Die Anpassung der Gleichung 20 an die Messwerte von [bmim]PF₆ **15** (Abb. 138, S. 121) gelang nur mit einer großen Standardabweichung ($\pm 10\text{--}15\%$). Exemplarisch sind die angepasste Funktion und die experimentellen Werte für das Proton H-1 von [bmim]PF₆ **13** in Abbildung 140 gezeigt.

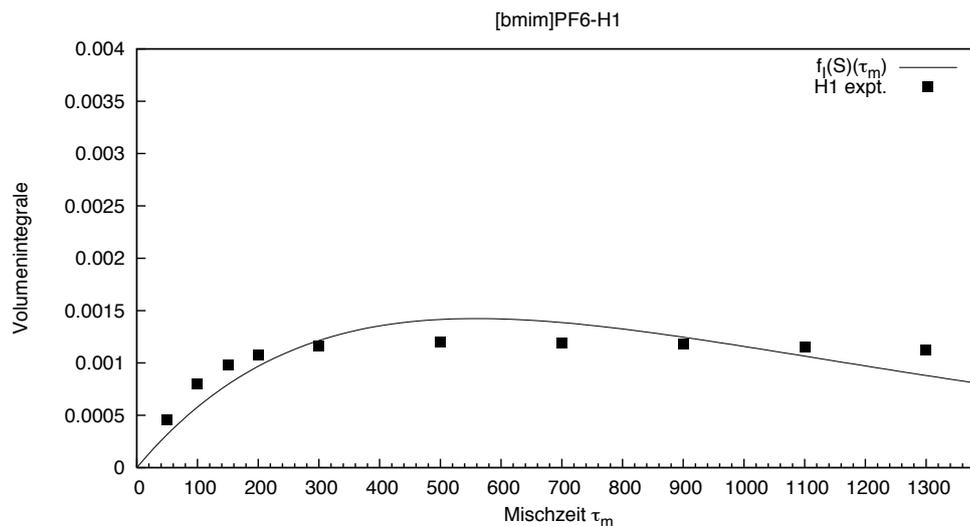


Abbildung 140: Angepasste Kurve und experimentelle Werte der H-1 Aufbaukurve von [bmim]PF₄ **15**.

Bei der zweiten Methode wurden die $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Wert durch eine lineare Regression (Gl. 21) der Messwerte für Mischzeiten ≤ 150 ms bestimmt.

$$f_I\{S\}(\tau_m) = \sigma_{IS}\tau_m \quad (21)$$

Die $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte aller Resonanzen sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Sie sind vergleichbar mit den Werten der ersten Methode, jedoch alle etwas kleiner. Die Bestimmung der $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte von [emim]BF₄ **14** und [bmim]BF₄ **13** durch lineare Regression sind im Vergleich zur multiplen Regression mit einer größeren Standardabweichung (± 4 – 14 %) belastet, während die Kreuzrelaxationskonstanten von [bmim]PF₆ **15** mit einem kleineren Fehler (± 5 – 10 %) bestimmt werden konnten.

Tabelle 23: Durch lineare Regression erhaltene normierte Kreuzrelaxationskonstanten $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte.

Resonanz	[bmim]BF ₄ 13		[bmim]BF ₄ 13 ^a		[emim]BF ₄ 13		[bmim]PF ₆ 15	
	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	\pm [%]	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	\pm [%]	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	\pm [%]	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	\pm [%]
H1	0.000097	4.66	0.000091	5.19	0.000028	13.55	0.000097	4.66
H2	0.000055	4.19	0.000051	4.75	0.000025	8.85	0.000055	4.19
H3	0.000059	3.98	0.000054	2.21	0.000025	10.14	0.000059	3.98
H4	0.000043	7.49	0.000042	7.80	0.000025	11.34	0.000043	7.49
H5	0.000054	6.79	0.000050	7.35	0.000025	11.12	0.000054	6.79
H6	0.000034	7.17	0.000030	7.43	0.000021	9.72	0.000034	7.17
H7	0.000028	6.40	0.000025	6.42			0.000028	6.40
H8	0.000022	10.55	0.000020	10.68			0.000022	10.55

^a nicht von Sauerstoff befreit

Bei NOE-Messungen mit unverdünnten Proben wird der NOE sehr vieler Spins detektiert. Die beobachtete absolute Intensität ist somit im Vergleich zu verdünnten Proben wesentlich größer. Der Verlust an absoluter Intensität durch die Wechselwirkung mit paramagnetischem Sauerstoff ist daher im Vergleich zu unverdünnten Proben nicht so gravierend. Die Gegenüberstellung der $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte der entgasten und nichtentgasten [bmim]BF₄-Probe zeigen keine signifikanten relativen Abweichungen (Abb. 141, S. 125). Für eine Analyse der Flüssigphasenstruktur von Oniumsalzen mittels NOE-Experimenten ist es daher nicht zwingend notwendig, entgaste Proben zu verwenden.

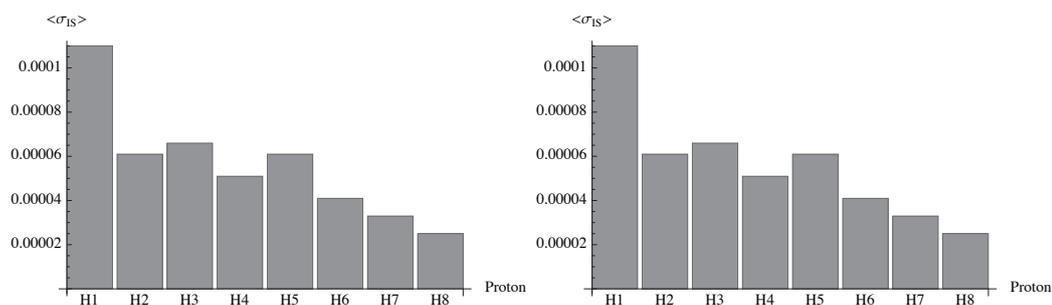


Abbildung 141: Gegenüberstellung der $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte der entgasten (links) und nichtentgasten (rechts) [bmim]BF₄-Probe **13**.

Aufbauend auf den zuvor beschriebenen NMR-spektroskopischen Untersuchungen von reinen Oniumsalzen (Abb. 129, S. 115) wurde von LINGSCHIED [152] die Flüssigphasenstruktur reiner im Vergleich zu gelösten Oniumsalzen mittels $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimenten untersucht. In diesem Rahmen wurden auch die Aufbaukurven von reinem [bmim]BF₄ **13** und [bmim]PF₆ **15** für Mischzeiten von 50 ms bis 5 s gemessen. Aus den Messdaten von LINGSCHIED wurden in dieser Arbeit erneut die $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte durch lineare Regression (Mischzeiten ≤ 150 ms, Methode II) und zusätzlich durch Anpassung der Gleichung 20 mittels der variablen Parametern ρ_{IS} und σ_{IS} an eine komplette Messreihe ausgewertet (Methode I).

Tabelle 24: Aus Regressionsanalysen erhalten $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte (Messdaten von LINGSCHIED).

Resonanz	[bmim]BF ₄ 13				[bmim]PF ₆ 15			
	Methode I		Methode II		Methode I		Methode II	
	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	\pm [%]	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	\pm [%]	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	$\langle\sigma_{IS}\rangle$	\pm [%]	\pm [%]
H1	0.000051	0.39	0.00043	6.80	0.00028	3.67	0.00027	1.95
H2	0.000027	0.40	0.00023	6.55	0.00013	1.38	0.00012	5.53
H3	0.000030	0.45	0.00025	5.10	0.00018	7.95	0.00016	21.54
H4	0.000008	1.57	0.00007	9.87	0.00005	3.72	0.00005	82.38
H5	0.000016	0.63	0.00014	9.97	0.00016	3.75	0.00016	27.22
H6	0.000008	1.48	0.00007	7.94	0.00004	5.13	0.00005	12.30
H7	0.000005	1.34	0.00004	16.03	0.00003	6.24	0.00003	38.46
H8	0.000003	0.69	0.00003	11.68	0.00005	9.31	0.00006	36.21

Aus der linearen Regression wurden $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte für die [bmim]BF₄-Protonenresonanzen mit einer Standardabweichung von 5 bis 16 % erhalten, während die Anpassung von Funktion 20 an alle Messwert zu einer Abweichung kleiner 1.5 % führte. Bei der Auswertung der [bmim]PF₆-Messwerte mittels linearer Regression wurden $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte mit

einer Standardabweichung von bis zu 82 % erhalten. Die Ergebnisse aus der zweiten Methode zeigten eine Standardabweichung von 3 bis 9 %. Mit beiden Auswertemethoden konnten trotz der teilweise großen Standardabweichungen vergleichbare $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte erhalten werden. Die Gegenüberstellung der $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte von [bmim]BF₄ **13** (Abb. 142) erhalten aus Messwerten dieser Arbeit (links) und den Daten von LINGSCHIED (rechts) zeigt zunächst einen einheitlichen Trend. Die Ringprotonen (H-1, H-2 und H-3) besitzen die größten $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte. Jedoch ist der relative Größenunterschied dieser Werte zu den $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte der Seitenketten (H-4, H-5, H-6, H-7 und H-8) bei den Messdaten dieser Arbeit nicht so ausgeprägt wie in den Daten von LINGSCHIED. Während in dieser Arbeit die verwendete [bmim]BF₄-Probe getrocknet und von Sauerstoff befreit wurde, verwendete *Lingscheid* eine nicht getrocknete und nicht entgaste Probe. Daher ist davon auszugehen, dass diese Probe noch Spuren von Wasser enthielt.

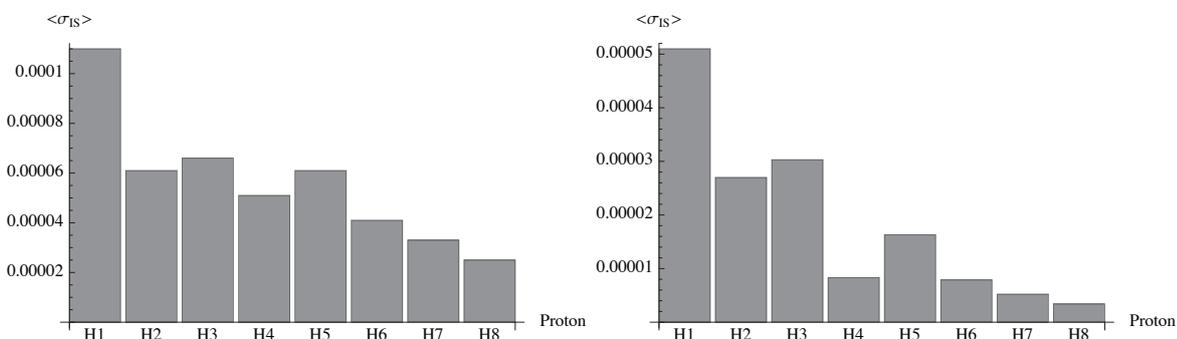


Abbildung 142: Vergleich der $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte von [bmim]BF₄ **13** erhalten aus Messdaten dieser Arbeit (links) und den Messdaten von LINGSCHIED (rechts).

Der größere Unterschied der $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte ($\propto r^{-6}$) der Ringprotonen zu den aliphatischen Seitenketten zeigt, dass das Anion in einer nassen Probe einen geringeren Abstand zum kationischen Heterocyclus als zu Seitenkette aufweist, während in einer trocknen Probe der Abstand zur Seitenkette verkürzt wird. Ein Abstand drückt die Entfernung zweier fixer Punkte voneinander aus. Der berechnete Abstand in einem dynamischen System wie den flüssigen Oniumsalzen ist daher als zeitlich gemittelter Abstand zu betrachten und lässt sich eher durch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit ausdrücken. Die $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte können somit auch aus einer dynamische Sichtweise interpretiert werden. Das Anion hält sich somit in einer nassen Probe bevorzugt im Bereich des kationischen Heterocyclus auf, während die ungeladenen Bereiche der Butyl-Seitenkette wenig von Anionen umgeben werden. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von Oniumsalzen in organischen Lösemitteln [39]. Bei der Zugabe von Wasser zu solchen Systemen wird eine zunehmende Ausbildung von Kontaktionenpaaren beobachtet, welches eine Vergrößerung

der Wechselwirkung zwischen Kation (kationischen Heterocyclus) und Anion ausdrückt. Der Vergleich der $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte von [bmim]PF₄ **15** (Abb. 143) ergibt ein ähnliches Bild. Der bevorzugte Aufenthaltsort der Anionen ist in der nassen Probe etwas ausgeprägter als in der tockenen Probe.

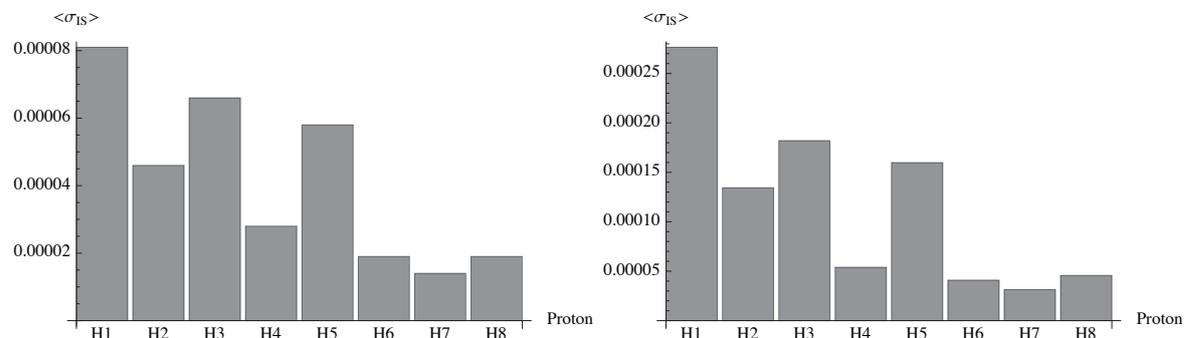


Abbildung 143: Vergleich der $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte von [bmim]PF₆ **15** erhalten aus Messdaten dieser Arbeit (links) und den Messdaten von LINGSCHIED (rechts).

Für die weitere Interpretation der ¹H{¹⁹F}-HOSY-Experimente bezüglich der Flüssigphasenstruktur von Oniumsalze wurden ausschließlich $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte dieser Arbeit betrachtet. Für das H-1-Proton von [bmim]BF₄ **13** wurde im Vergleich zu den anderen Protonen ein erheblich größerer $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Wert erhalten (Abb. 144).

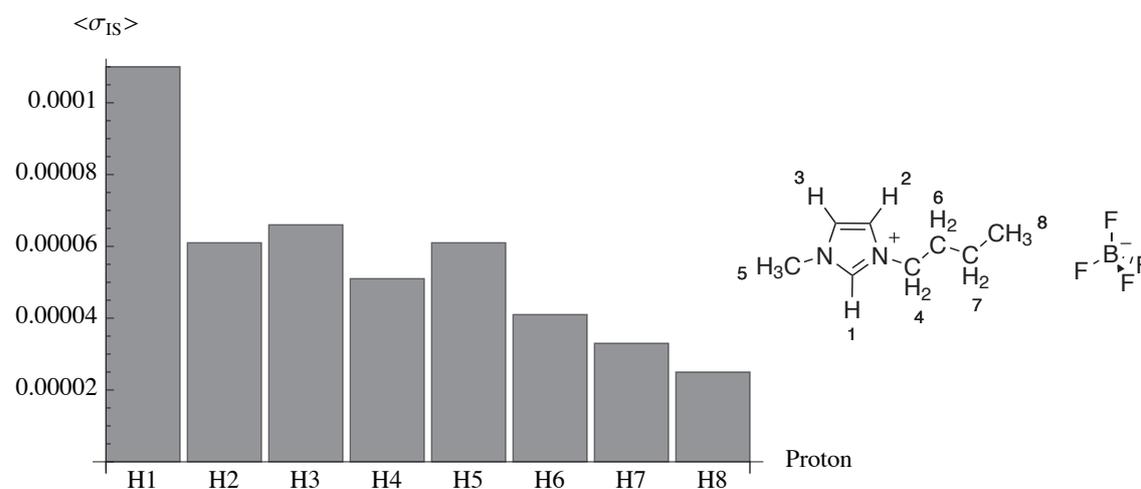


Abbildung 144: $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte von [bmim]BF₄ **13**.

Daher ist der Abstand dieses Protons zum Anion im Vergleich zu den restlichen am kleinsten. Die weiteren Ringprotonen H-2 und H-3 sowie die Methylgruppe H-5 weisen einen vergleichbaren Abstand zum Anion auf. Bei der Butylseitenketten sinkt der Abstand mit zunehmender Entfernung vom kationischen Heterocyclus. Folglich hält sich

das Anion bevorzugt in der Region des aciden H-1-Protons auf und bewegt sich um den kationischen Heterocyclus, während die ungeladenen Bereiche der Butyl-Seitenkette kaum von Anionen umgeben werden.

Die $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Wert von [emim]BF₄ **14** (Abb. 145) weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Auf Grund einer nahezu identischen Viskosität von [emim]BF₄ **14** und [bmim]BF₄ **13** kann die geringe Intensitätsverteilung bei [emim]BF₄ **14** nicht mit einer Spindiffusion, also der Verteilung von NOE über alle Kerne, begründet werden. Daher sind in diesem Salz die Abstände der Protonen zum Anion vergleichbar und es gibt keinen bevorzugten Aufenthaltsort des Anions im Bezug auf das Kation.

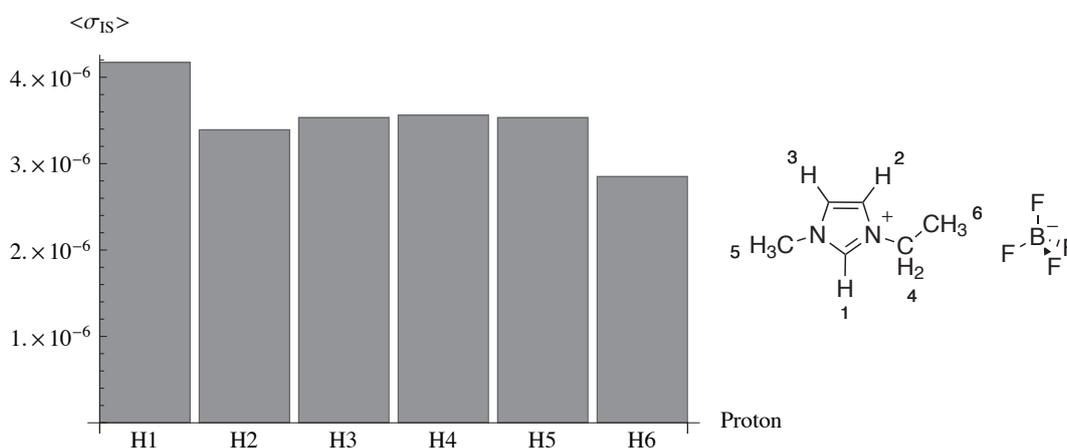


Abbildung 145: $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte von [emim]BF₄.

Bei dem Oniumsalz [bmim]PF₆ **15** konnte eine ausgeprägte Lokalisierung des Anions beobachtet werden (Abb. 146, S. 129). Wieder liegt die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Anions im Bereich des H-1-Protons. Der $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Wert der CH₃-Seitenkette ist aber nur wesentlich geringer, gefolgt von dem Ringproton H-3. Alle anderen $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte sind wesentlich geringer. Daher ist der wahrscheinlichste Aufenthaltsort des Anions über oder unter dem aromatischen Ring auf der Seite der Methyl-Gruppe.

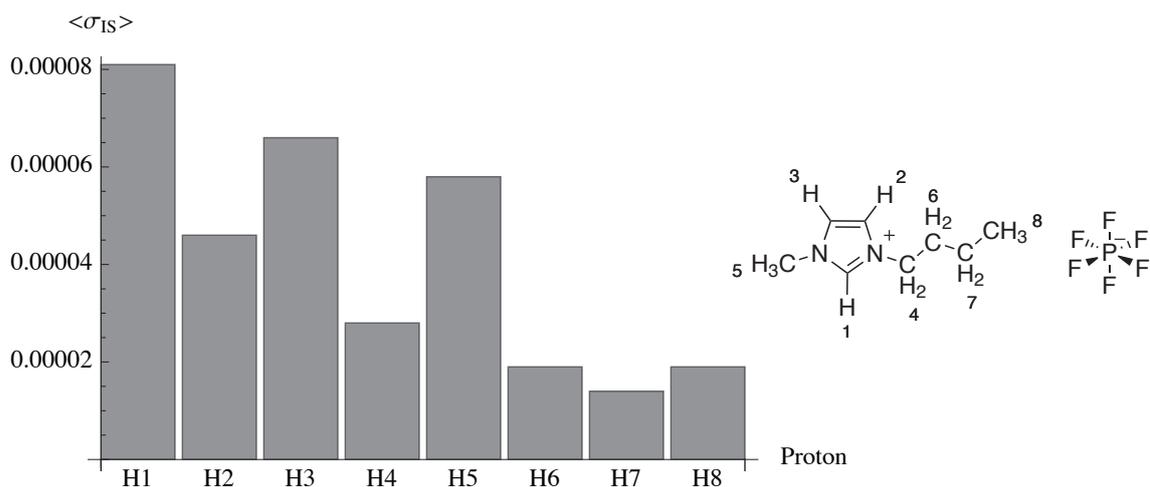


Abbildung 146: $\langle \sigma_{IS} \rangle$ -Werte von [emim]BF₄.

Aus quantenmechanischen Berechnungen [1], molekulardynamischen Simulationen [2, 3] und Neutronenbeugungsexperimenten [4] ist bekannt, dass es bei Imidazoliumsalzen sieben Seiten gibt, die bevorzugt mit den Anionen interagieren, fünf Seiten in der Ebene des Heterocyclus (Abb. 147) und die beiden über und unter der H-1-Position. Bei relativ symmetrischen Kationen werden alle sieben Seiten gleich stark besetzt, da der sterischen Anspruch der Seitenketten nicht ausreicht, eine der Seiten zu begünstigen. Daher wurde bei [emim]BF₄ **14** eine gleichmäßige Abstandsverteilung (Abb. 145, S. 128) zwischen Anion und Kation gefunden.

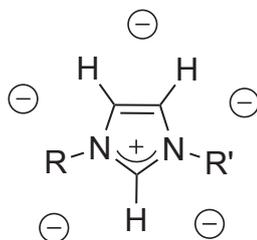


Abbildung 147: Die fünf bevorzugten Aufenthaltsorte von Anionen in der Ebene des Imidazoliumrings.

HUNT zeigte mit quantenmechanischen Berechnungen, dass die Anordnung des Tetrafluoroborat-Anions an einer der sieben Seiten von [bmim]⁺ jeweils zu einem stabilen Gasphasenionenaaren führt [1]. Die stabilste dieser Anordnungen ist jedoch die Lokalisierung des Anions im vorderen Bereich (H-1) (Abb. 148, S. 130). Dies beschreibt exakt die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Anions in [bmim]BF₄ **13**, die in dieser Arbeit gefunden wurden.

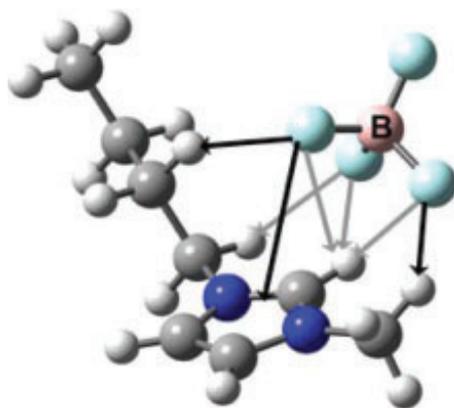


Abbildung 148: Die stabilste Anordnungen von Kation und Anion in [bmim]BF₄ Quelle:[1].

Das Hexafluorophosphat-Anion ist im Vergleich zu Tetrafluoroborat-Anion wesentlich größer und wird daher durch den sterischen Anspruch der Butylseitenkette aus dem Bereich über und unter dem Heterocyclus verdrängt. Dies spiegelt sich in dem kleinen Abstand (größere $\langle\sigma_{IS}\rangle$ -Werte) der Ringprotonen H-3 und H-1 sowie der Methylgruppe zum Hexafluorophosphat-Anion wieder.

Die mittels $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimenten erhaltenen relativen Abstände bzw. Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Oniumsalzen [emim]BF₄ **14**, [bmim]BF₄ **13** und [bmim]PF₆ **15** stehen allgemein in Einklang mit den Erkenntnissen aus quantenmechanischen Berechnungen [1], molekulardynamischen Simulationen [2, 3], Neutronenbeugungsexperimenten [4] und NMR-Experimenten [38, 39].

Zusammenfassend sind $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -HOESY-Experimente hervorragend für Untersuchungen der Flüssigphasenstruktur von Oniumsalzen geeignet und liefern wertvolle Informationen über den relativen Abstand bzw. Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Kation und Anion. Leider ist es nicht möglich, absolute Abstände aus diesen H,F-HOESY-Experimenten zu erhalten. Selbst bei bekannter Rotations-Korrelations-Zeit τ_c können die interionischen Abstände nicht aus den Kreuzrelaxationskonstanten $\langle\sigma_{IS}\rangle$ (Teil V, Abschnitt 7.1, S. 75) berechnet werden, da mit dieser Methode nur absolute NOE-Intensitäten und nicht die zwingend notwendigen Intensitätsunterschiede erhalten werden können.

5 Darstellung ringfluorierter Imidazoliumsalze

Für die von COHEN und Mitarbeitern beschriebene photochemische Darstellung von 4(5)-Fluorimidazolderivaten [68, 71] (Teil V, Abschnitt 3.1, S. 49) wurden zunächst die Imidazol-5-ylcarbamate **51** und **52** ausgehend von Glycinethylesterderivaten aufgebaut (Abb. 149).

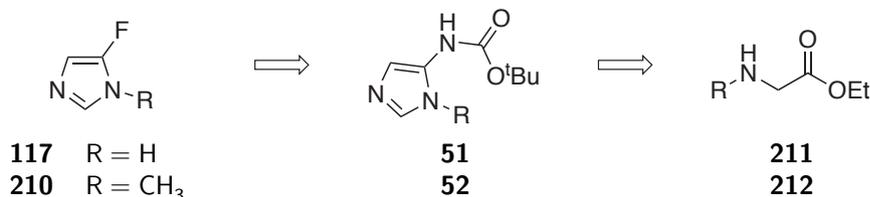


Abbildung 149: Erste retrosynthetische Analyse von 4(5)-Fluoroimidazolderivaten.

Als weiteres Substrat für die photochemische Darstellung des fluorierten Heterocyclus **54** wurde 4-Nitroimidazol **53** ausgehend von Imidazol **98** dargestellt (Abb. 150).

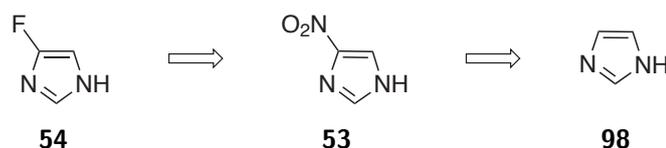


Abbildung 150: Zweite retrosynthetische Analyse von 4(5)-Fluoroimidazolderivaten.

5.1 Darstellung von Imidazol-5-ylcarbamaten

Glycinethylester **211** wurde in Form seines Hydrochlorids erworben. Das sehr teure *N*-Methylglycinethylesterhydrochlorid **35** wurde durch eine Veresterung von Sarkosin **213** in guter Ausbeute dargestellt (Abb. 151).

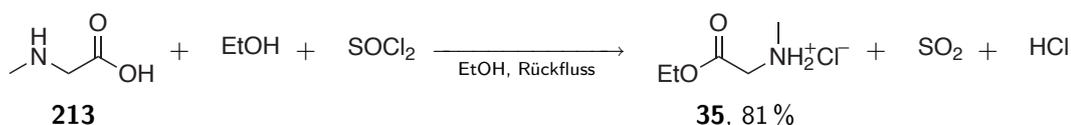


Abbildung 151: Darstellung von *N*-Methylglycinethylesterhydrochlorid **35**.

Die Darstellung der *N*-Formylglycinethylesterderivate **36** und **38** erfolgte ausgehend von Glycinethylester **211** und *N*-Methylglycinethylester **212**. Diese wurden zuerst mit Natriumformiat aus den Hydrochloriden freigesetzt. Die anschließende Formylierung erfolgte durch das *in situ* erzeugte gemischte Anhydrid der Ameisen- und Essigsäure (Abb. 152).

Nach Destillation wurde *N*-Formyl-*N*-methylglycinethylester **38** in einer guten Ausbeute von 82 % (Lit.: 79 %) erhalten [153]. *N*-Formylglycinethylester **36** konnte nur in einer moderaten Ausbeute von 25 % isoliert werden. Alternativ zur destillativen Aufreinigung wurde **36** mittels Extraktion gereinigt, wodurch die Ausbeute auf 39 % gesteigert werden konnte.

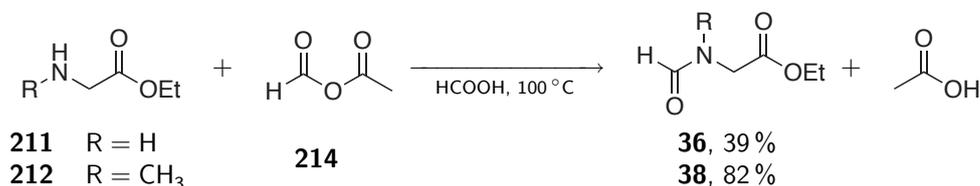


Abbildung 152: Formylierung von Glycinethylester **211** und *N*-Methylglycinethylester **212** mit dem gemischten Anhydrid der Ameisen- und Essigsäure **214**.

N-Acetylglycinethylester **37** wurde durch die Veresterung von *N*-Acetylglycin **215** unter sauren Bedingungen in Ethanol erhalten. Nach der Reinigung durch Umkristallisation wurde das Produkt **37** als farbloser Feststoff in einer guten Ausbeute von 68 % erhalten (Abb. 153).

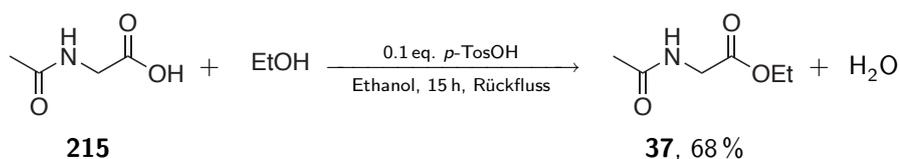


Abbildung 153: Veresterung von *N*-Acetylglycin **215**.

Unter den von JONES [76] beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde *N*-Formylglycinethylester **36** nach der Claisen-Methode mit Ameisensäureethylester **216** und Natriummethanolat in Benzol umgesetzt (Abb. 154, 1. Schritt). Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit Salzsäure und Kaliumthiocyanat versetzt und das Gemisch zum Rückfluss erhitzt (Abb. 154, 2. Schritt).

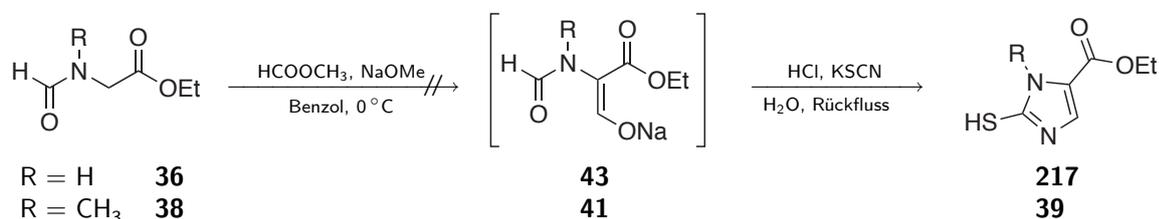


Abbildung 154: *C*-Formylierung von *N*-Formylglycinderivaten mit Natriummethanolat gefolgt von der Cyclisierung mit Kaliumthiocyanat nach JONES [76].

Auf diese Weise wurde jedoch nicht der von JONES beschriebene 2-Mercapto-1*H*-imidazol-5-carbonsäureethylester **217** erhalten sondern nur ein Gemisch aus anorganischen Salzen. Untersuchungen der beiden Reaktionsschritte zeigten, dass *N*-Formylglycinethylester **36** im ersten Schritt nicht *C*-formyliert wurde. Das Substrat **36** konnte fast quantitativ aus der organischen Phase zurückerhalten werden. Unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen setzte sich *N*-Formyl-*N*-methylglycinethylester **38** ebenfalls nicht um. HAY et al. beschreibt eine zu JONES analoge Darstellungsmethode des *N*-Methyl-2-mercapto-1*H*-imidazol-5-carbonsäureethylesters **39**, allerdings wurde hier im ersten Schritt die Base Natriumethanolat anstelle von Natriummethanolat verwendet [153]. Durch die Erzeugung der Natriumethanolatzwischenstufe **41** aus *N*-Formyl-*N*-methylglycinethylester **38** mit Natriumethanolat und anschließender Cyclisierung mit Kaliumthiocyanat wurde das Produkt **40** in 30 % Ausbeute (Lit. 27 %) erhalten (Abb. 155).

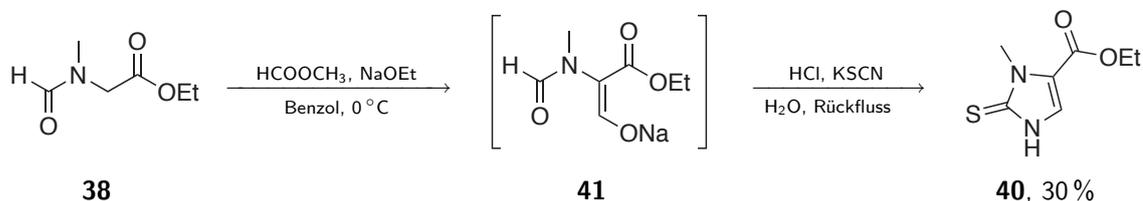


Abbildung 155: *C*-Formylierung von *N*-Formyl-*N*-methylglycinethylester **38** und anschließender Cyclisierung mit Kaliumthiocyanat [153].

Von **40** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Kristallisation aus Ethanol erhalten (Abb. 156). Die molekulare Einheit der Kristallstruktur von **40** zeigt, dass bei der Cyclisierung nicht wie in der Literatur [153] beschrieben das 2-Thiol-Tautomer **39** sondern das 2-Thioxo-Tautomer **40** gebildet wird.

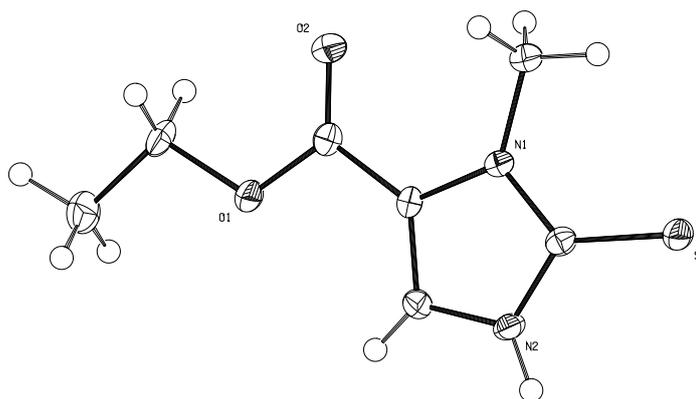


Abbildung 156: Die molekulare Einheit der Kristallstruktur von *N*-Methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-4-carbonsäureethylester **40**.

N-Acetylglycinethylester **37** mit Kalium-*tert.*-butanolat führte zu Gemischen aus den gewünschten Produkten **218** bzw. **220** und nicht umgesetzter Base (c und e, Tab. 25, S. 134).

Ausgehend von den isolierten Enolatsalzen **41** und **42** des *C*-Formyl-*N*-formyl-*N*-methylglycinethylesters **38** führte die Cyclisierung mit Kaliumthiocyanat zu *N*-Methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-4-carbonsäureethylester **40** in guter Ausbeute. Die Kationen der Enolatsalze hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktion, das Produkt **40** wurde mit Kalium und Natrium in guter Ausbeute erhalten (Abb. 158). Die Ausbeuten in Bezug auf den eingesetzten *N*-Formyl-*N*-methylglycinethylester **38** lagen mit 68 % (Natriumethanolat) und 75 % (Kalium-*tert.*-butanolat) deutlich über der Literaturausbeute (27 %).

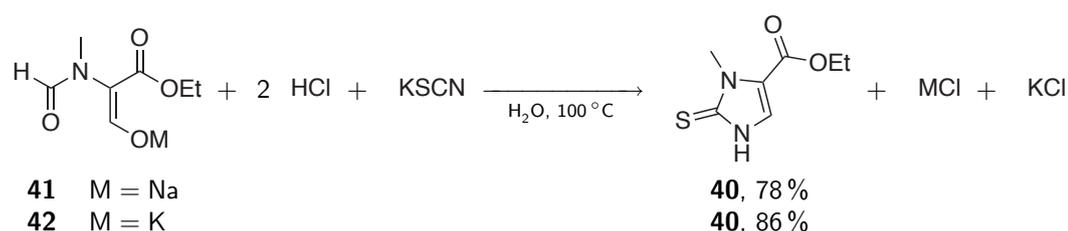


Abbildung 158: Darstellung des *N*-Methyl-2-thioxoimidazol-5-carbonsäureethylester **40**.

Bei der Umsetzung des *C*-Formyl-*N*-formylglycinethylesterenolatsalzes **218** mit Kaliumthiocyanat wurde 2-Thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-4-carbonsäureethylester **44** in einer moderaten Ausbeute von 42 % erhalten (Abb. 159). Die Cyclisierung ausgehend von der *N*-Acetylvorstufe **220** führte zum Produkt **44** in einer Ausbeute von 40 %. Das *N*-Formylderivat **218** und das *N*-Acetyl-*N*-methylglycinethylester **220** eignen sich daher in gleichem Maße für die Cyclisierung.

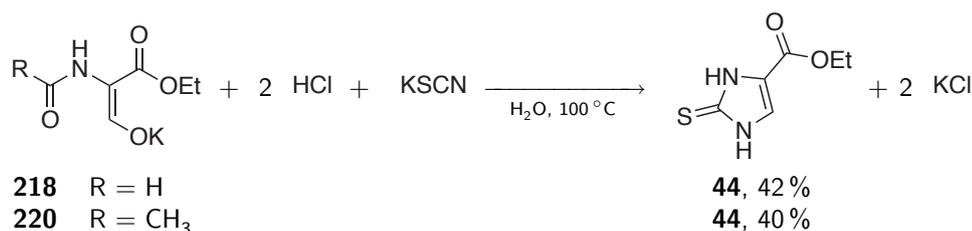


Abbildung 159: Cyclisierung der *C*-Formyl-*N*-acylglycinethylestern mit Kaliumthiocyanat.

Von 2-Thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-4-carbonsäureethylester **44** konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden und so bestätigt werden, dass auch bei dieser Cyclisierung das Thioxotautomer gebildet wird (Abb. 160, S. 136).

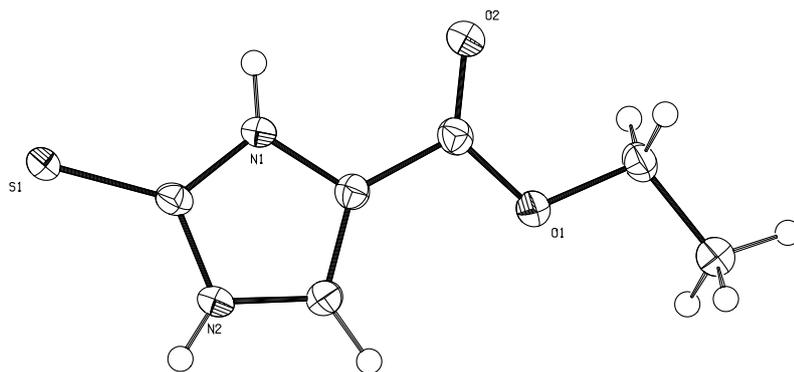


Abbildung 160: Die molekulare Einheit der Kristallstruktur von 2-Thioxo-2,3-dihydroimidazol-4-carbonsäureethylester **44**.

Die 2-Thioxo-2,3-dihydroimidazole **44** und **40** wurden mittels Oxidation in die korrespondierenden Imidazole **45** und **46** überführt. Durch die Umsetzung von *N*-Methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-5-carbonsäureethylester **44** bei 0 °C wurde *N*-Methylimidazol-5-carbonsäureester **46** in sehr guter Ausbeute erhalten (Abb. 161).

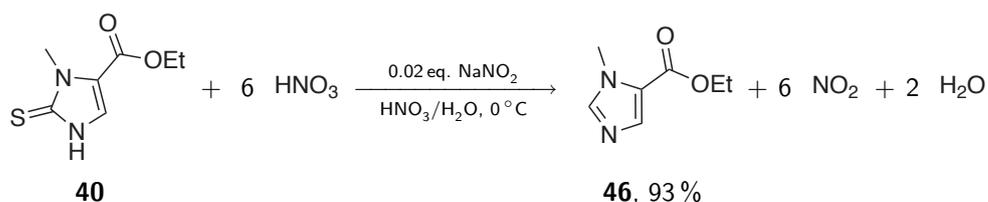


Abbildung 161: Oxidation von *N*-Methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-5-carbonsäureethylester **39**.

Die Oxidation von 2-Thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-4-carbonsäureethylester **44** bei 0 °C führte zu zwei Produkten (Abb. 162). Das gewünschte Produkt **45** wurde nur in 24% Ausbeute isoliert während als Hauptprodukt Verbindung **221** in 69% Ausbeute erhalten wurde. Die Oxidation der Verbindung **44** bei Raumtemperatur führte selektiv zu dem gewünschten Produkt **45**, welches in 74%-iger Ausbeute isoliert wurde.

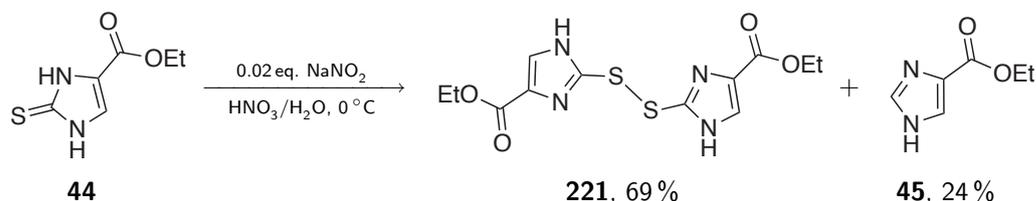


Abbildung 162: Oxidation von 2-Thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-4-carbonsäureethylester **44**.

Bei 0 °C reicht das Oxidationspotential von HNO₃ nicht aus, um den Schwefel in Verbindung **44** vollständig zu oxidieren. Nach einer partiellen Oxidation fand eine Dimerisierung statt und das im Reaktionsmedium schlecht lösliche Disulfid **221** schied sich ab. Dahingegen war das Oxidationspotential bei Raumtemperatur ausreichend und der 1*H*-Imidazol-4-carbonsäureethylester **45** wurde selektiv gebildet.

Nach literaturbekannter Vorschrift [78] wurde 1*H*-Imidazole-4-carbonsäureethylester **45** mit Hydrazinhydrat umgesetzt. 1*H*-Imidazole-4-carbohydrazid **48** konnte dabei jedoch nicht wie von BALABAN beschrieben [78] quantitativ isoliert werden. Dennoch wurde das Produkt **48** in einer guten Ausbeute von 84 % erhalten (Abb. 163).

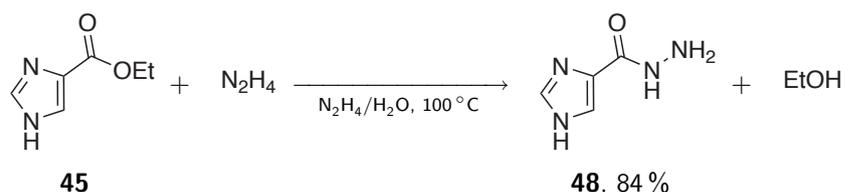


Abbildung 163: Darstellung von Imidazol-4-carbohydrazid **48**.

1*H*-Imidazol-4-carbohydrazid **48** kristallisiert als Einschlussverbindung mit einem Molekül Hydrazin. Es konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden und so die Position des Carbohydrazidsubstituenten am Imidazolring eindeutig bestimmt werden (Abb. 164).

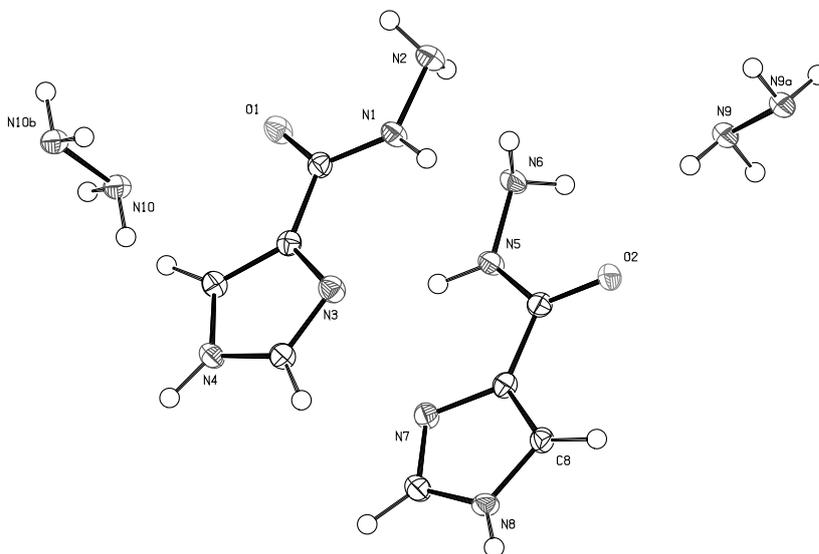


Abbildung 164: Die molekulare Einheit der Kristallstruktur von 1*H*-Imidazol-4-carbohydrazid **48**.

Unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen konnte ausgehend von *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-carbonsäureester **46** das entsprechende Carbohydrazidderivat **47** in vergleichbar guter Ausbeute von 77% erhalten werden (Abb. 165).

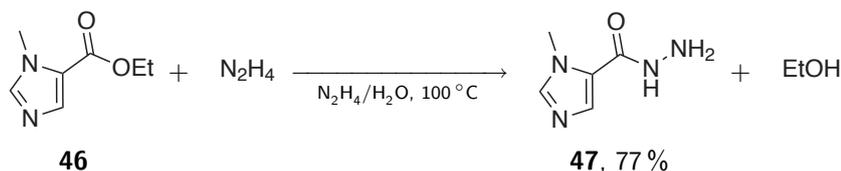


Abbildung 165: Darstellung von *N*-Methylimidazol-4-carbohydrazid **48**.

Im Gegensatz zu 1*H*-Imidazol-4-carbohydrazid **48** kristallisierte *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-carbohydrazid **47** nicht als Einschlussverbindung mit Hydrazin. Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle enthielten ausschließlich das Carbohydrazid **47** (Abb. 166).

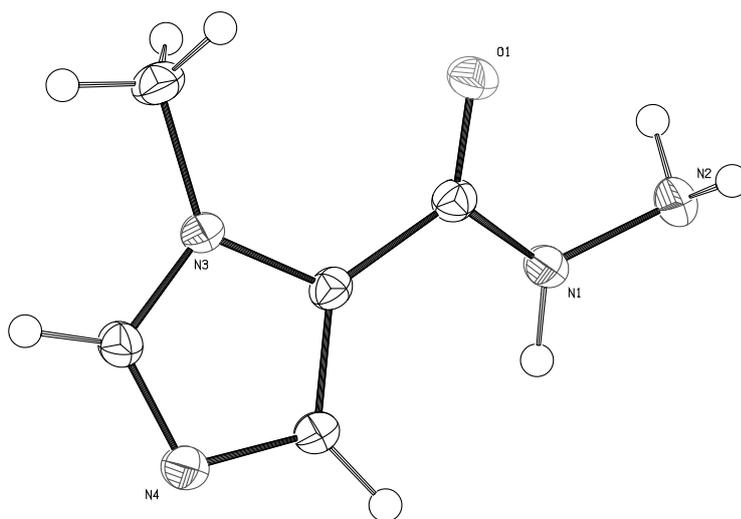


Abbildung 166: Die molekulare Einheit der Kristallstruktur von *N*-Methyl-1*H*-imidazole-4-carbohydrazid **47**

1*H*-Imidazol-4-carbohydrazid **48** wurde mit Natriumnitrit in salzsaurem Reaktionsmedium zu 1*H*-Imidazol-4-carbonylazid **49** umgesetzt. Das Produkt **49** wurde in guter Ausbeute von 69% (Lit. 95%) erhalten (Abb. 167, S. 139). Bei der Reaktion wurde eine intensive Gasentwicklung beobachtet, welche auf eine Zersetzung des Produktes hinweist und die im Vergleich zur Literatur etwas niedrigere Ausbeute erklärt.

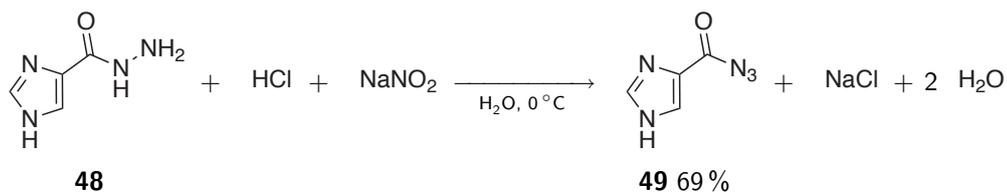


Abbildung 167: Darstellung von Imidazol-4-carbonylazid **49**.

Die Umsetzung von *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-carbohydrazid **47** mit Natriumnitrit führte zu *N*-Methyl-1*H*-imidazole-5-carbonylazid **50** in sehr guter Ausbeute von 93 % (Abb. 168).

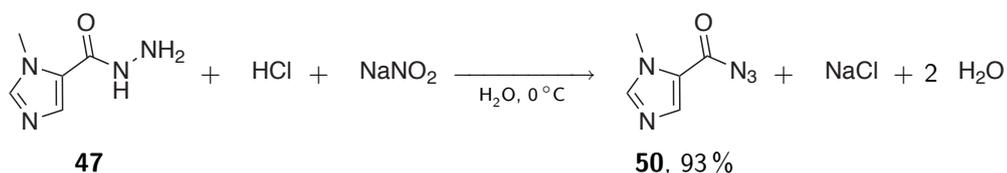


Abbildung 168: Darstellung von *N*-Methyl-1*H*-imidazole-5-carbonylazid **50**.

Durch eine abschließende Curtius-Umlagerung von 1*H*-Imidazol-4-carbonylazid **49** in siedendem *tert.*-Butanol wurde 1*H*-Imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbamate in 59 % Ausbeute erhalten (Abb. 169).

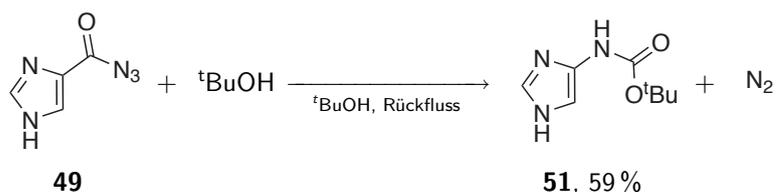


Abbildung 169: Curtius-Umlagerung von Imidazol-4-carbonylazid **49**.

Von 1*H*-Imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbamate **51** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten (Abb. 170, S. 140).

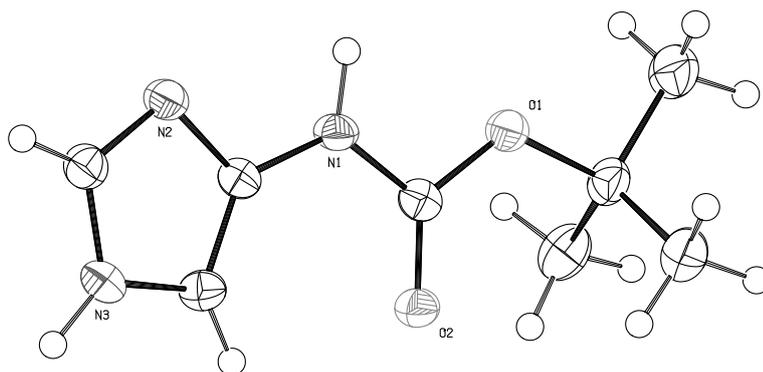


Abbildung 170: Die molekulare Einheit der Kristallstruktur von 1*H*-Imidazol-4-carbohydrazid **51**

N-Methyl-1*H*-imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbamate **52** wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen durch die Umlagerung von *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-carbonylazid **50** in vergleichbarer Ausbeute von 58 % erhalten (Abb. 171).

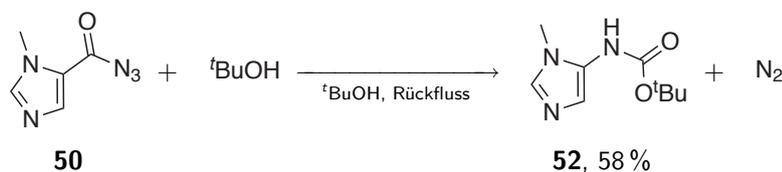


Abbildung 171: Curtius-Umlagerung von *N*-Methyl-1*H*-imidazol-4-carbonylazid **50**.

5.2 Darstellung von 4-Nitroimidazol

1*H*-Imidazol **98** wurde bei 100 °C in einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure nitriert (Abb. 172). 4-Nitroimidazol **53** wurde in einer sehr moderaten Ausbeute von 13 % erhalten.

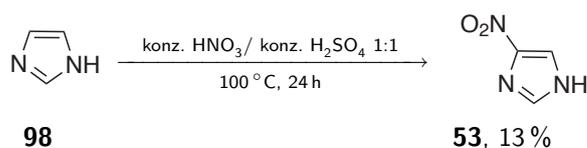


Abbildung 172: Nitrierung von 1*H*-Imidazol **98** in einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure.

In der Literatur wurde beschrieben, dass die Nitrierung des Imidazolrings sehr schwierig ist und das Produkt **53** durch die Umsetzung mit 100 %iger Salpetersäure in Ausbeute von 36–63 % erhalten wurde [75]. Daher ist die moderate Ausbeute von 13 % bei der Umsetzung mit 65 %iger Salpetersäure durchaus akzeptabel.

5.3 Photochemische *in situ* Fluordiazotierung

In einer Eintopfreaktion wurde 4-Nitro-1*H*-imidazol **53** in wässriger 50%iger Tetrafluorbor-säure-Lösung mit Zink zu 4-Amino-1*H*-imidazol **124** reduziert und anschließend mit Natriumnitrit diazotiert (Schritt 1, Abb. 173). Die orangefarbene, klare Lösung wurde mit einer Quecksilberhochdruckdampfampe (450 Watt) belichtet (Schritt 2, Abb. 173). Nach der Neutralisation der Reaktionslösung konnte 4-Fluor-1*H*-imidazol **54** in einer mit der Literatur vergleichbaren Ausbeute von 14 % (Lit.: 17 % [71]) erhalten werden.

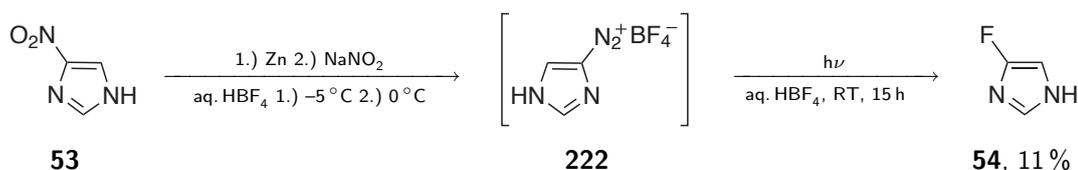


Abbildung 173: Reduktion und photochemische *in situ* Fluordiazotierung von 4-Nitroimidazol **53**.

1*H*-Imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbammat **51** wurde in in wässriger 50%iger Tetrafluorbor-säure-Lösung gelöst und das so *in situ*-generierte 4-Amino-1*H*-imidazol **223** mit Natriumnitrit diazotiert (Schritt 1, Abb. 174). Die anschließende Belichtung der orangefarbenen, klaren Reaktionslösung (Schritt 2, Abb. 174) führte zu 4-Fluor-1*H*-imidazol **54** in einer Ausbeute von 17 % (Lit.: 43 % [71]).

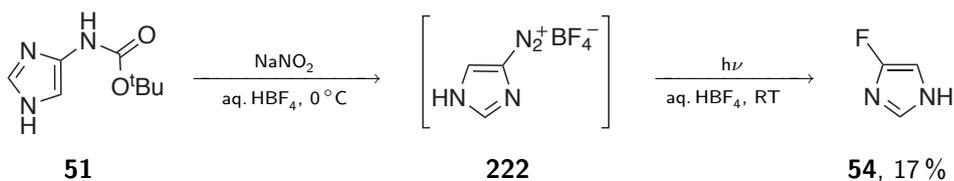


Abbildung 174: Photochemische *in situ* Fluordiazotierung von 1*H*-Imidazol-4-yl-*tert.*-butylcarbammat **51**.

Von 4-Fluor-1*H*-imidazol **54** konnten durch Sublimation für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden (Abb. 175, S. 142). Die molekulare Einheit der Kristallstruktur von **54** zeigt das Fluoratom in der C4-Position. Dies steht im Einklang mit den beobachteten Kopplungskonstanten im Protonenspektrum der Verbindung **54**.

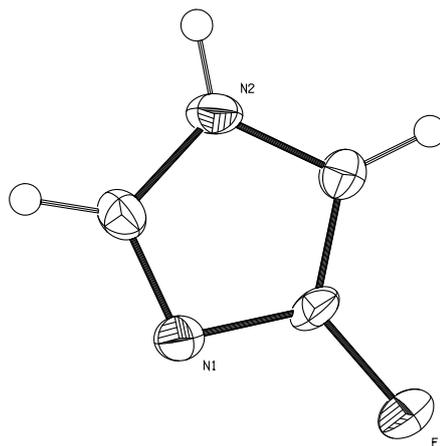


Abbildung 175: Die molekulare Einheit der Kristallstruktur von 4-Fluor-1*H*-imidazol **54**.

Bei der photochemischen Darstellung von 4-Fluorimidazol **54** wurde das Produkt **54** ausgehend von 1*H*-Imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbamate **51** (Abb. 174, S. 141) und 4-Nitro-1*H*-imidazol **53** (Abb. 173, S. 141) in ähnlichen Ausbeuten erhalten. Daher eigneten sich beide Substrate **53** und **51** in gleichem Maße. Die von COHEN [71] beschriebene wesentlich bessere Ausbeute an 4-Fluorimidazol **54** bei der Verwendung von 1*H*-Imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbamate **51** konnte nicht beobachtet werden. Obwohl die photochemische Reaktion, insbesondere die Isolation des Produktes **54**, der aufwendigste Schritt in der Synthesesequenz ist, rechtfertigt die geringfügig bessere Ausbeute von 3% nicht den erheblichen Mehraufwand durch die Synthese von 1*H*-Imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbamate **51**. 4-Nitro-1*H*-imidazol **53** bietet daher den einfacheren und effektiveren Zugang zu 4-Fluor-1*H*-imidazol **54**.

Die photochemische *in situ* Fluordediazotierung von *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbamate **52** war selbst bei 0 °C nicht erfolgreich. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

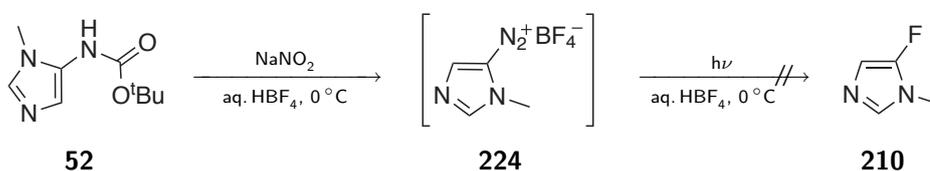


Abbildung 176: Photochemische *in situ* Fluordediazotierung von *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbamate **52**.

Die nach dem ersten Schritt (Abb. 176) beobachtete dunkelrote Farbe der Reaktions-

lösung wies auf eine Zersetzung des generierten *N*-Methyl-5-amino-1*H*-imidazols **223** hin. Es konnte keine Gasentwicklung beobachtet werden, welche ein Indiz für die Zersetzung des *N*-Methyl-5-diazoniumimidazols **224** wäre. Bei UV-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung konnte auch nicht die um 270 nm erwartete Absorptionsbande des Diazoniumsalzes detektiert werden. Folglich zersetzte sich *N*-Methyl-5-aminoimidazol **223** bereits bei der *in situ*-Generierung und nicht wie von COHEN [154] beschrieben bei der photochemischen Umsetzung bei Raumtemperatur. Daher konnte *N*-Methylimidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbammat **52** auch nicht als Substrat für die photochemische Darstellung von 5-Fluor-1-methylimidazol **210** bei tiefen Temperaturen genutzt werden.

5.4 Darstellung von 4(5)-Fluor-1*H*-imidazoliumsalze

In Anlehnung an das von BANKMANN optimierte Alkylierungsverfahren von Imidazolderivaten [48] wurde 4-Fluor-1*H*-imidazol **54** in einer Eintopfreaktion mit Kalium-*tert.*-Butanolat in trockenem Tetrahydrofuran deprotoniert und das erhaltene Salz mit Methyljodid alkyliert (Abb. 177). Dabei wurde ausschließlich 4-Fluor-1-methyl-1*H*-imidazol **225** gebildet, welches in einer Ausbeute von 43 % erhalten wurde. Die Bildung von 5-Fluor-1-methyl-1*H*-imidazol **210** bei der Alkylierung konnte mittels Protonen-NMR-Spektroskopie nicht beobachtet werden.

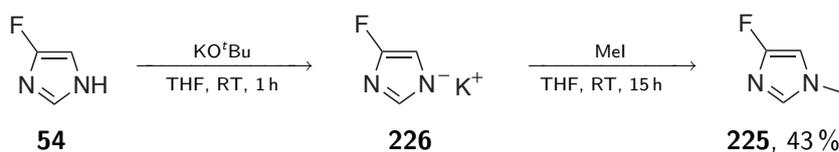


Abbildung 177: Alkylierung von 4-Fluorimidazol **54** unter basischen Bedingungen.

Analog zur Darstellung von unfunktionalisierten Oniumbromiden (Teil V, Abschnitt 1.1, S. 93) wurde 4-Fluor-1-methyl-1*H*-imidazol **225** lösemittelfrei mit dem *n*-Butylbromid umgesetzt (Abb. 178, S. 144). Bei der Untersuchung der Reaktionsmischung mittels NMR-Spektroskopie konnte zwar das gewünschte Produkt **227** neben vielen weiteren Verbindungen detektiert werden, die Isolation von reinem 1-Butyl-5-fluor-3-methyl-1*H*-imidazoliumbromid **227** gelang bisher jedoch nicht.

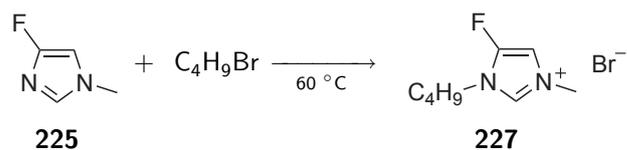


Abbildung 178: Lösemittelfreie Alyklierung von 4-Fluor-1-methyl-1*H*-imidazol **225** mit *n*-Butylbromid.

Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen wurde die Bildung vieler Nebenprodukte durch die Zersetzung des Substrats **225** beobachtet. Die Darstellung von 1-Butyl-5-fluor-3-methylimidazoliumbromid **227** ist jedoch prinzipiell mit der vorgestellten Methode möglich.

6 Untersuchungen zur Synthese von Imidazoliumimidazoliden

6.1 Darstellung von Bisimidoyldichloriden der Oxalsäure

Für die Darstellung von Bisimidoyldichloriden der Oxalsäure wurde zunächst Oxalylchlorid **172**, gemäß Abbildung 179, mit den aromatischen Aminen Anilin **228**, *p*-Toluidin **81** und 2,4,6-Trimethylanilin **229** umgesetzt.

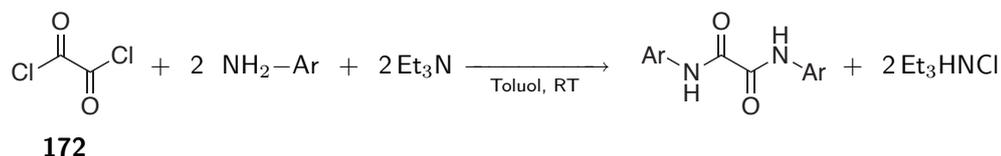
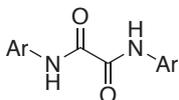


Abbildung 179: Kondensation von aromatischen Aminen mit Oxalylchlorid **172**.

Dabei wurden *N,N'*-Bisphenyloxalsäurediamid **55**, *N,N'*-Bis(*p*-Tolyl)oxalsäurediamid **56** und *N,N'*-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)oxalsäurediamid **57** in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (Tab. 26).

Tabelle 26: Übersicht über die dargestellten *N,N'*-Bisaryloxalsäurediamide.

	Ar	Ausbeute / %
	55 Phenyl	75
	56 <i>p</i> -Tolyl	91
	57 2,4,6-Trimethylphenyl	83

Ausgehend von Oxalsäure **59** als günstiges weniger gefährliches Synthon wurde ein alternativer Zugang zu Oxalsäurediamiden untersucht. Zunächst wurden Oxalsäure **59** und *p*-Toluidin **81** in einer Säure-Base-Reaktion zu dem entsprechenden Salz **58** umgesetzt. Das Ammoniumoxalat **58** wurde in einer sehr guten Ausbeute von 90 % erhalten (Abb. 180).

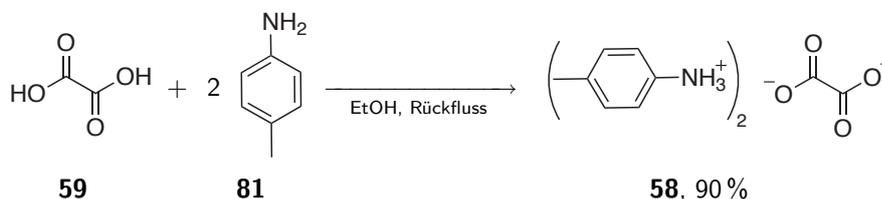


Abbildung 180: Umsetzung von Oxalsäure **59** mit *p*-Toluidin **81** in Ethanol.

Die thermische Zersetzung des zuvor erhaltenen Salzes **58** führte wieder zu der freien Säure **59** und dem Amin **81**. Dahingegen wurde durch eine lösemittelfreie Umsetzung von

Oxalsäure **59** mit *p*-Toluidin **81** das gewünschte *N,N'*-Bis(4-Tolyl)oxalsäurediamid **56** in einer guten Ausbeute von 81 % erhalten (Abb. 181). Da neben Oxalsäure **59** und einem aromatischen Amin keine weiteren Reagenzien benötigt wurden und Wasser als einziges Nebenprodukt gebildet wird, bietet dieses neue Syntheseprotokoll einen günstigen und umweltfreundlichen Zugang zu *N,N'*-Bisaryloxaldiamiden.

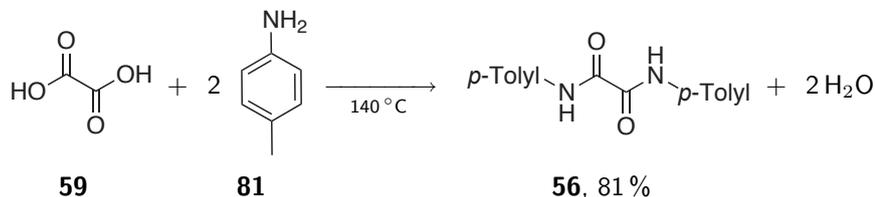


Abbildung 181: Lösemittelfreie Umsetzung von Oxalsäure **59** mit *p*-Toluidin **81**.

Durch eine Chlorierung der zuvor dargestellten Oxalamidene **55**, **56** und **57** mit Phosphorpentachlorid gemäß Abbildung 182 wurden die korrespondierenden Imidoylchloride, *N,N'*-Bisphenyloxalsäurediimidoylchlorid **60**, *N,N'*-Bis(*p*-Tolyl)oxalsäurediimidoylchlorid **61** und *N,N'*-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylchlorid **62** synthetisiert (Abb. 182) [141].

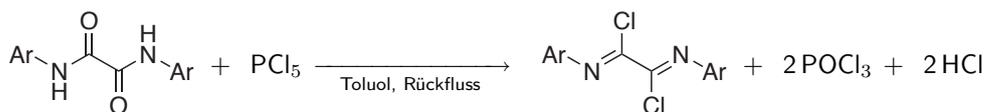


Abbildung 182: Umsetzung von *N,N'*-Bisaryloxalsäurediamiden mit Phosphorpentachlorid.

Die Produkte **60**, **61** und **62** wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan als gelbe, kristalline Feststoffe in sehr hoher Reinheit und mit durchweg guten, mit der Literatur vergleichbaren, Ausbeuten erhalten (Tab. 27).

Tabelle 27: Übersicht über die dargestellten *N,N'*-Bisaryloxalsäurediimidoylchlorid.

	Ar	Ausbeute [%]
	Phenyl	88
	<i>p</i> -Tolyl	82
	2,4,6-Trimethylphenyl	72

Es zeigte sich, dass *N,N'*-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylchlorid **62** sehr unempfindlich gegen Feuchtigkeit ist, während die Diimidoylchloride **60** und **61** bereits nach kurzer Zeit an der Luft hydrolysieren und sich die korrespondierenden Oxalamidine **55** und **56** bilden.

6.2 Darstellung von 2-Aryl-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazolen

Durch eine von BECKERT beschriebene [138] Cycloacylierung der *N,N'*-Bisaryloxalsäurediimidoylchloride **60** und **61** mit Benzamidinhydrochlorid **230** wurden die 4*H*-Imidazole **63** und **70** in guten Ausbeuten dargestellt (Abb. 183).

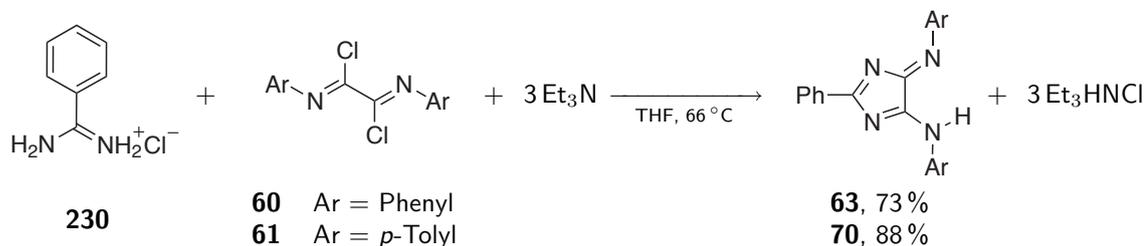


Abbildung 183: Synthese der 2-Phenyl-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazole **63** und **70**.

N,N'-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylchlorid **62** setzte sich unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht mit Benzamidinhydrochlorid **230** um (Abb. 184). Außer in Tetrahydrofuran wurde die Reaktion in Acetonitril und Dimethylformamid durchgeführt. Dabei fand in keinem der Lösemittel eine Umsetzung statt. Das Substrat **62** konnte am Ende der Versuche durch Kristallisation aus Acetonitril in guter Ausbeute reisoliert werden.

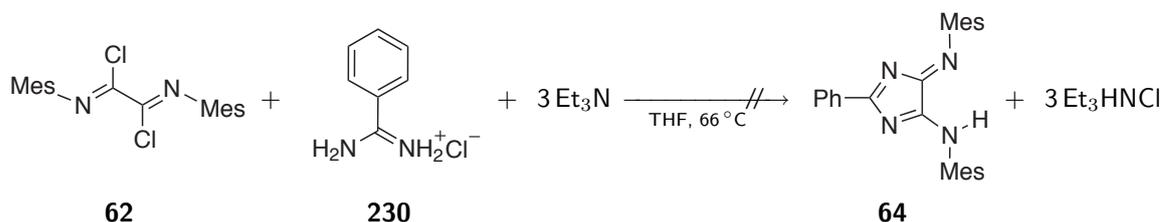


Abbildung 184: Versuch der Umsetzung von *N,N'*-Bisaryloxalsäurediimidoylchlorid **62** mit **230**.

Bei der Verwendung von Methanol als Reaktionsmedium fand anstelle einer Reaktion des *N,N'*-Bisaryloxalsäurediimidoylchlorides **62** mit dem Amidin **230** eine Reaktion mit dem Lösemittel selbst statt. Dabei wurde *N,N'*-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)oxaldiimid säuredimethylester **65** in einer Ausbeute von 81 % erhalten (Abb. 185).

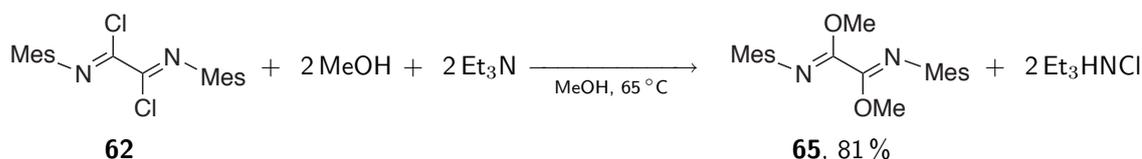


Abbildung 185: Umsetzung von **62** und **230** in Methanol.

In Anlehnung an die von *Beckert et al.* [155] beschriebene Verwendung von Bisimidoylpyrdiniumsalzen anstelle von Bisimidoylchloriden bei Cycloacylierungsreaktionen wurde zunächst *N,N'*-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylchlorid **62** mit *p-N,N*-Dimethylaminopyridin **178** umgesetzt (Abb. 186). Das Addukt **66** wurde als orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 75 % erhalten.

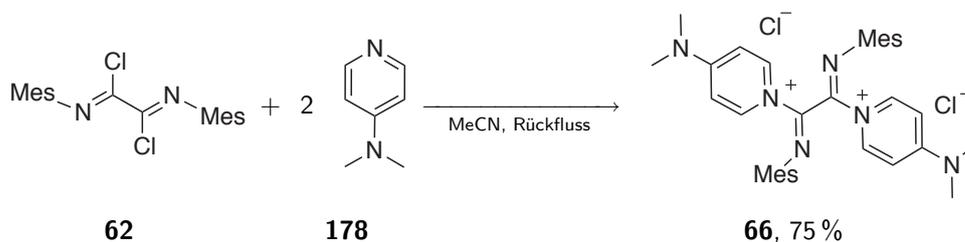


Abbildung 186: Darstellung des Bismesityloxalsäurediimidoylchlorid-DMAP-Addukts **66**.

Bei der lösemittelfreien Umsetzung des Adduktes **66** mit Benzamidinhydrochlorid **230** (Abb. 187) wurde ein schwarzer, amorpher Feststoffgemisch erhalten, aus dem ausschließlich *p-N,N*-Dimethylaminopyridin **178** isoliert werden konnte. Eine Isolierung und Charakterisierung weiterer Produkte war nicht möglich.

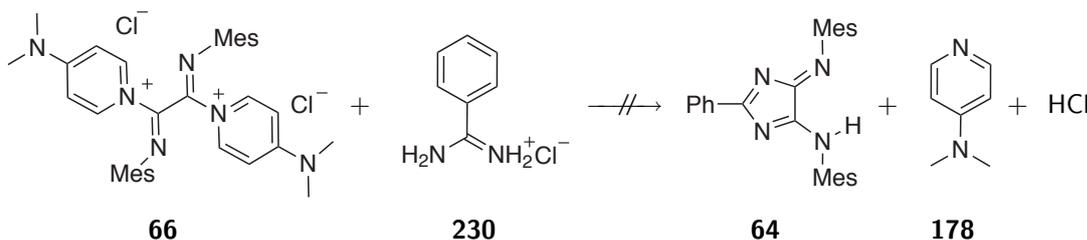


Abbildung 187: Lösemittelfreie Umsetzung des Addukts **66** mit Benzamidinhydrochlorid **230**.

BECKERT und Mitarbeiter beschrieben eine rasch ablaufende Cycloacylierung von *para*- bzw. *meta*-substituierten *N,N'*-Bisaryldiimidoylchloriden mit Benzamidinderivaten [138]. Das in dieser Arbeit verwendete *para*-substituierte Arylderivat **61** führt zu dem entsprechenden 4*H*-Imidazol **70** in einer mit der Literatur vergleichbaren, hohen Ausbeute (Abb. 183, S. 147). Dahingegen setzte sich das Arylderivat mit zusätzlichen *ortho*-Substituenten **62** nicht mit Benzamidin **230** um. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich im erhöhten sterischen Anspruch der *ortho*-Substituenten, wie der Vergleich der beiden Strukturen in Abbildung 188 auf Seite 149 zeigt. Die Strukturen **A** und **B** (Abb. 188, S. 149) wurden aus quantenchemischen Rechnungen mit dem Programmpaket GAUSSIAN (B3LYP/6-311G) [156] erhalten. Die *S-trans*-Anordnung der 1,3-

Diheterodienfragmente der Strukturen **A** und **B** repräsentieren die Molekülgeometrien mit minimaler Energie.

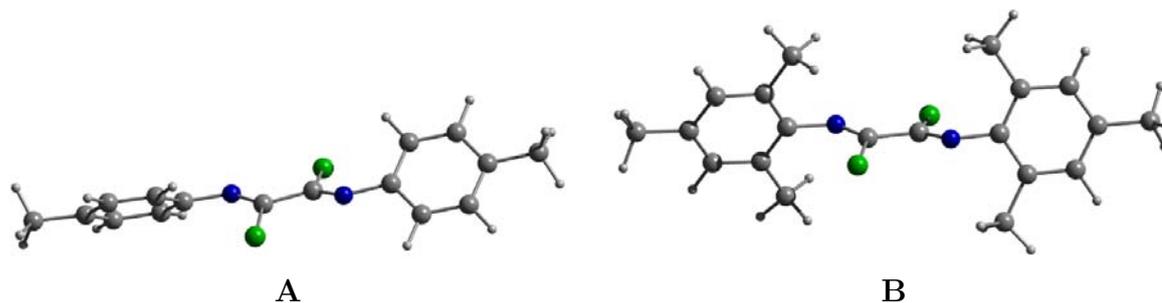


Abbildung 188: Berechnete Struktur von *N,N'*-Bis(*p*-Tolyl)oxalsäurediimidoyldichlorid **61** (**A**) und *N,N'*-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)oxalsäurediimidoyldichlorid **62** (**B**).

Die Struktur **A** mit *para*-substituiertem Phenylring zeigt eine fast planare Anordnung aller Atome. Daher kann ein im Sinne der *Bürgi-Dunitz*-Trajektorie stattfindender nukleophiler Angriff an den Imidoylkohlenstoff als erster Teilschritt in der beobachteten Cycloacylierung ungehindert stattfinden. Bezogen auf das in der Ebene liegende 1,3-Diheterodienfragment der Struktur **B** zeigen die *ortho*-substituierten Phenylringe eine orthogonale Anordnung. Auf Grund des sterischen Anspruchs der *ortho*-Substituenten ist eine Drehung zu einer planaren Molekülgeometrie stark gehindert. Das elektrophile Reaktionszentrum des Diimidoylchlorids ist daher für einen nucleophilen Angriff stark abgeschirmt. Dies begründet die nicht eintretende Reaktion im Fall von *N,N'*-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylchlorid **62** mit dem sterisch anspruchsvollen Nucleophil Benzamidin. Eine Analyse der Molekülgeometrie mit der etwas energiereicheren *s-cis*-Anordnung der 1,3-Diheterodienfragmente führt zu einem identischen Ergebnis. Kleinere Nucleophile sind jedoch durchaus in der Lage mit dem elektrophilen Zentrum des Diimidoylchlorides zu reagieren, wie das Ergebnis der Reaktion in Methanol zeigt (Abb. 185, S. 147).

6.3 Darstellung von 4*H*-Imidazolen auf Basis von Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff

Zunächst wurde die Cycloacylierung von *N,N'*-Bisaryloxalsäurediimidoylchloriden mit Guanidinhydrochlorid **82** untersucht. Unter den bei der Synthese von 4*H*-Imidazol **70** (Abb. 183, S. 147) verwendeten Bedingungen reagierte *N,N'*-Bis(*p*-Tolyl)oxalsäurediimidoylchlorid **61** nicht mit Guanidinhydrochlorid **82** (Abb. 189, S. 150).

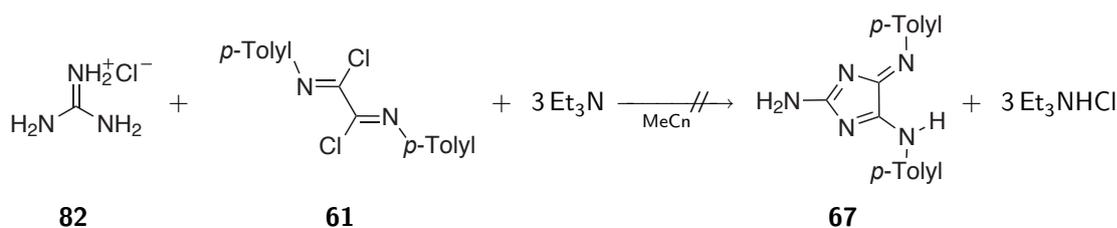


Abbildung 189: Reaktion von Guanidiniumchlorid **82** und Triethylamin mit *N,N'*-Bis-(*p*-tolyl)oxalsäurediimidoylchlorid **61**.

In Anwesenheit eines großen Überschusses an Natriumcarbonat anstelle von Triethylamin setzte sich **61** mit Guanidinhydrochlorid **82** in Acetonitril um. Dabei bildete sich selektiv ein schlecht lösliches Cyclisierungsprodukt **67**, das sich als orangefarbener Feststoff aus der Reaktionslösung abschied und als Gemisch mit Natriumcarbonat und nicht umgesetzten Substraten erhalten wurde. Durch Extraktion des Gemisches mit Tetrahydrofuran wurde das Produkt **67** in einer Ausbeute von 29 % isoliert. Bei der Durchführung der Cyclisierung in Tetrahydrofuran mit der Base Natriumhydrid wurde das Produkt in einer Ausbeute von 55 % erhalten (Abb. 190).

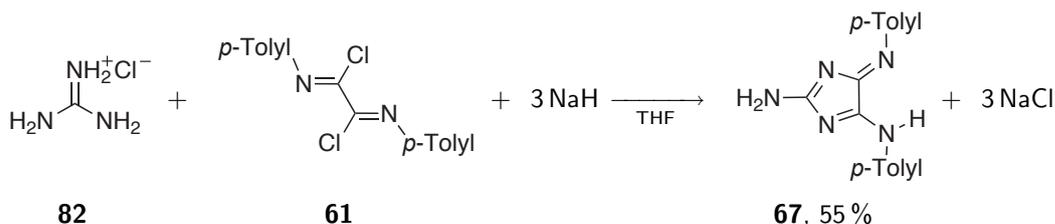


Abbildung 190: Reaktion von Guanidiniumchlorid **82** und Natriumhydrid mit *N,N'*-Bis-(*p*-tolyl)oxalimidoylchlorid **61**.

Die erheblich bessere Ausbeute der Reaktion in Tetrahydrofuran gegenüber Acetonitril kann auf bessere Löseeigenschaften des Reaktionsmedium bezüglich der Substrate zurückgeführt werden. Ein Grund für die geringere Ausbeute bei der Reaktion mit Natriumcarbonat ist sicherlich auch eine Nebenreaktion des hydrolyseempfindlichen *N,N'*-Bis(*p*-Tolyl)oxalsäurediimidoylchlorid **61**. Dieses kann mit dem bei der Reaktion von Natriumcarbonat entstehenden Wasser schlecht lösliches *N,N'*-Bis(*p*-Tolyl)oxalsäurediamid **56** bilden. Das ^1H -Spektrum des erhaltenen Produktes zeigt neben den aromatischen Protonen zwei leicht verbreiterte Signale im Verhältnis 2:1 die eindeutig NH-Protonen zuzuordnen sind. Für die *p*-Tolyl-Reste treten nur einfache Signalsätze in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf, die auf eine hohe Symmetrie des solvatisierten Moleküls hindeuten. Mittels der NMR-Spektroskopie konnte jedoch die absolute Struktur des Produktes

nicht bestimmt werden, da die in Abb. 191 gezeigten, möglichen tautomeren Strukturen des Produktes sehr ähnliche NMR-Spektren besitzen, wie quantenchemischen Rechnungen mit dem Programmpaket GAUSSIAN (B3LYP/6-311G) [156] zeigten.

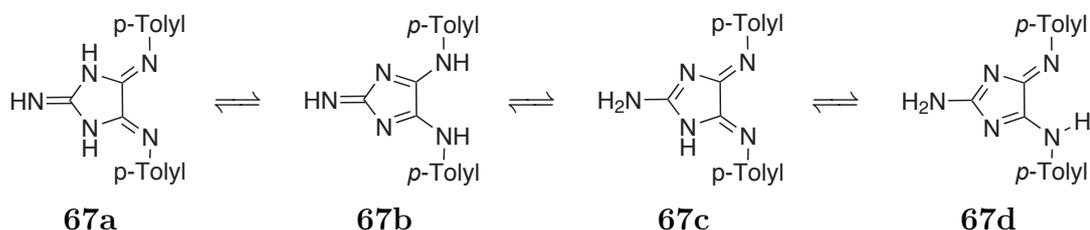


Abbildung 191: Tautomere des Cyclisierungsprodukt **67**.

Für die weitere Charakterisierung der Verbindung **67** wurden die IR-Spektren aller in Abbildung 191 gezeigten Tautomeren durch quantenchemische Methoden mit dem Programmpaket GAUSSIAN [156] berechnet. In Abbildung 192 sind von oben nach unten das gemessene IR-Spektrum des Produktes **67** und die berechneten Spektren der möglichen Tautomere **67d**, **c**, **b**, **a** (Abb. 191) gezeigt.

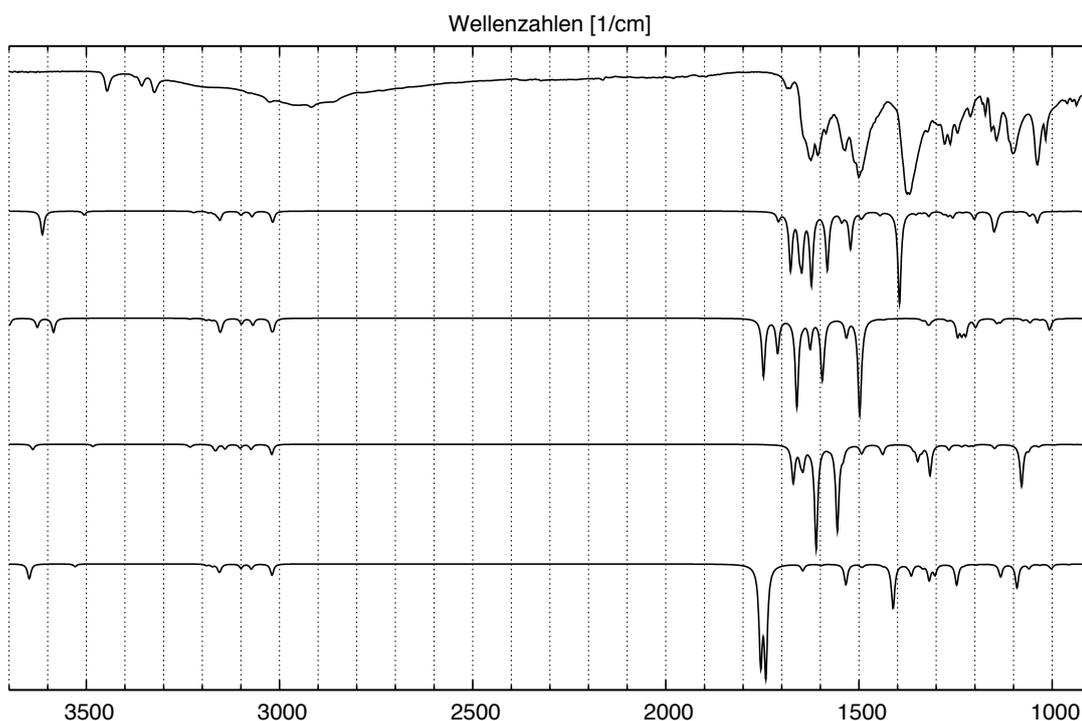


Abbildung 192: Experimentelles IR-Spektrum des Produktes **67** und die berechneten der Tautomere **67d**, **c**, **b**, **a** (oben nach unten) vgl. Abb. 191.

Das IR-Spektrum des Taumers **67d** zeigt eine charakteristische intensive Bande bei

1395 cm^{-1} , welche von einer mit Gerüstschwingungen gekoppelten Pendelschwingungen der Aminwasserstoffe herrührt. Des Weiteren sind vier schwächere Banden im Bereich 1581–1641 cm^{-1} durch Spreizschwingung der Aminwasserstoffe zubeobachten. Im Spektrum des zweiten Tautomers mit einer Amino-Gruppe **67c** tritt die intensive Bande der Pendelschwingung bei 1495 cm^{-1} auf. Das Tautomer **67b** zeigt eine intensive für Imin-Streckschwingungen charakteristische Bande bei 1610 cm^{-1} . Die zweite intensive Bande ist einer Pendelschwingung der exocyclischen Wasserstoffatome zuzuordnen. Im Spektrum der Verbindung **67a** dominieren zwei intensive Imin-Streckschwingungsbanden bei 1741 und 1754 cm^{-1} . Im gemessenen IR-Spektrum des Produktes **67** ist eine intensive Bande bei 1370 cm^{-1} zu beobachten, welche in der Intensität nur bei den Tautomere **67d** und **c** berechnet wurde. Die überlagerten Banden im Bereich 1500–1625 cm^{-1} können in den berechneten Spektrum der Tautomeren **67d** und **c** den etwas energiereicheren Schwingungen bei 1580–1680 cm^{-1} zugeordnet werden. Die beiden 2-Imino-Tautomere (**67a** und **b**) können ausgeschlossen werden, da die charakteristischen Imin-Streckschwingungen im gemessenen Spektrum des Produktes **67** nicht zu beobachten sind.

Zur weiteren Bestätigung der Struktur des Produktes **67** wurden eine Transformation der angenommenen 2-Amino-Struktureinheit untersucht. In Anlehnung an eine Vorschrift von WEBSTER und Mitarbeitern [157] für die Diazotierung von 2-Amino-4,5-dicyanoimidazol wurde das orangefarbene Amin **67** mit Natriumnitrit in wässriger Salzsäure umgesetzt (Abb. 193).

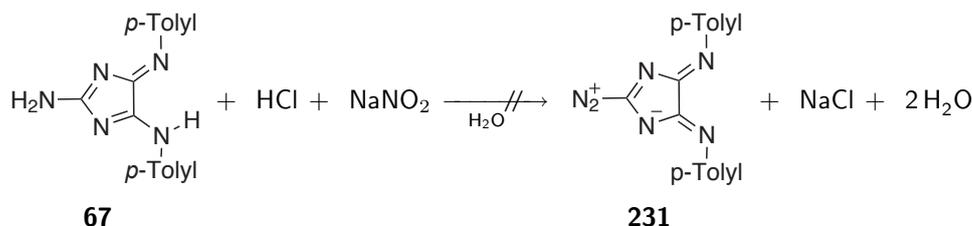


Abbildung 193: Wässrige Diazotierung mit Natriumnitrit.

Es wurde ein blass-gelbes Produkt isoliert, dessen IR-Spektrum keine für Diazoniumsalze typische Absorption im Bereich um 2200 cm^{-1} zeigte. Durch die Behandlung des Produktes mit Triethylamin in Tetrahydrofuran wurde das orange Substrat **67** in quantitativer Ausbeute zurückerhalten. Die Verbindung **67** setzte sich daher nicht Natriumnitrit zum Diazoniumsalz um. In dem salzsauren Reaktionsmedium wurde ein Hydrochlorid des Substrates gebildet. Unter nicht wässrigen Bedingungen führte die Diazotierung des Sub-

strates **67** mit *iso*-Amylnitrit ebenfalls nicht zu dem gewünschten Produkt (Abb. 194). Das in dem Reaktionsmedium (Dichlormethan) schlecht lösliche Substrat **67** wurde nach der Reaktion unverändert reisoliert.

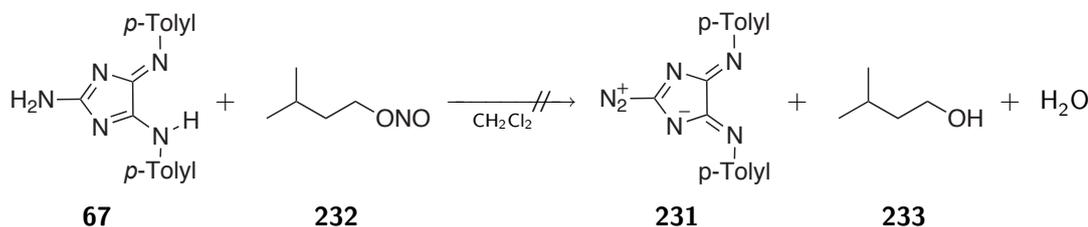


Abbildung 194: Nichtwässrige Diazotierung mit *iso*-Amylnitrit.

Bei der *para*-Toluolsulfonsäure katalysierten Kondensation von **67** mit Benzaldehyd **68** wurde selbst nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen keine Umsetzung des Substrates beobachtet (Abb. 195). Die Verbindung **67** wurde unverändert zurückerhalten.

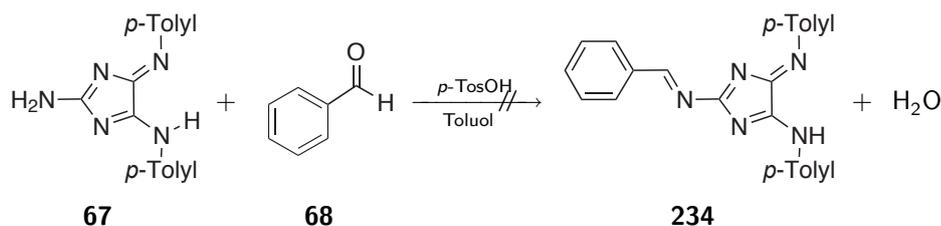


Abbildung 195: Umsetzung von 2-Amino-5-tolylamino-4-tolylimino-4*H*-imidazol **67** mit Benzaldehyd **68**.

Da sich weder das Produkt **67** in das entsprechende Diazoniumsalz **231** überführen ließ, noch das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd **68** erhalten wurde, konnte der mittels IR-Spektroskopie gewonnene Strukturvorschlag nicht bestätigt werden. Schließlich wurden von **67** für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch langsame Kristallisation aus Acetonitril erhalten. Die in Abbildung 196 gezeigte molekulare Einheit der Kristallstruktur von **67** zeigt, dass es sich bei dem Produkt **67** um das 2-Amino-Derivat (Abb. 191, S. 151) mit exocyclisch protoniertem Stickstoffatom handelt. Die Amin-Gruppe am C2-Kohlenstoff zeigt ein *sp*²-hybridisiertes Stickstoffatom mit Aminwasserstoffatomen, welche in einer Ebene mit dem Imidazolring liegen. Die N-C2-Bindungslänge entspricht mit 131.7 pm eher dem Bindungsabstand eines Imins (128 pm) als dem eines Amins (147 pm).

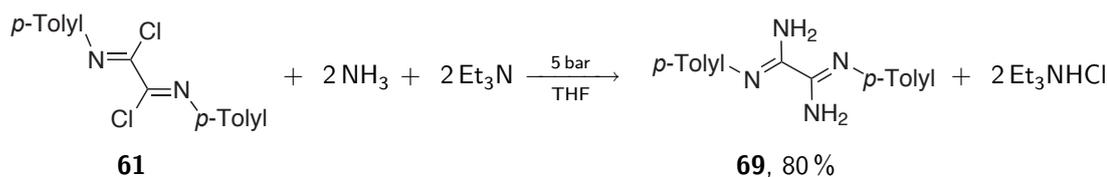


Abbildung 197: Aminolyse von *N,N'*-Bis(*p*-Tolyl)oxalimidoylchlorid **61**.

Die Umsetzung des Bisamidins **69** mit Kohlenstoffdisulfid schlug fehl (Abb. 198). Das Substrat setzt sich in den Lösemitteln Toluol, Tetrahydrofuran und Dimethylsulfoxid sowohl unter Normaldruck als auch in einer druckstabilen Glasampulle nicht um. Das Substrat **69** wurde nach den Versuchen in quantitativer Ausbeute reisoliert.

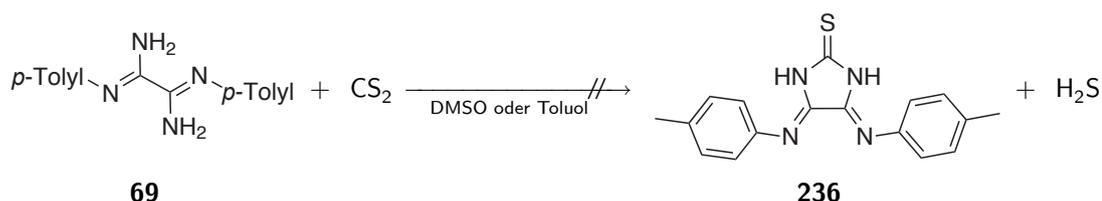


Abbildung 198: Versuche der Cyclisierung von *N,N'*-Bis(*p*-Tolyl)oxalamidin **69** mit Kohlenstoffdisulfid.

6.4 Untersuchungen zur Darstellung von Imidazoliumimidazoliden

Im Folgenden wurde ausgehend von dem zuvor dargestellten Diaryl-substituierten 4*H*-Imidazol **70** ein möglicher Zugang zu Imidazoliumimidazolidzwitterionen untersucht.

Bei der Umsetzung von **70** mit Paraformaldehyd **237** in An- und Abwesenheit einer Lewisäure wurde kein Produkt gebildet (Abb. 199). Das Substrat wurde nach der Aufarbeitung quantitativ reisoliert.

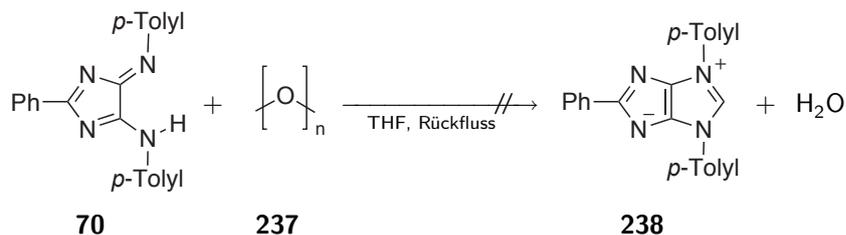


Abbildung 199: Versuch der Cyclisierung von **70** mit Paraformaldehyd **237**.

In einer Formylierung von Anilin **228** mit Ameisensäure wurde *N*-Phenylmethanamid **239** in einer moderaten Ausbeute von 69 % dargestellt (Abb. 200, S. 156)

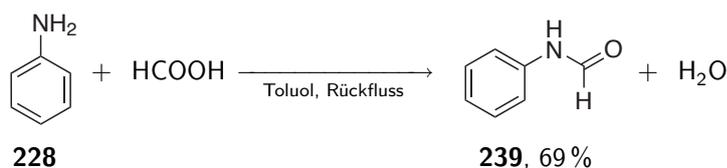


Abbildung 200: Darstellung *N*-Phenylmethanamid **239**.

Durch die Umsetzung von *N*-Phenylmethanamid **239** mit einer Lösung aus Phosgen **240** in Toluol wurde das Isonitril **71** in einer Ausbeute von 40 % erhalten (Abb. 201).

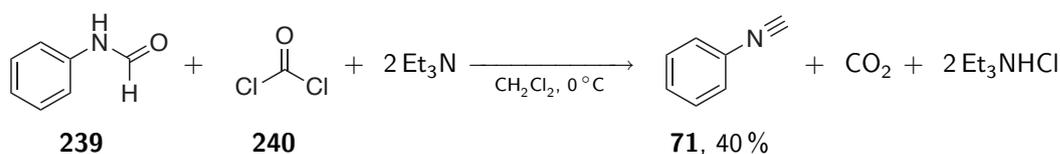


Abbildung 201: Umsetzung von *N*-Phenylmethanamid **239** mit einer Lösung aus Phosgen **240** in Toluol.

Bei der Reaktion von **70** mit Phenylisonitril **71** in den Lösemitteln Toluol bzw. Dichlormethan wurde keine Umsetzung der Substrate beobachtet (Abb. 202).

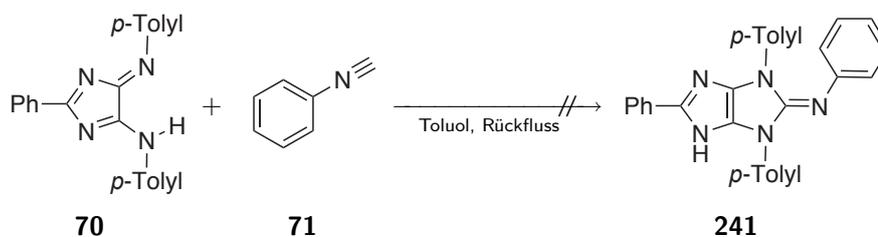


Abbildung 202: Versuch der Cyclisierung von **70** mit Phenylisonitril **71**.

Chlormethylether **83** und 2-Phenyl-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **70** reagierten in Abwesenheit einer Base nicht miteinander. Aus der Reaktion in Anwesenheit der Base Kaliumhydrid wurde der Bicyclus **242** in moderaten Ausbeuten erhalten (Abb. 203, S. 157).

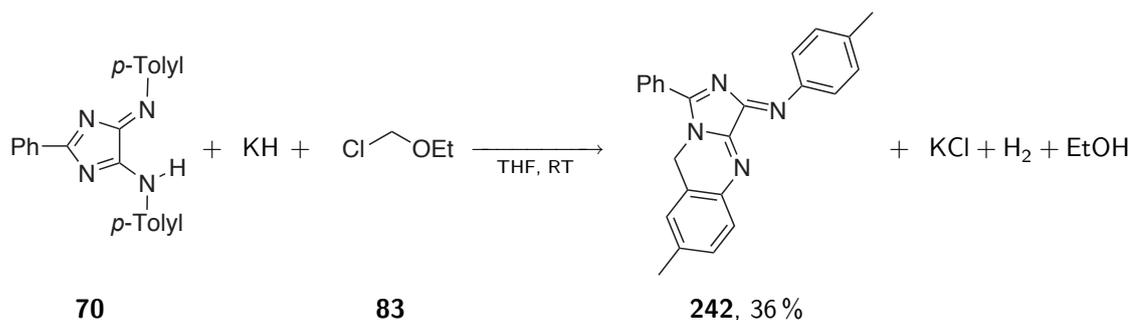


Abbildung 203: Cyclisierung von **70** mit Chlormethylethylether **83** in Anwesenheit von Kaliumhydrid.

Die Umsetzung des *4H*-Imidazol-Derivates **70** führte mit Formaldehyd **243**, dem *iso*-Nitril **71** und Chlormethylethylether **83** nicht zu den gewünschten Imidazoliumimidaoliden. In allen Fällen muss die Nucleophilie der exocyclischen Stickstoffe als limitierender Faktor diskutiert werden. Es ist bekannt, dass das NH-Proton sehr schnellen Austauschprozessen unterliegt und NMR-spektroskopisch nicht detektiert werden kann [138]. Daher kann das *4H*-Imidazol-Derivat **70** als zwitterionische Spezies betrachtet werden, bei dem die Elektronen delokalisiert sind (Abb. 204). Deswegen ist die Elektronendichte an den exocyclischen Stickstoffen und somit die Nucleophilie sehr viel geringer als man für Amine bzw. Imine erwarten würde. Dies wurde durch die Cyclisierung von **70** mit Chlormethylethylether **83** in Anwesenheit einer Base bestätigt (Abb. 203). Erst das Anion des *4H*-Imidazol-Derivats **70** ist in der Lage, als Nucleophil zu reagieren. Die höchste Elektronendichte befindet sich aber nicht bei den exocyclischen sondern bei den endocyclischen Stickstoffatomen (Abb. 204).

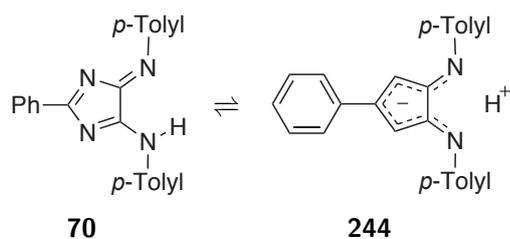


Abbildung 204: Die bei dem schnellen Austausch des NH-Protons von *4H*-Imidazol-Derivat **70** mögliche zwitterionische Spezies.

In Anlehnung an eine literaturbeschriebene Reduktion [139] von 5-Amino-2-phenyl-4-(*p*-tolylimino)-*4H*-imidazol wurde das *4H*-Imidazol-Derivat **70** mit Zink und Salzsäure in Tetrahydrofuran umgesetzt. Abweichend von der Literatur wurde erst nach der Zugabe eines großen Überschusses an Salzsäure eine Reduktion unter Entfärbung des intensiv

rot-violett gefärbten Substrates **70** beobachtet (Abb. 205). NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Reduktion von einer Zersetzung des Substrates begleitet wurde.

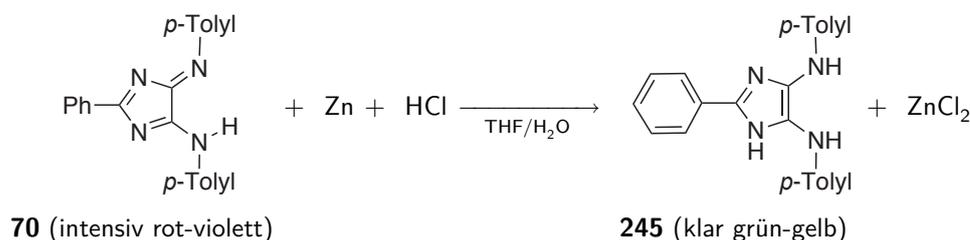


Abbildung 205: Versuche der Reduktion von **70** mit Zink und Salzsäure.

Ausser mit Zink wurde die Reduktion mit Natrium und Magnesium durchgeführt. Mit Natrium zersetzte sich das Produkt zu einer Vielzahl an Abbauprodukten, die nicht näher charakterisiert wurden. Bei der Reduktion mit Magnesium wurde die geringste Menge an Nebenprodukten gebildet. Die reduzierte Verbindung in Form einer klar grünen Tetrahydrofuran-Lösung wurde anschließend mit einer Lösung aus Phosgen **240** in Toluol versetzt. Dabei wurde wieder eine intensive rot-violett gefärbte Lösung erhalten, aus der ausschließlich das Substrat **70** reisoliert wurde.

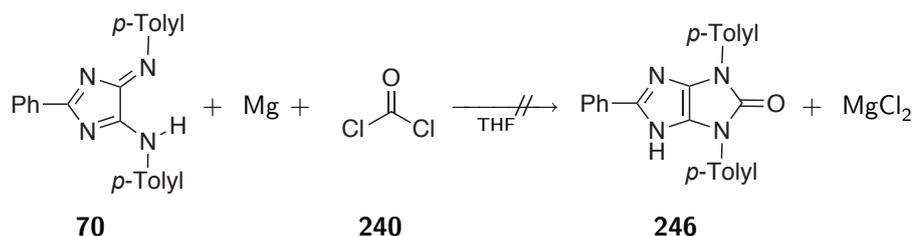


Abbildung 206: Versuche der Reduktion von **70** mit anschließender Cyclisierung mit Phosgen.

Die Reduktion von **70** mit Magnesium in Anwesenheit eines großen Überschusses Phosgen **240** führte nach einer wesentlich längeren Reaktionszeit zu einer klaren grünen Reaktionslösung. Diese verfärbte sich an der Luft sofort zu rot-violett und enthielt ausschließlich das unverändertes Substrat **70**.

Bei der Cyclisierung des reduzierten 4*H*-Imidazolderivats **70** mit Phosgen konnte 1,3-Diphenyl-5-(*p*-Tolyl)-3,4-dihydroimidazo[4,5-*d*]imidazol-2-on **246** nicht isoliert werden. Da die Reduktion in Anwesenheit eines großen Überschusses Phosgen **240** eine wesentlich längere Zeit zur vollständigen Umsetzung benötigte, wird angenommen, dass Phosgen **240** mit der reduzierten Verbindung das gewünschte Produkt **246** bildet, dieses jedoch durch

Eliminierung von Kohlenmonoxid wieder in das 4*H*-Imidazol-Derivat **70** überführt wird (Abb. 207). Daher findet die Reduktion, Cyclisierung und anschließende Eliminierung nur so lange statt wie Phosgen **240** in der Reaktionsmischung vorhanden ist.

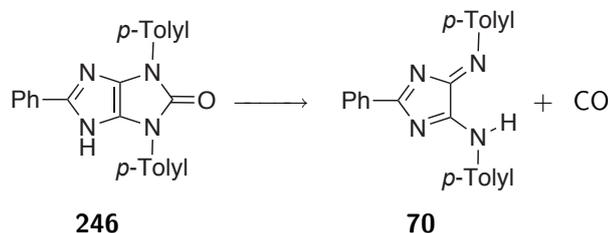


Abbildung 207: Zersetzung von 1,3-Ditolyl-5-phenyl-3,4-dihydroimidazo[4,5-*d*]imidazol-2-on **246** durch Eliminierung von Kohlenmonoxid.

Durch zuvor beschriebene Methoden war ein Zugang zu Imidazoliumimidazolidzwitterionen nicht möglich. Diese hoch gespannten bicyclischen Verbindungen erwiesen sich als sehr instabil. Im Vergleich zu existierenden Imidazoliumcyclopentanidbicyclen kann die Ringöffnung bei Imidazoliumimidazolidzwitterionen durch die σ -Elektronenpaare der zusätzlichen Stickstoffatome des Imidazolidanions begünstigt werden und zur Instabilität dieser bicyclischen Verbindungen beitragen. Desweiteren ist bekannt [158], dass eine Darstellung von kondensierten Bisimidazoliumsalzen ähnliche Schwierigkeiten bereitet.

6.5 Untersuchung von Imidazolidin-2,4,5-trion und 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion

In Anlehnung an die Kondensation von Amidinen mit Bisimidoylchloriden der Oxalsäure wurde die Darstellung von 4,5-Dichloro-2*H*-imidazol untersucht. Diese Verbindung bietet durch eine Kondensation mit einem Bisamin ebenfalls einen Zugang zu Imidazoliumimidazoliden.

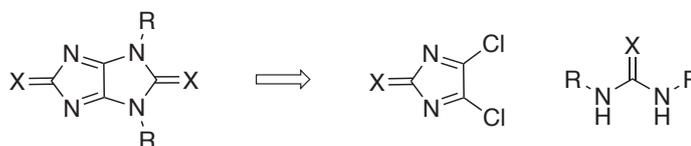


Abbildung 208: Zugang zu Imidazoliumimidazoliden.

Nach einer literaturbekannten Vorschrift wurde Imidazolidin-2,4,5-trion **72** durch eine Kondensation von Harnstoff **247** mit Oxalsäurediethylester **248** hergestellt [159]. Dabei wurde ausgehend von Harnstoff **247** mit Natrium das entsprechende Dinatrium-Salz **249**

nehmen ist, dass die Synthese in ungetrocknetem, nicht destilliertem Methanol im Vergleich zu absolutem Methanol zu identischen Ausbeuten führen soll [159]. Jedoch ist die um ca. 13% niedrigere Ausbeute im Vergleich zum Mehraufwand bei der Verwendung von absolutem Lösemittel akzeptabel. In Anlehnung daran wurde auch bei der Darstellung von 2-Iminoimidazolin-4,5-dion **73** kein absolutes Methanol verwendet. Die Ausbeute wich mit 77% nur gering von der publizierten Ausbeute (85%) ab [160].

Nach der von ODA und Mitarbeiter beschriebenen Methode [161] für die Darstellung von 4,5-Dichloro-2*H*-imidazol-2-on **250** wurde Imidazolidin-2,4,5-trion **72** mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid umgesetzt (Abb. 212). Nach dem Entfernen von Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck wurde eine geringe Menge eines gelben Feststoffes isoliert, dessen ^{13}C -Spektrum keine Signale aufwies.

Mittels ^{31}P -NMR wurde der gelbe Feststoff als nicht umgesetztes Phosphorpentachlorid identifiziert. Das Substrat **72** konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

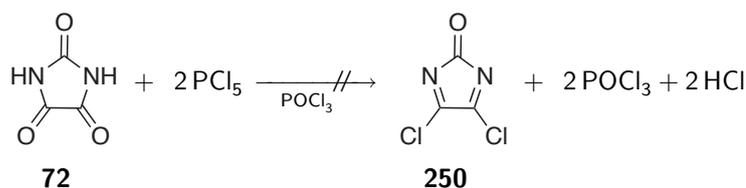


Abbildung 212: Darstellung von 4,5-Dichloro-2*H*-imidazol-2-on **250** [161].

Bei weiteren Untersuchungen der Reaktion wurden gasförmige Produkte in die Kühlfalle einkondensiert und anschließend analysiert. Dabei wurde anhand des ^{13}C -Spektrums Cyanchlorid **251** als einziges Produkt nachgewiesen (Abb. 213).

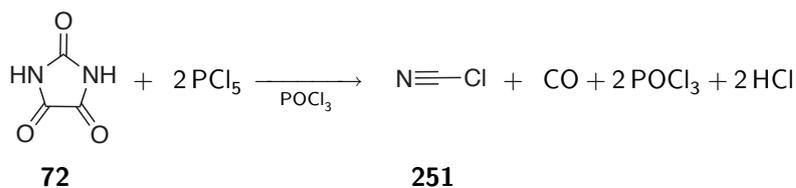


Abbildung 213: Umsetzung von Imidazolidin-2,4,5-trion mit PCl_5 .

Bei der Reaktion von 2-Iminoimidazolin-4,5-dion **73** mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid wurde ein rot-brauner amorpher Feststoff erhalten (Abb. 214, S. 162). Dieser löste sich in keinem der zur Verfügung stehenden Lösemittel (Toluol, Benzol, Methanol, Chloroform, Acetonitril, Dichlormethan). Weitere Untersuchungen des Produktes wurden nicht durchgeführt.

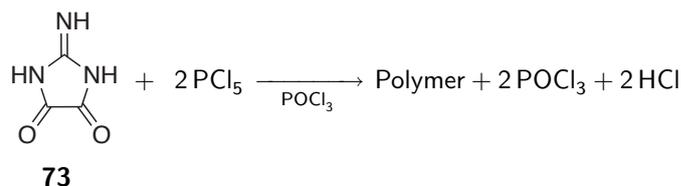


Abbildung 214: Umsetzung von 2-Iminoimidazolidin-4,5-dione mit PCl_5

Die Synthese von 4,5-Dichloro-2*H*-imidazol-2-on **250** wurde nur von ODA et al. [161] beschrieben (Abb. 212, S. 161). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Umsetzung von Imidazolidin-2,4,5-trion **72** mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid zwar zu dem gewünschten Produkt führt, dieses aber nicht wie beschrieben isoliert werden konnte. 4,5-Dichloro-2*H*-imidazol-2-on **250** zersetzte sich durch Eliminierung von Kohlenmonoxid zu Cyanchlorid **251** (Abb. 213, S. 161). 4,5-Dichloro-2*H*-imidazol-2-imin zersetzte sich zwar nicht durch eine Eliminierung von Cyanwasserstoff zu Cyanchlorid **251**. Es konnte allerdings auch nicht isoliert werden, da die nukleophile Imin-Funktion intermolekular mit dem Imidoylchlorid analogen Teil des Moleküls reagierte und ein Polymer bildete (Abb. 214).

Als Alternative zu 4,5-Dichloro-2*H*-imidazol **250** wurde 4,5-Di(trimethylsilyloxy)-2*H*-imidazol gewählt, welches sich ebenso für eine Kondensation mit Bisamidinen eignen sollte. In der Literatur wird von 4,5-Di(trimethylsilyloxy)-2*H*-imidazole nur peripher berichtet. In Anlehnung an diese Informationen wurde Imidazolidin-2,4,5-trion **72** mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan **252** (HMDS) silyliert (Abb. 215). Dabei wurde jedoch nicht das 4,5-disilylierte sondern das 2,4-disilylierte Produkt **74** gebildet.

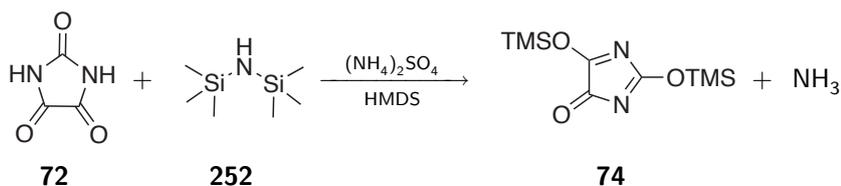


Abbildung 215: Silylierung von Imidazolidin-2,4,5-trion **72** mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan **252**.

2-Iminoimidazolin-4,5-dion **73** konnte mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan **252** nicht silyliert werden (Abb. 216). Das Substrat **73** lag nach der Reaktion unverändert vor.

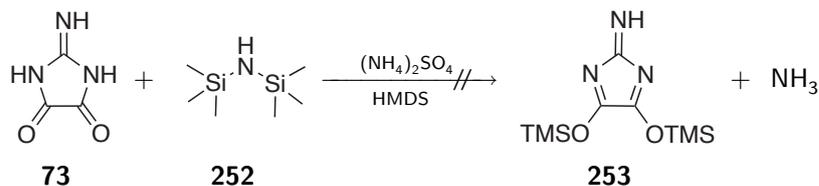


Abbildung 216: Versuchte Silylierung von 2-Iminoimidazolin-4,5-dion **73** mit 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan **252**.

Des Weiteren wurde die Kondensation von 2-Iminoimidazolin-4,5-dion **73** mit Dimethylharnstoff **75** untersucht. Das Substrat **73** setzte sich jedoch weder in Lösung noch lösemittelfrei mit **75** um (Abb. 217).

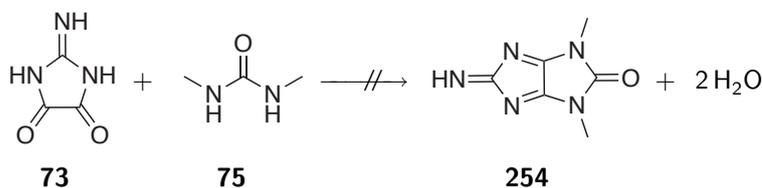


Abbildung 217: Versuch der Kondensation von 2-Iminoimidazolin-4,5-dion **73** mit Dimethylharnstoff **75**.

Teil VI

Ausblick

1 Synthese chiraler Oniumorganotrifluoroboraten

Der bisher kleine Bereich von bekannten Oniumsalzen mit chiralen Anionen kann durch Verwendung weiterer chiraler Naturstoffe mit der vorgestellten Synthese für Oniumorganotrifluoroboratanionen (Teil VI, Abschnitt 2, S. 98) systematisch erweitert werden. Neben weiteren Aminosäuren für aminfunktionalisierte Anionen wären α -Hydroxycarbonsäuren, wie Milchsäure **255** oder Mandelsäure **256** als Substrate für hydroxyfunktionalisierte Anionen nahe liegend. Ausgehend von beispielsweise Äpfelsäure **257** sind sogar chirale dianionische Organotrifluoroboratsalze denkbar (Abb. 218).

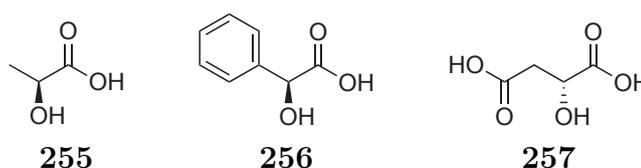


Abbildung 218: α -Hydroxycarbonsäuren als weitere Substrate für die Synthese von chiralen Organotrifluoroboratanionen.

2 NMR-spektroskopische Untersuchungen von Oniumsalzen

Die in dieser Arbeit untersuchten ionischen Flüssigkeiten waren lediglich ausgewählte Beispiel für grundlegende methodische Untersuchungen der Flüssigphasenstruktur von Oniumsalzen. Aufbauend auf den Ergebnissen könnte aus einer systematischen Studie mit einer Serie von Imidazoliumsalzen mit unterschiedlichen Seitenketten ein Strukturmodell für die ganze Klasse von Imidazoliumtetrafluoroboraten entworfen werden.

Oniumsalze weisen eine ausgeprägte Ionenpaarbildung in klassischen Lösungsmitteln auf [39]. Darüber hinaus konnte in dieser Arbeit eine unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Anions im Bezug auf das Kation in diesen Ionenpaaren in Anwesenheit von Wasser beobachtet werden. Durch eine Messreihe von Proben mit unterschiedlichem Wassergehalt wäre eine Untersuchung der Ionenpaarebildung möglich.

Durch H,F-HOESY-Experimente können relative Abstände bzw. Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Kation und Anion erhalten werden. Eine absolute Abstandsbestimmung könnte allerdings mit einem Referenzabstand durchgeführt werden. Zum Beispiel wäre es möglich den Fluor-Protonen-Abstand und den beobachteten NOE eines 4(5)-Fluorimidazoliumkation zu nutzen, um den Abstand des Kations zu einem BF_4^- -Anion

Aufbauend darauf könnte in weiteren Studien der Einfluss des Carbenligands auf die Selektivität derartiger Reaktionen untersucht werden. Beispielsweise kann bei der reduktiven Cyclisierung von Vinyloxiranen und Ketonen mit Samariumdiodid die Regio- und *E/Z*-Selektivität studiert werden (Abb. 221) [162].

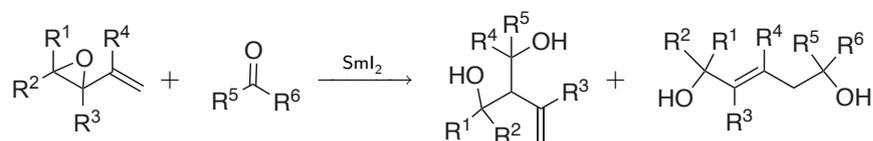


Abbildung 221: Intermolekulare Kupplung von Vinyloxiranen und Ketonen.

Darüber hinaus kann enantiomerenreines 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid **1** analog zur Synthese von racemischem 1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-3-methylimidazoliumiodid durch eine nukleophile Ringöffnung von enantiomerenreinem (*R*)-Styroxid mit Imidazol sehr einfach dargestellt werden [48]. Somit steht auch das Carben **78** (Abb. 219, S. 168) enantiomerenrein zur Verfügung und besitzt Potential als chiraler Ligand in enantioselektiven SmI_2 -vermittelten Reaktionen eingesetzt zu werden.

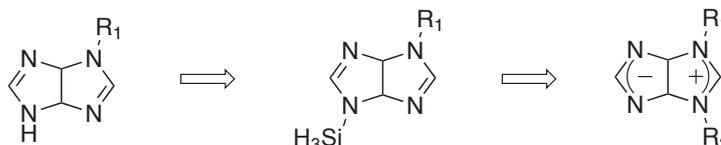


Abbildung 222: Selektive Schützung und Alkylierung von Imidazo[4,5-*d*]imidazole als Zugang zu Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen.

Beispielsweise konnte das chirale Carben **78** anstelle von (*R*)-BINAPO **258** als Ligand bei der enantioselektiven Samariumdiodid-vermittelten reduktiven Kupplung von aromatischen Ketonen mit Acrylsäuremethylesterderivaten untersucht werden (Abb. 223).

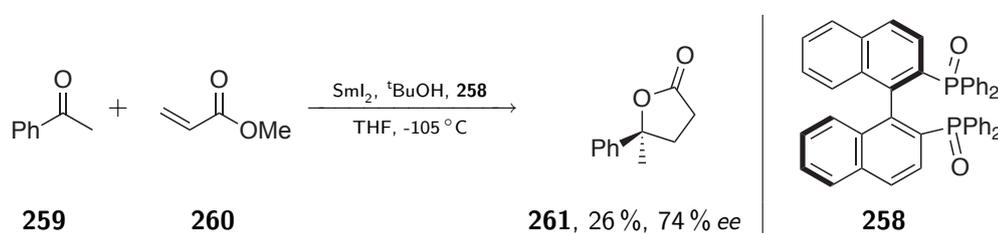


Abbildung 223: Enantioselektive Samariumdiodid-vermittelten reduktiven Kupplung von aromatischen Ketonen mit Acrylsäuremethylesterderivaten.

4 Synthese von Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen

Die Cyclisierung von 2-Phenyl-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol mit Chlormethylethylether führte nicht zu dem gewünschten Imidazoliumimidazolid-Zwitterion. Stattdessen wurde eine Ringschluss unter Beteiligung der endocyclischen Stickstoff beobachtet. Durch Schützung dieser Stickstoffe, beispielsweise mit einer Silylschutzgruppe (Abb. 224), könnte eine Cyclisierung unter Beteiligung der exocyclischen Stickstoffe ermöglicht werden.

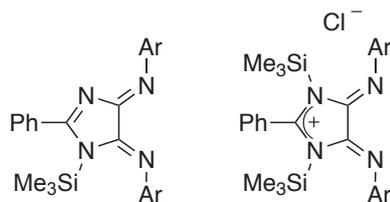


Abbildung 224: Silyliertes 2-Phenyl-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol als Zugang zu Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen.

Ein weiterer vielversprechender Zugang zu Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen sind Imidazo[4,5-*d*]imidazole. Durch eine selektiven Schützung beispielsweise mit einer Silylschutzgruppe und anschließende Alkylierung könnten Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen dargestellt werden (Abb. 225).

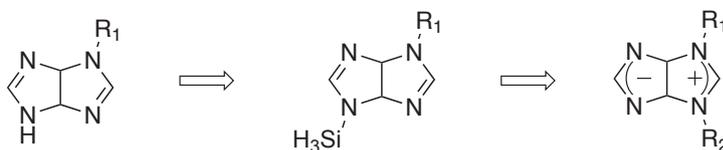


Abbildung 225: Selektive Schützung und Alkylierung von Imidazo[4,5-*d*]imidazole als Zugang zu Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen.

Teil VII

Experimenteller Teil

1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Lösemittel

Alle Lösemittel wurden vor ihrer Verwendung destilliert. Absolutierte Lösemittel wurden durch Erhitzen mit einem geeigneten Trockenmittel unter Inertgasatmosphäre für mindesten 12 Stunden und anschließender Destillation erhalten. Tetrahydrofuran und Diethylether wurde über Natrium unter Zusatz von Benzophenon als Indikator getrocknet; Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril wurden über Calciumhydrid getrocknet.

Inertgasatmosphäre

Für Arbeiten unter Inertgasatmosphäre wurde Argon der Reinheit 4.6 bzw. 4.8 oder Stickstoff der Reinheit 5.0 verwendet. Argon wurde zur Trocknung über Phosphor-pentoxid und Blaugel sowie zur Desoxygenierung über einen BTS-Katalysator der BASF AG geleitet.

Rotationsverdampfer

Sofern nicht anders vermerkt, wurden Lösemittel bei 40 °C Badtemperatur am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Hochdruckreaktionen

Die Experimente bei erhöhtem Druck wurden, soweit nicht anders vermerkt, in einem Hochdruckautoklaven *Micro Reactor 4590* der Firma PARR INSTRUMENTS LTD. durchgeführt. Der Druckbehälter, indem die Reaktionen erfolgten, fasste 100 ml. Es wurde mit einem integrierten Flügelrührer gerührt und mit einem Heizmantel von außen geheizt. Die Temperatur wurde durch einen *Parr Instruments Ltd. Temperaturcontroller 4842* geregelt.

Schmelzpunkte

Alle Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach DR. TOTTOLI der Firma BÜCHI bestimmt. Es wurden ungeeichte Thermometer verwendet und der Schmelzpunkt nicht korrigiert.

Elementaranalysen

Proben wurden nach Umkristallisation oder chromatographischer Reinigung und Trocknen in einem Vakuum von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mbar auf den Masseprozentgehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff (CHN-Analyse) mit einem Gerät des Typs *Vario EL* der ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH untersucht.

Spezifische optische Drehwerte

Die optische Drehwerte von Substanzen wurden bei 20 °C in einer Quarzglasküvette mit 100 mm optischer Weglänge nach Korrektur für den Blindwert des Lösemittels an einem Polarimeter des Typs *Perkin Elmer 343plus* ermittelt. Die Konzentrationen sind g/100 mL angegeben.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Es wurden Fertigfolien POLYGRAM Sil G/UV mit einer Schichtdicke von 0.25 mm Kieselgel und Fluoreszenzindikator der Firma MACHEREY-NAGEL verwendet. Die Detektion erfolgte durch Belichtung mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm).

Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurden Kieselgel der Firma MACHEREY-NAGEL verwendet: MN-Kieselgel 60, 0.040 – 0.063 mm / 230 – 400 mesh ASTM. Die Lösemittelgemische sind in Volumenanteilen angegeben.

Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC-MS)

Gaschromatogramme und Spektren wurden mit einem *Hewlett Packard HP 6890 Series* Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor 5973 und Injektor der HP 6890 Serie aufgenommen. Als Trägergas wurde Helium 5.0 verwendet.

Säulematerial HP-5MS: Crosslinked Silicon Gum Kapillarsäule, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.35 μ m

Soweit nicht anders beschrieben wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

$100\text{ }^{\circ}\text{C}_{5\text{ min}} \xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 280\text{ }^{\circ}\text{C}_{10\text{ min}}$; Injektor: 280 °C

Röntgenkristallstrukturanalyse

Geeignete Kristalle wurden mit einem *Nonius Kappa CCD Vierkreis-Einkristalldiffraktometer* untersucht. Aus den Beugungsdaten wurden mit dem Programmpaket SHELX-97 Strukturlösungen erarbeitet und mit dem Programm SHELXL93 verfeinert. Auswertung und Erstellung der Abbildungen wurden mit dem Programmpaket Platon durchgeführt. Die vollständigen Datensätze sind bei DR. JÖRG NEUDÖRFL (Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, Greinstr 4, 50939 Köln) hinterlegt.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem ATR-Infrarotspektrometer des Typs *Shimadzu IR-Affinity-1* aufgenommen. Es wurden charakteristische Banden des Spektrums aufgelistet. Die Bezeichnung der Banden erfolgte nach ihrer Intensität mit w (*weak*), m (*medium*), s (*strong*) mit der Qualifizierung v (*very*) sowie br (*broad*).

Hochaufgelöste Massenspektrometrie

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

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

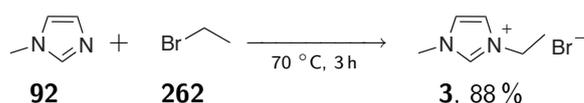
Alle Routine-Kernresonanz-Spektren wurden am *DPX-300* (300.13 MHz Basisfrequenz, Bruker BBI Probenkopf) der Firma BRUKER BIOSPIN GMBH bei 298 K aufgenommen. Alle NMR-Lösemittel wurden von der Euriso-Top GmbH bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Lösemitteln DMSO- d_6 und Dichlormethan- d_2 wurden mit aktiviertem Molsieb 3 Å getrocknet. Die chemischen Verschiebungen für ^1H und ^{13}C sind relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Die Referenzierung der Spektren erfolgte dabei anhand des Lösemittelsignals (Tab. 28, S. 176). Die Zuordnung der Resonanzen zu den einzelnen Positionen der Moleküle wurde anhand von $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -HMQC und $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -HMBC-Spektren durchgeführt. Für nicht eindeutig zuzuordnende Signale sind Alternativen durch / getrennt angegeben die. Die Bezeichnung der Signale erfolgt anhand der sichtbaren Multiplizität im Spektrum mit folgenden Abkürzungen: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), quart (Quartett), m (Multipllett). Die Kopplung J der ^1H -Signale wurden in Hertz (Hz) angegeben.

Tabelle 28: Verwendete NMR-Lösemittel und korrespondierende chemische Verschiebungen.

Lösemittel	$\delta_{1\text{H}}$ / ppm	$\delta_{13\text{C}}$ / ppm
CDCl_3	7.26	77.36
CD_2Cl_2	5.32	54.00
$\text{DMSO-}d_6$	2.49	39.52
$\text{MeOD-}d_4$	3.349	49.86
$\text{THF-}d_8$	1.85	25.62

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 136.8$ (s; C-2), 123.7 (s; C-4/C-5), 122.4 (s; C-4/C-5), 48.5 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''), 31.4 (s; C-2'), 18.9 (s; C-3'), 13.4 (s; C-4').

2.1.2 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid **3** (ARZ570)



1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid **3** wurde analog zur Vorschrift für 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid **2** (Exp. 2.1.1, S. 177) aus 31.4 mL (45.8 g, 420 mmol, 1.05 eq) 1-Bromoethan **262** und 32.0 ml (32.8 g, 400 mmol, 1.00 eq) 1-Methylimidazol **92** dargestellt.

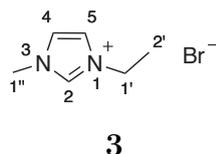
Ausbeute: 67.4 g (353 mmol, 88 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrN}_2$

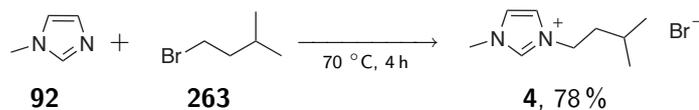
Molare Masse: 191.07 g/mol

FT-IR: (ATR) $\nu = 3065$ (w), 3028 (w), 1572 (m), 1173 (s), 866 (m),
(charakt.) 789 (m), 650 (m), 621 (s)



^1H -NMR: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 9.29$ (s; 1H; H-2), 7.84 (s; 1H; H-4/H-5), 7.74x (s; 1H; H-4/H-5), 4.21 (quart; $^3J_{\text{H,H}} = 7.35$ Hz; 2H; H-1'), 3.86 (s; 3H; H-1''), 1.41 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.35$ Hz; 3H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 136.1$ (s; C-2), 123.5 (s; C-4/C-5), 122.0 (s; C-4/C-5), 44.1 (s; C-1'), 35.8 (s; C-1''), 15.1 (s; C-2').

2.1.3 1-(3-Methylbutyl)-3-methylimidazoliumbromid **4** (ARZYVM003)

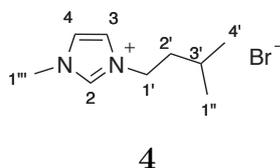
Bei 70 °C wurden 19.9 mL (20.5 g, 250 mmol, 1.00 eq) 1-Methylimidazol **92** innerhalb von zwei Stunden zu 37.8 mL (45.3 g, 300 mmol, 1.20 eq) 3-Methylbutylbromid **263** zutropft. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei 70 °C wurde das Reaktionsgemisch unter intensivem Rühren in 200 mL eisgekühltes Ethylacetat eingetragen, wobei sich ein zähflüssiges, gelbes Öl abschied. Dieses wurde dreimal mit je 100 mL Ethylacetat gewaschen, restliche Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 45.5 g (195 mmol, 78 %)

Habitus: gelbes Öl

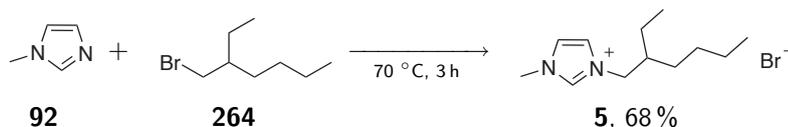
Summenformel: C₉H₁₇N₂Br

Molare Masse: 233.15 g/mol



¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.41 (s; 1H; H-2), 7.89 (s; 1H; H-4/H-5), 7.79 (s; 1H; H-4/H-5), 4.24 (t; ³J_{H,H} = 7.37 Hz; 2H; H-1'), 3.87 (s; 3H; H-1''), 1.71-1.64 (m; 2H; H-2'), 1.55-1.41 (hept; ³J_{H,H} = 6.69 Hz; 1H; H-3'), 0.87 (d; ³J_{H,H} = 6.69 Hz; 6H; H-4', H-1'').

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 136.6 (s; C-2), 123.5 (s; C-4/C-5), 122.2 (s; C-4/C-5), 47.3 (s; C-1'), 38.2 (s; C-2'), 35.8 (s; C-1''), 24.7 (s; C-3'), 22.0 (s; C-4', C-1'').

2.1.4 1-(2-Ethylhexyl)-3-methylimidazoliumbromid **5** (ARZOVL012)

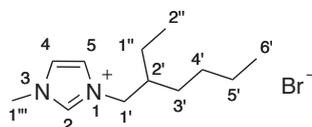
98.4 mL (106 g, 550 mmol, 1.10 eq) 2-Ethylhexylbromid **264** wurden auf 70°C erhitzt und innerhalb einer Stunde tropfenweise mit 39.9 mL (41.1 g, 500 mmol, 1.00 eq) 1-Methylimidazol **92** versetzt. Anschliessend wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunde bei 70°C gerührt. Das erhaltene zweiphasige Gemisch wurde in 300 mL eisgekühltes Ethylacetat eingetragen, wobei kein Feststoff erhalten wurde. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der orange, hochviskose orange Rückstand bei 60°C im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 94.1 g (342 mmol, 68 %)

Habitus: oranges Öl

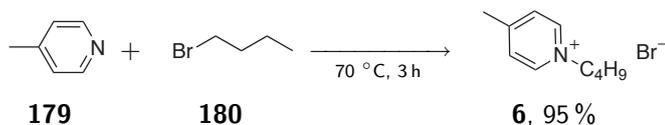
Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Br}$

Molare Masse: 275.23 g/mol



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 9.39$ (s; H-2), 7.86-7.85 (m; 1H; H-4/H-5), 7.81-7.80 (m; 1H; H-4/H-5), 4.11 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.24$ Hz; 2H; H-1'), 3.89 (s; 3H; H-1'''), 1.88-1.80 (m; 1H; H-2'), 1.25-1.16 (m; 8H; H-3',H-4',H-5',H-1''), 0.84-0.80 (m; 6H; H-6',H-2'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 136.8$ (s; C-2), 123.5 (s; C-4/C-5), 123.1 (s; C-4/C-5), 51.9 (s; C-1'), 38.9 (s; C-2'), 35.8 (s; C-1'''), 29.1 (s; C-3'/C-4'/C-5'/C-1''), 27.6 (s; C-3'/C-4'/C-5'/C-1''), 22.5 (s; C-3'/C-4'/C-5'/C-1''), 22.2 (s; C-3'/C-4'/C-5'/C-1''), 13.8 (s; C-6'/C-2''), 10.0 (s; C-6'/C-2'').

2.1.5 *N*-Butyl-4-methylpyridiniumbromid **6** (ARZ242)

63.0 mL (80.0 g, 584 mmol, 1.00 eq) 1-Brombutan **180** wurden auf 75 °C erhitzt. Innerhalb einer Stunde wurden 54.0 mL (51.3 g, 551 mmol, 1.06 eq) 4-Methylpyridin **179** zugepft. Die erhaltene rotfarbene Lösung wurde zwei Stunden bei 75 °C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 100 mL Ethylacetat versetzt. Die erhaltene rosafarbene Suspension wurde eine halbe Stunde zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension dekantiert. Der Rückstand wurde dreimal mit je 50 mL Ethylacetat gewaschen und restliche Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der farblose, kristalline Produkt **6** wurde im Feinvakuum getrocknet.

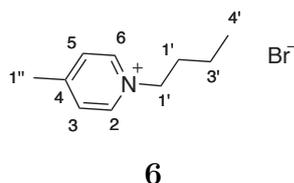
Ausbeute: 120 g (521 mmol, 95 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BrN}$

Molare Masse: 230.14 g/mol

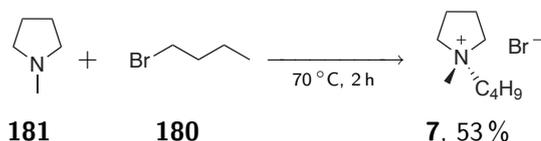
FT-IR: (ATR) $\nu = 2986$ (m), 2947 (w), 2930 (w), 1638 (s), 1477 (w),
(charakt.) 1456 (w), 1437 (w), 1169 (m), 862 (m).



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 8.99$ (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.48$ Hz; 2H; H-2,H-6), 8.00 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.48$ Hz; 2H; H-3,H-5), 4.57 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.38$ Hz; 2H; H-1'), 2.61 (s; 3H; H-1''), 1.92-1.82 (m; 2H; H-2'), 1.42-1.21 (m; 2H; H-3'), 0.90 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.21$ Hz; 2H; H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 158.7$ (s; C-4), 143.7 (s; C-2,C-6), 128.3 (s; C-3,C-5), 59.6 (s; C-1'), 32.5 (s; C-2'), 21.3 (s; C-1''), 18.7 (s; C-3'), 13.3 (s; C-4').

2.1.6 *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumbromid **7** (ARZ419)



Zu 21.6 mL (27.4 g, 200 mmol, 1.06 eq) 1-Brombutan **180** wurden bei 50 °C 19.6 mL (16 g, 189 mmol, 1.00 eq) *N*-Methylpyrrolidin **181** zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde eine Stunde bei 50 °C gerührt. Die verfestigte Reaktionsmischung wurde mit 50 mL Ethylacetat versetzt und mechanisch zerkleinert. Der erhaltene, farblose Feststoff wurde abgesaugt und zweimal mit je 25 ml Ethylacetat gewaschen. Restliche Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

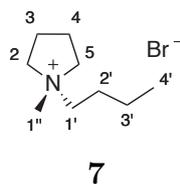
Ausbeute: 22.4 g (101 mmol, 53 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{BrN}$

Molare Masse: 222.17 g/mol

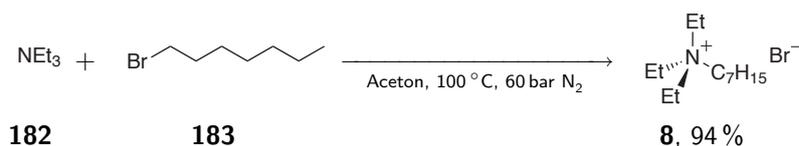
FT-IR: (ATR) $\nu = 2963$ (s), 2938 (m), 2361 (m), 1458 (s), 1005 (m),
(charakt.) 928 (m), 910 (m).



^1H -NMR: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 3.54$ -3.42 (m; 4H; H-2,H5), 3.26-3.30 (m; 2H; H-1'), 2.99 (s; 3H; H-1''), 2.13-2.03 (m; 4H; H-3,H-4), 1.73-1.62 (m; 2H; H-2'), 1.37-1.1.25 (m; 2H; H-3'), 0.93 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.36$ Hz; 3H; H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 63.3$ (s; C-2,C-5), 62.7 (s; C-1'), 47.5 (s; C-1''), 24.9 (s; C-2'), 21.0 (s; C-3,C-4), 19.3 (s; C-3'), 13.6 (s; C-4').

2.1.7 Heptyltriethylammoniumbromid **8** (ARZ143)



In einem Autoklaven wurden 15.7 mL (17.9 g, 100 mmol, 1.00 eq) 1-Bromheptan **183** und 14.1 mL (10.1 g, 100 mmol, 1.00 eq) Triethylamin **182** in 350 mL trockenem Aceton vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 18 Stunden bei 100 °C und 60 bar Argonatmosphäre gerührt. Die erhaltene rote Reaktionsmischung wurde in 200 mL Diethylether eingetragen, wobei sich ein farbloser Feststoff **8** abschied. Dieser wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

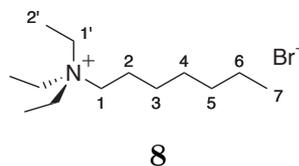
Ausbeute: 26.3 g (93.9 mmol, 94 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BrN}$

Molare Masse: 280.29 g/mol

FT-IR: (ATR) $\nu = 2924$ (s), 2857 (m), 2361 (m), 2332 (w), 1477 (s),
(charakt.) 1456 (s), 1402 (m), 1165 (w), 1030 (w), 800 (m).

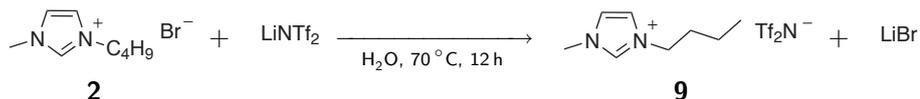


^1H -NMR: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 3.25$ (q; $^3J_{\text{H,H}} = 7.14$ Hz; 6H; H-1'), 3.16-3.10 (m; 2H; H-1), 1.61-1.50 (m; 2H; H-2), 1.29-1.23 (m; 8H; H-3,H-4,H-5,H-6), 1.15 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.14$ Hz; 9H; H-2'), 0.87 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 6.86$ Hz; 3H; H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 56.0$ (s; C-1), 52.0 (s; C-1'), 31.0 (s; C-2), 28.1 (s; C-3), 25.7 (s; C-4), 21.9 (s; C-5), 20.9 (s; C-6), 13.8 (s; C-7), 7.3 (s; C-2').

2.2 Derivatisierung von unfunktionalisierten Oniumbromiden

2.2.1 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **9** (ARZ145)

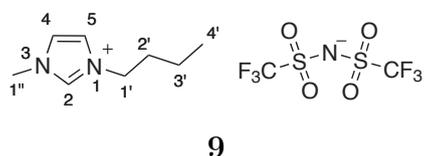


209 g (954 mmol, 1.00 eq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid **2** wurden in 300 mL Wasser gelöst und auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurde innerhalb von zwei Stunden eine Lösung aus 276 g (960 mmol, 1.01 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid in 300 mL Wasser zugetropft und 10 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 300 mL Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser von Halogeniden befreit. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 320 g (763 mmol, 80 %)
 Habitus: farblose viskose Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2\text{F}_6$
 Molare Masse: 419.37 g/mol

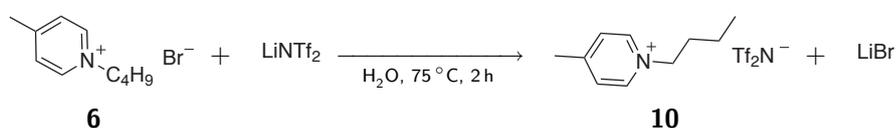
FT-IR: (ATR) $\nu = 3157$ (w), 3121 (w), 2967 (w), 1348 (m), 1329 (m),
 (charakt.) 1179 (s), 1132 (s), 1051 (s), 739 (w), 600 (s), 569 (s).



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 9.10$ (s; 1H; H-2), 7.76-7.75 (m; 1H; H-4/H-5), 7.69-7.68 (m; 1H; H-4/H-5), 4.18 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.26$ Hz; 2H; H-1'), 3.84 (s; 3H; H-1''), 1.81-1.72 (m; 2H; H-2'), 1.33-1.20 (m; 2H; H-3'), 0.90 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.29$ Hz; 3H; H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 137.0$ (s; C-2), 126.3 (s; C-4/C-5), 124.1 (s; C-4/C-5), 119.9 (quart; $^1J_{\text{C,F}} = 322$ Hz; CF_3), 49.0 (s; C-1'), 36.2 (s; C-1''), 31.8 (s; C-2'), 19.2 (s; C-3'), 13.6 (s; C-4').

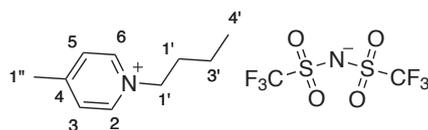
2.2.2 *N*-Butyl-4-methylpyridiniumbis(trifluormethansulfon)amid **10** (ARZ243)



126 g (548 mmol, 1.00 eq) *N*-Butyl-4-methylpyridiniumbromid **6** wurde in 200 mL Wasser gelöst, mit einer Lösung aus 162 g (564 mmol, 1.03 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid in 400 mL Wasser versetzt und zwei Stunden bei 75°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das zweiphasige Reaktionsgemisch mit 400 mL Ethylacetat versetzt. Die organische Phase wurde mit Wasser von Halogeniden befreit und unter vermindertem Druck eingengt. Der rosafarbene Rückstand wurde in 200 mL Dichlormethan aufgenommen, mit 10 g Aktivkohle (Pulver) versetzt, eine Stunde zum Rückfluss erhitzt und filtriert. Das Filtrat wurde über Aluminiumoxid filtriert und dieses mit 200 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden unter vermindertem Druck eingengt und der farblose Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 174 g (403 mmol, 74 %)
 Habitus: farbloser viskose Flüssigkeit

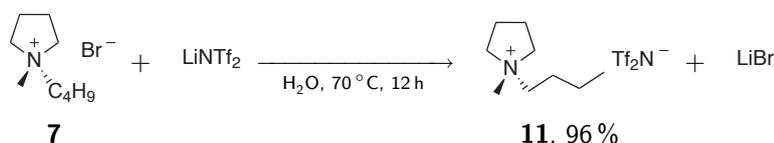
Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$
 Molare Masse: 430.39 g/mol

**10**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 8.92$ (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.37$ Hz; 2H; H-2,H-6), 7.97 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.37$ Hz; 2H; H-3,H-5), 4.52 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.18$ Hz; 2H; H-1'), 2.61 (s; 3H; H-1''), 1.92-1.82 (m; 2H; H-2'), 1.34-1.22 (m; 2H; H-3'), 0.91 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.28$ Hz; 2H; H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 159.0$ (s; C-4), 143.7 (s; C-2,C-6), 128.4 (s; C-3,C-5), 119.5 (quart; $^1J_{\text{C,F}} = 323$ Hz; CF_3), 59.8 (s; C-1'), 32.6 (s; C-2'), 21.3 (s; C-1''), 18.7 (s; C-3'), 13.2 (s; C-4').

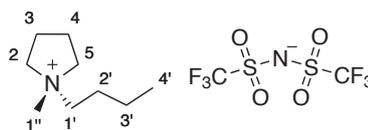
2.2.3 *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumbis(trifluoromethansulfon)amid **11** (ARZ429)



N-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumbis(trifluoromethansulfon)amid **11** wurde analog zur Vorschrift für 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethansulfon)amid **9** aus einer Lösung von 22.2 g (100 mmol, 1.00 eq) *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumbromid **7** in 50 mL Wasser und 28.7 g (100 mmol, 1.00 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid in 100 mL Wasser dargestellt.

Ausbeute: 44.42 g (985.7 mmol, 96 %)
 Habitus: farblose viskose Flüssigkeit Feststoff

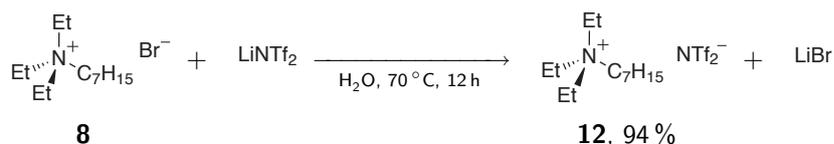
Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_6\text{S}_2$
 Molare Masse: 422.41 g/mol

**11**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 3.51\text{-}3.36$ (m; 4H; H-2,H5), 3.32-3.26 (m; 2H; H-1'), 2.97 (s; 3H; H-1''), 2.14-2.05 (m; 4H; H-3,H-4), 1.73-1.63 (m; 2H; H-2'), 1.37-1.1.25 (m; 2H; H-3'), 0.93 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.36$ Hz; 3H; H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 119.6$ (quart; $^1J_{\text{C,F}} = 324$ Hz; CF_3), 63.5 (s; C-2,C-5), 63.0 (s; C-1'), 47.5 (s; C-1''), 24.9 (s; C-2'), 21.1 (s; C-3,C-4), 19.3 (s; C-3'), 13.3 (s; C-4').

2.2.4 Heptyltriethylammoniumbis(trifluoromethansulfon)amid **12** (ARZ230)



Heptyltriethylammoniumbis(trifluoromethansulfon)amid **12** wurde analog zur Vorschrift für 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethansulfon)amid **9** (Exp. 2.2.1, S. 184) aus einer Lösung von 50.0 g (178 mmol, 1.00 eq) Heptyltriethylammoniumbromid **8** in 100 mL dest. Wasser und 51.7 g (180 mmol, 1.01 eq) Lithiumbis(trifluormethansulfon)amid in 100 mL Wasser dargestellt.

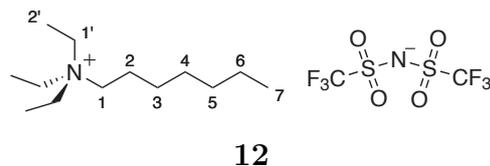
Ausbeute: 80.7 g (168 mmol, 94 %)

Habitus: farblose viskose Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{F}_6$

Molare Masse: 480.53 g/mol

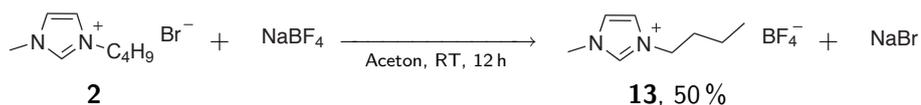
FT-IR: (ATR) $\nu = 2959$ (w), 2934 (w), 1348 (m), 1331 (m), 1177 (bs),
(charakt.) 1134 (m), 1053 (s), 789 (w), 739 (w), 615 (m)



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 3.22$ (q; $^3J_{\text{H,H}} = 7.20$ Hz; 6H; H-1'), 3.12-3.07 (m; 2H; H-1), 1.62-1.52 (m; 2H; H-2), 1.35-1.25 (m; 8H; H-3,H-4,H-5,H-6), 1.16 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.15$ Hz; 9H; H-2'), 0.87 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 6.73$ Hz; 3H; H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 119.5$ (quart; $^1J_{\text{C,F}} = 322$ Hz; CF_3), 56.0 (s; C-1), 51.9 (s; C-1'), 31.0 (s; C-2), 28.1 (s; C-3), 25.7 (s; C-4), 22.0 (s; C-5), 20.9 (s; C-6), 13.8 (s; C-7), 7.1 (s; C-2').

2.2.5 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **13** (ARZ185)



12.3 g (56.1 mmol, 1.00 eq) 1-Butyl-3-Methylimidazoliumbromid **2** wurden in 150 mL Aceton gelöst und mit 6.20 g (56.5 mmol, 1.01 eq) Natriumtetrafluoroborat versetzt. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert. Das gelbliche Filtrat wurde unter vermindertem eingengt. Der Rückstand wurde in 50 mL Dichlormethan aufgenommen, mit 5 g Aktivkohle (Granulat) versetzt, 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde unter verminderten Druck eingengt und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

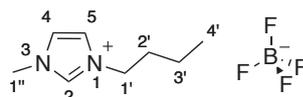
Ausbeute: 6.30 g (27.87 mmol, 50%)

Habitus: farblose viskose Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{F}_6\text{P}$

Molare Masse: 284.18 g/mol

FT-IR: (ATR) $\nu = 3161$ (w), 3121 (w), 2940 (w), 2361 (w), 1574 (w),
(charakt.) 1034 (bs), 849 (bw), 754 (bw), 623 (m)

**13**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 9.04 (s; 1H; H-2), 7.74-7.72 (m; 1H; H-4/H-5), 7.67-7.66 (m; 1H; H-4/H-5), 4.16 (t; $^3J_{\text{H,H}}=7.12$ Hz; 2H; H-1'), 3.85 (s; 3H; H-1''), 1.82-1.72 (m; 2H; H-2'), 1.32-1.20 (m; 2H; H-3'), 0.89 (t; $^3J_{\text{H,H}}=7.53$ Hz; 3H; H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 136.7 (s; C-2), 124.0 (s; C-4/C-5), 122.7 (s; C-4/C-5), 49.0 (s; C-1'), 36.1 (s; C-1''), 31.8 (s; C-2'), 19.2 (s; C-3'), 13.7 (s; C-4').

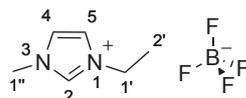
2.2.6 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **14** (ARZ571)



1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **14** wurde analog zur Vorschrift für 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat **13** (Exp. 2.2.5, S. 188) aus 6.59 g (60.0 mmol, 1.02 eq) Natriumtetrafluoroborat und 11.2 g (58.6 mmol, 1.00 eq) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid **3** dargestellt.

Ausbeute: 6.68 g (33.7 mmol, 58 %)
 Habitus: farblose viskose Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{F}_4\text{B}$
 Molare Masse: 197.97 g/mol



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 9.29$ (s; 1H; H-2), 7.84 (s; 1H; H-4/H-5), 7.74x (s; 1H; H-4/H-5), 4.21 (quart; $^3J_{\text{H,H}} = 7.35$ Hz; 2H; H-1'), 3.86 (s; 3H; H-1''), 1.41 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.35$ Hz; 3H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 136.1$ (s; C-2), 123.5 (s; C-4/C-5), 122.0 (s; C-4/C-5), 44.1 (s; C-1'), 35.8 (s; C-1''), 15.1 (s; C-2').

2.2.7 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat **15** (ARZ484)



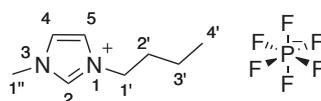
1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat **15** wurde analog zur Vorschrift für das Tetrafluoroboratsalz **13** (Exp. 2.2.5, S. 188) aus 11.0 g (50.0 mmol, 1.00 eq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid **2** und 8.40 g (50.0 mmol, 1.00 eq) Natriumhexafluorophosphat dargestellt.

Ausbeute: 8.37 g (29.5 mmol, 59%)

Habitus: farblose viskose Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{F}_6\text{P}$

Molare Masse: 284.18 g/mol



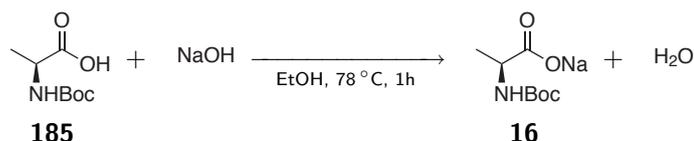
15

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 9.02$ (s; 1H; H-2), 7.72-7.71 (m; 1H; H-4/H-5), 7.66-7.64 (m; 1H; H-4/H-5), 4.16 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.29$ Hz; 2H; H-1'), 3.85 (s; 3H; H-1''), 1.82-1.72 (m; 2H; H-2'), 1.32-1.20 (m; 2H; H-3'), 0.89 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.42$ Hz; 3H; H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 144.9$ (s; C-2), 123.6 (s; C-4/C-5), 122.2 (s; C-4/C-5), 48.8 (s; C-1'), 35.9 (s; C-1''), 31.5 (s; C-2'), 19.0 (s; C-3'), 13.2 (s; C-4').

2.3 Synthese von funktionalisierten Oniumorganotrifluoroboraten

2.3.1 Natrium-(S)-2-(tert.-butoxycarbonylamino)propanoat **16** (ARZ347)



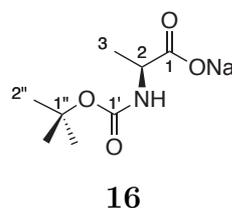
12.0 g (63.4 mmol, 1.00 eq) *N*-(*tert.*-Butoxycarbonyl)-(*L*)-alanin **185** wurde in 100 mL Ethanol gelöst und mit einer Lösung aus 2.55 g (63.8 mmol, 1.01 eq) Natriumhydroxid in 4 mL Wasser und 20 mL Ethanol versetzt. Die klare Lösung wurde eine Stunde zum Rückfluss erhitzt und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus eine Gemisch aus Diethylether und Methanol (10:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 10.6 g (50.3 mmol, 79 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NNaO}_4$

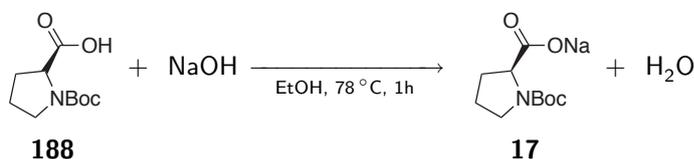
Molare Masse: 211.19 g/mol



^1H -NMR: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 6.05$ (s; $^3J_{\text{H,H}} = 5.55$ Hz; 1H; N-H), 3.47-3.56 (m; 1H; H-2), 1.36 (s; 9H; H-2''), 1.15 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.85$ Hz; 3H; H-3),

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 175.7$ (s; C-1), 155.1 (s; C-1'), 77.8 (s; C-1''), 51.6 (s; C-2), 28.9 (s; C-2'''), 20.3 (s; C-3).

2.3.2 Natrium-(*S*)-1-(*tert.*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxylat **17** (ARZ349)



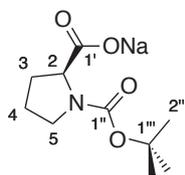
Natrium-(*S*)-1-(*tert.*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxylat **17** wurde analog zur Vorschrift für Natrium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)propanoat **16** (Exp. 2.3.1, S. 191) aus 1.65 g (41.2 mmol, 1.03 eq) Natriumhydroxid und 18.6 g (40.0 mmol, 1.00 eq) *N*-(*tert.*-Butoxycarbonyl)-(*L*)-prolin **188** und dargestellt.

Ausbeute: 9.21 g (38.8 mmol, 97%)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NNaO}_4$

Molare Masse: 237.23 g/mol

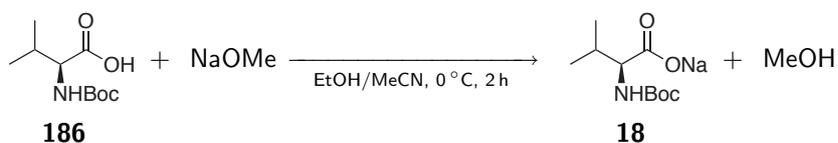


17

^1H -NMR: (300 MHz, $\text{MeOD-}d_4$) $\delta = 4.12$ -4.04 (m; 1H; H-2), 3.56-3.48 (m; 1H; H-5), 3.41-3.35 (m; 1H; H-5), 2.24-2.12 (m; 1H; H-3), 2.00-1.87 (m; 2H; H-3/H-4), 1.85-1.72 (m; 1H; H-4), 1.44 (s; 9H; H-2''').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{MeOD-}d_4$) $\delta = 179.5$ (s; C-1'), 155.2 (s; C-1''), 79.2 (s; C-1'''), 61.8 (s; C-2), 46.2 (s; C-5), 31.1 (s; C-3), 27.4 (s; C-2'''), 23.4 (s; C-4).

2.3.3 Natrium-(S)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoat 18 (ARZ476)



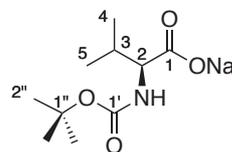
10.9 g (50.0 mmol, 1.00 eq) *N*-(*tert.*-Butoxycarbonyl)-(*L*)-valin **186** wurden in 100 mL trockenem Acetonitril gelöst, auf 0 °C gekühlt und portionsweise mit 3.24 g (60.0 mmol, 1.20 eq) Natriummethanolat versetzt und eine Stunde bei 0 °C gerührt. Das verfestigte Gemisch wurde mit 100 ml Ethanol versetzt, eine Stunde bei 0 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und filtriert. Die Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 11.2 g (46.9 mmol, 94 %)

Habitus: farbloser Feststoff

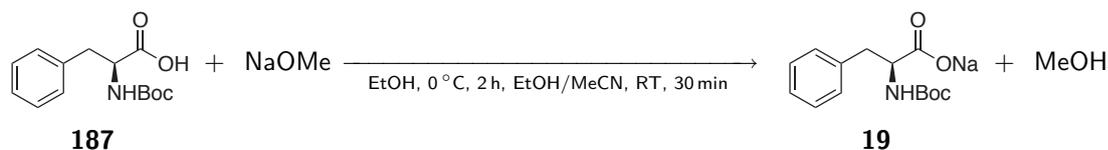
Summenformel: C₁₀H₁₈NNaO₄

Molare Masse: 239.24 g/mol



¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 5.88 (s; ³J_{H,H} = 7.25 Hz; 1H; N-H), 3.51-3.55 (m; 1H; H-2), 1.93-2.08 (m; 1H; H-3), 1.36 (s; 9H; H-2''), 0.80 (s; ³J_{H,H} = 6.99 Hz; 3H; H-4/H-5), 0.75 (s; ³J_{H,H} = 6.99 Hz; 3H; H-4/H-5).

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 174.8 (s; C-1), 155.7 (s; C-1'), 77.6 (s; C-1''), 60.8 (s; C-2), 31.6 (s; C-3), 28.7 (s; C-2''), 20.1 (s; C-4/C-5), 18.4 (s; C-4/C-5).

2.3.4 Natrium-(S)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoat **19** (ARZ411)

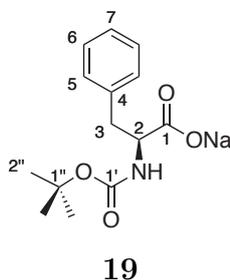
13.3 g (50.0 mmol, 1.00 eq) *N*-(*tert.*-Butoxycarbonyl)-(*L*)-phenylalanin **187** wurden in 90 mL trockenem Acetonitril gelöst, auf 0 °C gekühlt und portionsweise mit 3.24 g (60.0 mmol, 1.20 eq) Natriummethanolat versetzt und zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Das verfestigte Gemisch wurde mit 100 ml Acetonitril und 50 mL Ethanol versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt, 30 Minuten gerührt und filtriert. Die Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.5 g (47.1 mmol, 94 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: C₁₄H₁₈NNaO₄

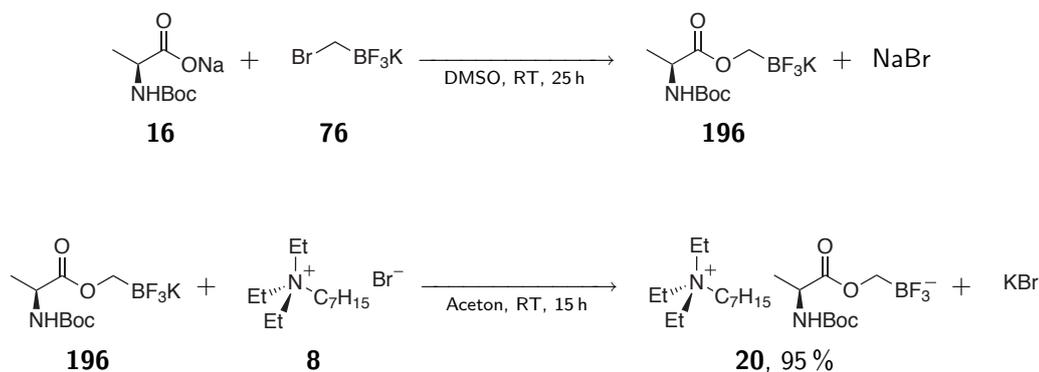
Molare Masse: 287.29 g/mol



¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.20-7.08 (m; 5H; H-5,H-6,H-7), 5.85 (s; ³*J*_{H,H} = 6.44 Hz; 1H; N-H), 3.79-3.75 (m; 1H; H-2), 3.09-2.89 (m; 2H; H-3), 1.33 (s; 9H; H-2'').

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 174.0 (s; C-1), 154.9 (s; C-1'), 139.9 (s; C-4), 130.3 (s; C-5/C-6), 128.2 (s; C-5/C-6), 126.1 (s; C-7), 77.5 (s; C-2''), 56.8 (s; C-2), 38.0 (s; C-3), 28.8 (s; C-2'').

2.3.5 Triethylheptylammonium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)propanoyloxy-methyltrifluoroborat **20** (ARZ362)



1.01 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Kaliumbromomethyltrifluoroborat **76** und 1.06 g (5.02 mmol, 1.00 eq) Natrium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)propanoat **16** wurden in 50 ml Dimethylsulfoxid gelöst und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck bei 60-80 °C abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 1.43 g (5.10 mmol, 1.02 eq) Heptyltriethylammoniumbromid **8** in 50 mL trockenem Aceton gelöst und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension über CELITE filtriert und der Rückstand mit 10 mL Aceton gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden unter vermindertem Druck eingeeengt, der Rückstand in 100 mL Ethylactat gelöst und fünfmal mit 10 mL Wasser gewaschen. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.24 g (4.76 mmol, 95 %)

Habitus: klare hellgelbe Flüssigkeit

Summenformel: C₂₂H₄₆N₂O₄F₃B

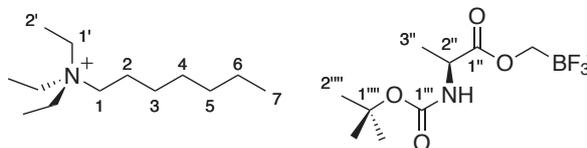
Molare Masse: 470.42 g/mol

Opt. Rotation: ($\lambda=440$ nm) $\alpha_{\lambda}^{20}/^{\circ} \text{cm}^2 \text{g}^{-1} = -39.9$

API-ES MS MS: $m/z = 200.1$ (K⁺)
(pos., charakt.)

ESI HRMS: $m/z = 270.111 \pm 0.0015$ (berechnet 270.1119)
(neg.)

FT-IR: (ATR) $\nu = 2928$ (w), 1703 (m), 1491 (w), 1456 (w), 1366 (w),
(charakt.) 1248 (w), 1165 (m), 1026 (bs), 789 (m).

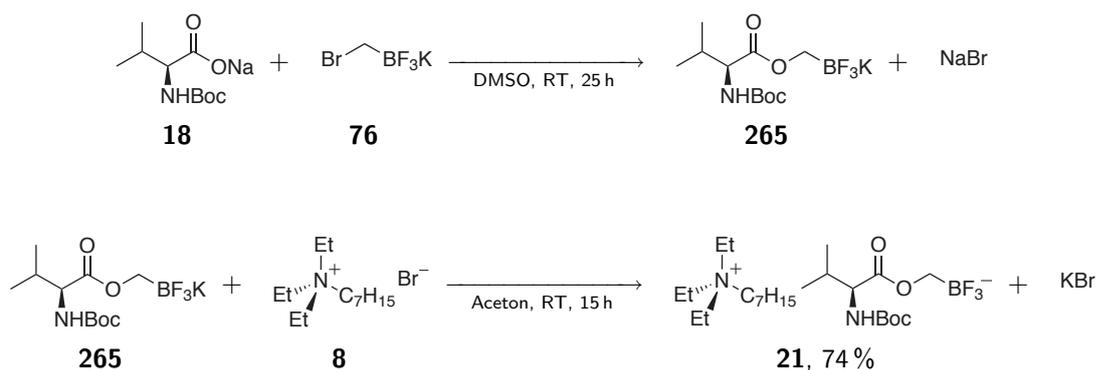


20

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 7.00$ (d; $^3J_{\text{H,H}} = 7.62$ Hz; 1H; N-H), 3.96-3.86 (m; 1H; H-2''), 3.22 (q; $^3J_{\text{H,H}} = 7.16$ Hz; 6H; H-1'), 3.12-3.07 (m; 2H; H-1), 1.61-1.50 (m; 2H; H-2), 1.37 (s; 9H; H-2'''), 1.29-1.23 (m; 8H; H-3, H-4, H-5, H-6), 1.19-1.15 (m; 3H; H-3''), 1.16 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.16$ Hz; 9H; H-2'), 0.85 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 6.85$ Hz; 3H; H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 174.3$ (s; C-1''), 155.1 (s; C-1'''), 78.0 (s; C-1'''), 56.0 (s; C-1), 51.9 (s; C-1'), 49.0 (s; C-2''), 31.1 (s; C-2), 28.7 (s; C-2'''), 28.5 (s; C-3), 25.8 (s; C-4), 22.0 (s; C-5), 20.9 (s; C-6), 17.9 (s; C-3''), 13.9 (s; C-7), 7.1 (s; C-2').

2.3.6 Triethylheptylammonium-(S)-2-(tert.-butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoyloxymethyltrifluoroborat 21 (ARZYII030)



Analog zur Vorschrift für das Ammoniumsalz 20 (Exp. 2.3.5, S. 195) wurde Triethylheptylammonium-(S)-2-(tert.-butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoyloxymethyltrifluorobo-

rat **21** aus 1.20 g (5.00 mmol, 1.00 eq) Natrium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoat **18**, 1.01 g (5.03 mmol, 1.01 eq) Kaliumbromomethyltrifluorborat **76** und 1.40 g (5.00 mmol, 1.00 eq) Heptyltriethylammoniumbromid **8** dargestellt.

Ausbeute: 1.85 g (3.71 mmol, 74 %)

Habitus: klare hellgelbe Flüssigkeit

Summenformel: $C_{24}H_{50}BF_3N_2O_4$

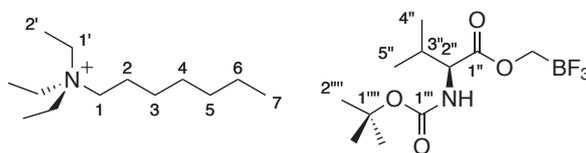
Molare Masse: 498.47 g/mol

Opt. Rotation: ($\lambda=440$ nm) $\alpha_{\lambda}^{20/\circ} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} = -31.8$

API-ES MS MS: $m/z = 200.1$ (K^+)
(pos., charakt.)

ESI HRMS: $m/z = 298.143 \pm 0.0015$ (berechnet 298.1432)
(neg.)

FT-IR: (ATR) $\nu = 2961$ (w), 2930 (w), 1701 (s), 1493 (w), 1458 (w),
(charakt.) 1393 (w), 1366 (m), 1161 (s), 1038 (bs), 795 (w).

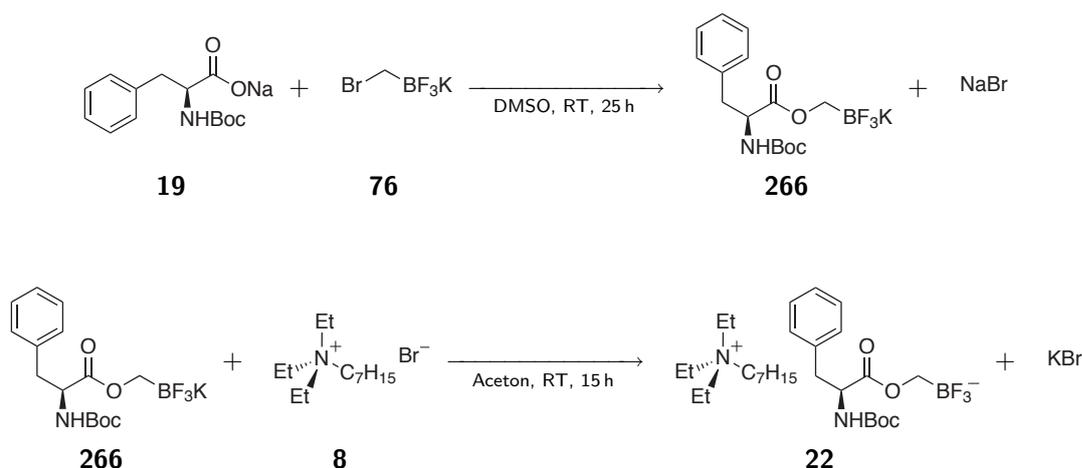


21

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 6.73$ (s; $^3J_{\text{H,H}} = 8.69$ Hz; 1H; N-H), 3.83-3.78 (m; 1H; H-2''), 3.22 (quart; $^3J_{\text{H,H}} = 7.17$ Hz; 6H; H-1'), 3.13-3.07 (m; 2H; H-1), 2.04-1.89 (m; 1H; H-3''), 1.62-1.52 (m; 2H; H-2), 1.34 (s; 9H; H-2'''), 1.33-1.24 (m; 8H; H-3, H-4, H-5, H-6), 1.16 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.17$ Hz; 9H; H-2'), 0.89-0.81 (m; 6H; H-4''/H-5''), 0.84 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 6.91$ Hz; 3H; H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 173.3$ (s; C-1''), 155.7 (s; C-1'''), 78.0 (s; C-1'''), 59.2 (s; C-2''), 56.0 (s; C-1), 51.9 (s; C-1'), 31.0 (s; C-2), 30.1 (s; C-3''), 28.5 (s; C-3), 28.2 (s; C-2'''), 25.8 (s; C-4), 22.0 (s; C-5), 20.9 (s; C-6), 19.0 (s; C-4''/C-5''), 18.2 (s; C-4''/C-5''), 13.9 (s; C-7), 7.2 (s; C-2').

2.3.7 Triethylheptylammonium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-phenyl-2-propanoyloxymethyltrifluoroborate **22** (ARZ366)



Analog zur Vorschrift für das Tetraalkylammoniumsalz **20** (Exp. 2.3.5, S. 195) wurde Triethylheptylammonium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoyloxymethyltrifluoroborat **22** aus 1.44 g (5.01 mmol, 1.00 eq) Natrium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoat **19**, 1.01 g (5.03 mmol, 1.01 eq) Kaliumbromomethyltrifluoroborat **76** und 1.41 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Heptyltriethylammoniumbromid **8** dargestellt.

Ausbeute: 2.65 g (4.85 mmol, 97%)
 Habitus: klare hellgelbe Flüssigkeit

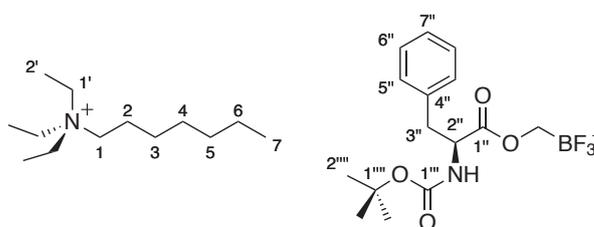
Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_4$
 Molare Masse: 546.51 g/mol

Opt. Rotation: ($\lambda=440$ nm) $\alpha_{\lambda}^{20}/^{\circ} \text{cm}^2 \text{g}^{-1} = -19.8$

API-ES MS MS: $m/z = 200.1$ (K^+)
 (pos., charakt.)

ESI HRMS: $m/z = 346.143 \pm 0.0015$ (berechnet 346.1432)
(neg.)

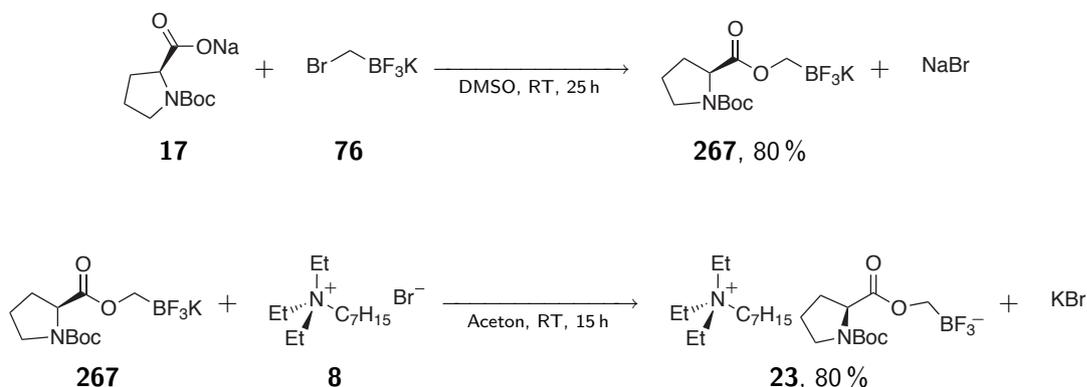
FT-IR: (ATR) $\nu = 2955$ (w), 2928 (w), 1705 (s), 1493 w(), 1366 (m),
(charakt.) 1250 (w), 1165 (m), 1030 (bs), 702 (w).

**22**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 7.28\text{-}7.17$ (m; 5H; H-5'', H-6'', H-7''), 6.92 (s; $^3J_{\text{H,H}} = 8.66$ Hz; 1H; N-H), 3.22 (q; $^3J_{\text{H,H}} = 7.18$ Hz; 6H; H-1'), 4.13-4.09 (m; 1H; H-2''), 3.10-3.00 (m; 2H; H-1), 3.00-2.97 (m; 1H; H-3''), 2.79-2.75 (m; 1H; H-3''), 1.59-1.54 (m; 2H; H-2), 1.37 (s; 9H; H-2'''), 1.33-1.24 (m; 8H; H-3, H-4, H-5, H-6), 1.16 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.18$ Hz; 9H; H-2'), 0.87 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 6.91$ Hz; 3H; H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 173.1$ (s; C-1''), 155.5 (s; C-1'''), 138.1 (s; C-4''), 129.1 (s; C-5''/C-6''), 128.1 (s; C-5''/C-6''), 126.2 (s; C-7''), 77.9 (s; C-1'''), 56.0 (s; C-1), 55.1 (s; C-2''), 51.9 (s; C-1'), 36.8 (s; C-3''), 31.0 (s; C-2), 28.4 (s; C-3), 28.2 (s; C-2'''), 25.8 (s; C-4), 22.0 (s; C-5), 20.9 (s; C-6), 14.0 (s; C-7), 7.1 (s; C-2').

2.3.8 Triethylheptylammonium-(*S*)-1-(*tert.*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxyloxymethyltrifluoroborat **23** (ARZ376)



Analog zur Vorschrift für das Tetraalkylammoniumsalz **20** (Exp. 2.3.5, S. 195) wurde Triethylheptylammonium-(*S*)-1-(*tert.*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxyloxymethyltrifluoroborat **23** aus 1.19 g (5.02 mmol, 1.00 eq) Natrium-(*S*)-1-(*tert.*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxylat **17**, 1.01 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Kaliumbromomethyltrifluoroborat **76** und 1.41 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Heptyltriethylammoniumbromid **8** dargestellt.

Ausbeute: 1.98 g (3.99 mmol, 80%)

Habitus: klare hellgelbe Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_4$

Molare Masse: 496.46 g/mol

Opt. Rotation: $(\lambda=440 \text{ nm}) \alpha_{\lambda}^{20/\circ} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} = -56.0$

API-ES MS MS: $m/z = 200.1 \text{ (K}^+)$

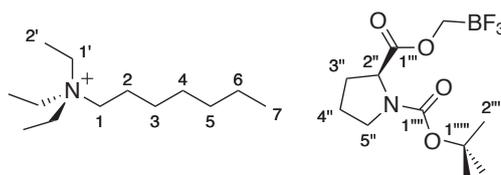
(pos., charakt.)

ESI HRMS: $m/z = 296.127 \pm 0.0015$ (berechnet 296.1276)

(neg.)

FT-IR: (ATR) $\nu = 2930 \text{ (w)}, 1690 \text{ (s)}, 1395 \text{ (s)}, 1366 \text{ (m)}, 1161 \text{ (s)},$

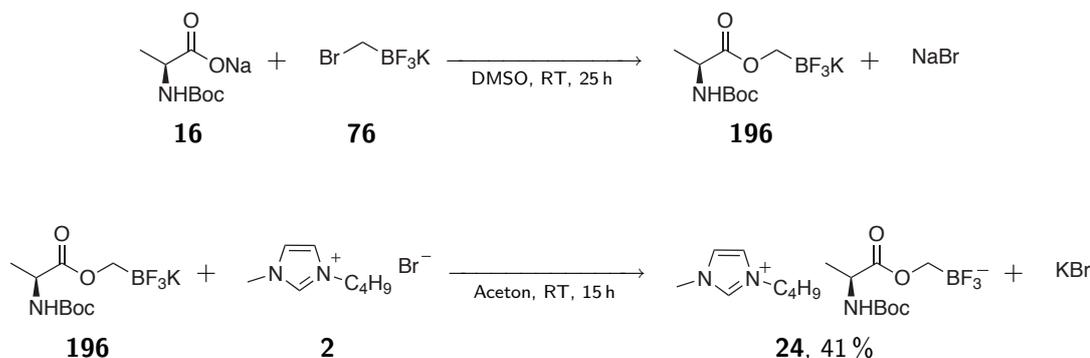
(charakt.) $1055 \text{ (bs)}, 795 \text{ (w)}, 773 \text{ (w)}.$

**23**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 4.10\text{-}4.02$ (m; 1H; H-2''), 3.38-3.16 (m; 2H; H-5''), 3.22 (q; $^3J_{\text{H,H}} = 7.24$ Hz; 6H; H-1'), 3.12-3.07 (m; 2H; H-1), 2.22-2.06 (m; 1H; H-3''), 1.89-1.71 (m; 3H; H-3''/H-4''), 1.62-1.52 (m; 2H; H-2), 1.35 (s; 9H; H-2''''), 1.32-1.25 (m; 8H; H-3,H-4,H-5,H-6), 1.16 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.16$ Hz; 9H; H-2'), 0.85 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 6.85$ Hz; 3H; H-7).

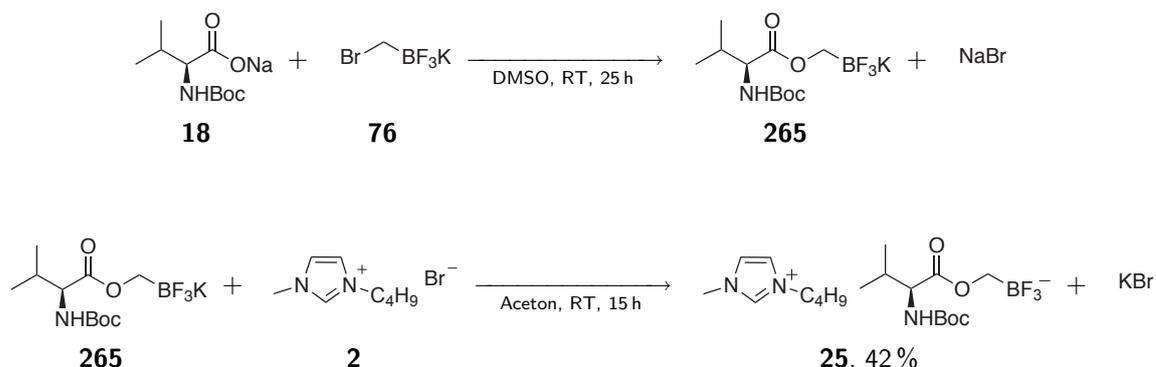
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 175.0$ (s; C-1'''), 154.1 (s; C-1'''), 79.2 (s; C-1''''), 58.9 (s; C-2''), 56.5 (s; C-1), 52.5 (s; C-1'), 46.4 (s; C-5''), 31.0 (s; C-2), 30.3 (s; C-3''), 28.5 (s; C-3), 27.9 (s; C-2''''), 25.8 (s; C-4), 23.4 (s; C-4''), 21.9 (s; C-5), 21.0 (s; C-6), 13.9 (s; C-7), 7.4 (s; C-2').

2.3.9 1-Butyl-3-methylimidazolium-(S)-2-(tert.-butoxycarbonylamino)propanoyloxymethyltrifluoroborat **24** (ARZ363)



Analog zur Vorschrift für das Tetraalkylammoniumsalz **20** (Exp. 2.3.5, S. 195) wurde 1-Butyl-3-methylimidazolium-(S)-2-(tert.-butoxycarbonylamino)propanoyloxymethyltrifluoroborat **24** aus 1.06 g (5.02 mmol, 1.00 eq) Natrium-(S)-2-(tert.-butoxycarbonylamino)propanoat **16**, 1.01 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Kaliumbrommethyltrifluoroborat **76** und 1.10 g (5.02 mmol, 1.00 eq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid **2** dargestellt.

2.3.10 1-Butyl-3-methylimidazolium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoyloxymethyltrifluoroborat **25** (ARZYII031)



Analog zur Vorschrift für das Ammoniumsalz **20** (Exp. 2.3.5, S. 195) wurde 1-Butyl-3-methylimidazolium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoyloxymethyltrifluoroborat **25** aus 1.20 g (5.00 mmol, 1.00 eq) Natrium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoat **18**, 1.01 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Kaliumbromomethyltrifluoroborat **76** und 1.10 g (5.02 mmol, 1.00 eq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid **2** dargestellt.

Ausbeute: 0.91 g (2.08 mmol, 42 %)

Habitus: klare gelbe Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BF}_3\text{N}_3\text{O}_4$

Molare Masse: 437.31 g/mol

Opt. Rotation: ($\lambda=440\text{ nm}$) $\alpha_{\lambda}^{20}/^{\circ}\text{ cm}^2\text{ g}^{-1} = -29.9.8$

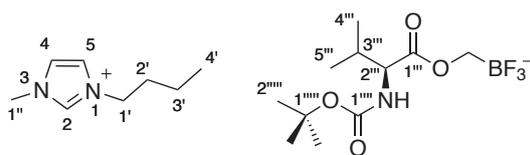
API-ES MS MS: $m/z = 139.1$ (K^+)

(pos., charakt.)

ESI HRMS: $m/z = 298.143 \pm 0.0015$ (berechnet 298.1432)

(neg.)

FT-IR: (ATR) $\nu = 2967$ (w), 2934 (w), 1697 (s), 1503 (w), 1466 (w),
(charakt.) 1393 (m), 1368 (s), 1250 (m), 1161 (s), 1043 (bs), 1016 (s),
864 (m), 750 (m).

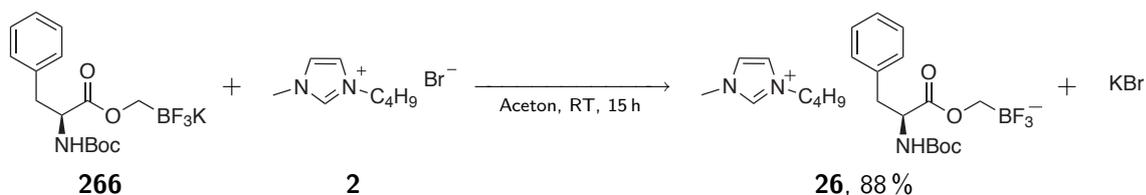
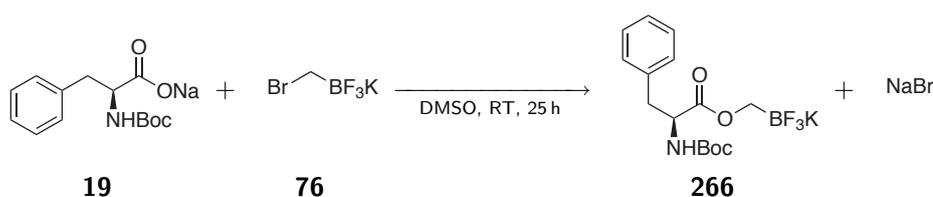


25

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 9.11$ (s; 1H; H-2), 7.77 (s; 1H; H-4/H-5), 7.70 (m; 1H; H-4/H-5), 6.74 (s; $^3J_{\text{H,H}} = 8.59$ Hz; 1H; N-H), 4.16 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.24$ Hz; 2H; H-1'), 3.85 (s; 3H; H-1''), 3.80-3.77 (m; 1H; H-2'''), 2.03-1.92 (m; 1H; H-3'''), 1.81-1.71 (m; 2H; H-2'), 1.38 (s; 9H; H-2'''''), 1.31-1.19 (m; 2H; H-3'), 0.90 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.30$ Hz; 3H; H-4'), 0.88-0.80 (m; 6H; H-4'''/H-5''').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 173.5$ (s; C-1'''), 155.8 (s; C-1'''''), 136.9 (s; C-2), 123.6 (s; C-4/C-5), 122.3 (s; C-4/C-5), 78.1 (s; C-1'''''), 59.2 (s; C-2'''), 48.5 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''), 31.4 (s; C-2'), 30.1 (s; C-3'''), 28.2 (s; C-2'''''), 19.2 (s; C-4'''/C-5'''), 19.1 (s; C-4'''/C-5'''), 18.8 (s; C-3'), 13.3 (s; C-4').

2.3.11 1-Butyl-3-methylimidazolium-(S)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoyloxymethyltrifluoroborat 26 (ARZ367)



Analog zur Vorschrift für das Tetraalkylammoniumsalz **20** (Exp. 2.3.5, S. 195) wurde 1-Butyl-3-methylimidazolium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoyloxymethyltrifluoroborat **26** aus 1.44 g (5.01 mmol, 1.00 eq) Natrium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoat **19**, 1.01 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Kaliumbromomethyltrifluoroborat **76** und 1.10 g (5.02 mmol, 1.00 eq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid **2** dargestellt.

Ausbeute: 2.13 g (4.39 mmol, 88 %)

Habitus: klare gelbe Flüssigkeit

Summenformel: $C_{23}H_{35}BF_3N_3O_4$

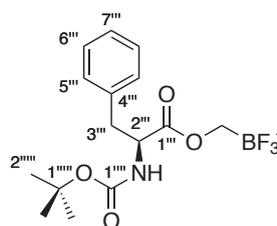
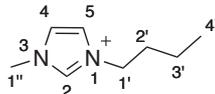
Molare Masse: 485.35 g/mol

Opt. Rotation: ($\lambda=440$ nm) $\alpha_{\lambda}^{20}/^{\circ} \text{cm}^2 \text{g}^{-1} = -19.0$

API-ES MS MS: $m/z = 139.1$ (K^+)
(pos., charakt.)

ESI HRMS: $m/z = 346.143 \pm 0.0015$ (berechnet 346.1432)
(neg.)

FT-IR: (ATR) $\nu = 2965$ (w), 2934 (w), 1701 (s), 1572 (w), 1497 (m),
(charakt.) 1456 (w), 1366 (m), 1250 (m), 1165 (s), 1020 (bs), 858 (w),
750 (m), 702 (m).

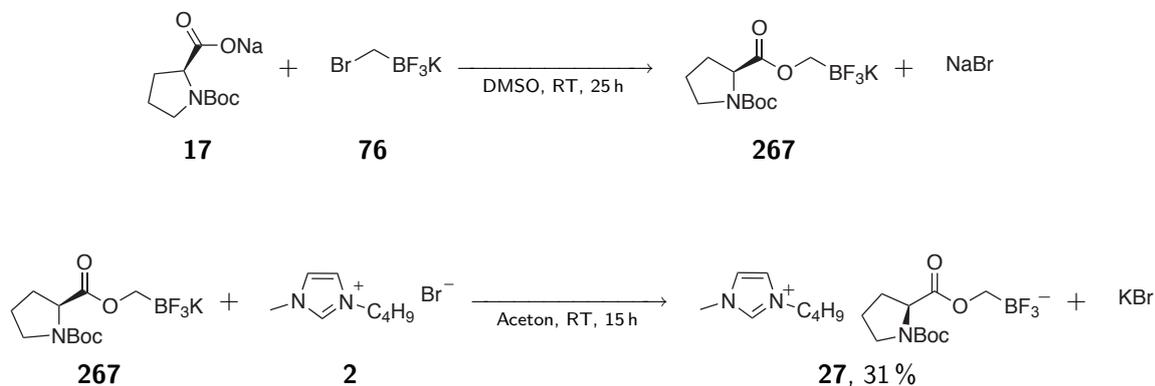


26

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 9.09 (s; 1H; H-2), 7.76 (s; 1H; H-4/H-5), 7.69 (m; 1H; H-4/H-5), 7.29-7.17 (m; 5H; H-5''', H-6''', H-7'''), 6.93 (s; $^3J_{\text{H,H}} = 8.72$ Hz; 1H; N-H), 4.16 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.21$ Hz; 2H; H-1'), 4.12-4.08 (m; 1H; H-2'''), 3.84 (s; 3H; H-1''), 3.07-2.96 (m; 1H; H-3'''), 2.84-2.76 (m; 1H; H-3'''), 1.78-1.74 (m; 2H; H-2'), 1.30 (s; 9H; H-2''), 1.27-1.24 (m; 2H; H-3'), 0.90 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.22$ Hz; 3H; H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) δ = 173.1 (s; C-1'''), 155.3 (s; C-1'''), 138.1 (s; C-4'''), 136.8 (s; C-2), 129.1 (s; C-5'''/C-6'''), 128.1 (s; C-5'''/C-6'''), 126.2 (s; C-7'''), 123.6 (s; C-4/C-5), 122.3 (s; C-4/C-5), 77.9 (s; C-1''''), 55.2 (s; C-2'''), 48.5 (s; C-1'), 36.8 (s; C-3'''), 35.7 (s; C-1''), 31.4 (s; C-2'), 28.3 (s; C-2''''), 18.9 (s; C-3'), 13.3 (s; C-4').

2.3.12 1-Butyl-3-methylimidazolium-(S)-1-(*tert.*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carbonyloxymethyltrifluoroborat **27** (ARZ377)

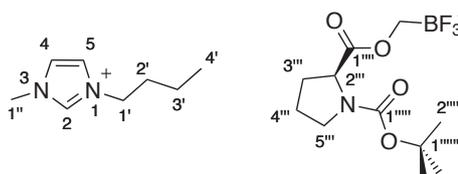


Analog zur Vorschrift für das Ammoniumsalz **20** (Exp. 2.3.5, S. 195) wurde 1-Butyl-3-methylimidazolium-(*S*)-1-(*tert.*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carbonyloxymethyltrifluoroborat **27** aus 1.19 g (5.02 mmol, 1.00 eq) Natrium-(*S*)-1-(*tert.*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxylat **17**, 1.01 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Kaliumbromomethyltrifluoroborat **76** und 1.10 g (5.02 mmol, 1.00 eq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid **2** dargestellt.

Ausbeute: 0.75 g (1.54 mmol, 31 %)

Habitus: klare gelbe Flüssigkeit

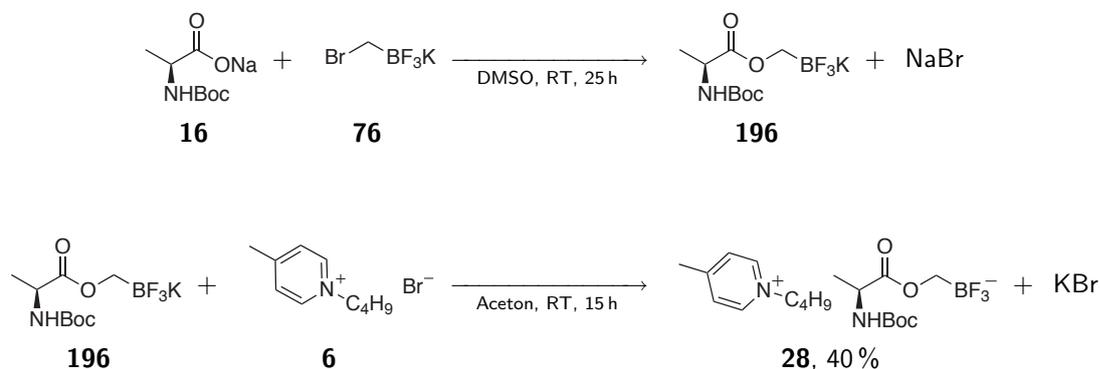
Summenformel:	$C_{19}H_{33}BF_3N_3O_4$
Molare Masse:	435.29 g/mol
Opt. Rotation:	$(\lambda=440\text{ nm}) \alpha_{\lambda}^{20}/^{\circ}\text{ cm}^2\text{ g}^{-1} = -53.4$
API-ES MS MS: (pos., charakt.)	$m/z = 139.1$ (K^+)
ESI HRMS: (neg.)	$m/z = 296.127 \pm 0.0015$ (berechnet 296.1276)
FT-IR: (charakt.)	(ATR) $\nu = 2974$ (w), 2934 (w), 1682 (bs), 1395 (bs), 1368 (m), 1161 (s), 1125 (m), 1088 (m), 920 (w), 854 (w), 772 (w).



27

$^1\text{H-NMR}$:	(300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 9.12$ (s; 1H; H-2), 7.79 (s; 1H; H-4/H-5), 7.72 (m; 1H; H-4/H-5), 4.16 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.32$ Hz; 2H; H-1'), 4.09-4.03 (m; 1H; H-2''), 3.39-3.26 (m; 5H; H-1'', H-5''), 2.23-2.11 (m; 1H; H-3''), 1.85-1.74 (m; 5H; H-3'', H-4'', H-2'), 1.34 (s; 9H; H-2'''''), 1.30-1.22 (m; 2H; H-3'), 0.90 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.42$ Hz; 3H; H-4').
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	(75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 174.7$ (s; C-1'''), 153.7 (s; C-1'''''), 136.8 (s; C-2), 124.0 (s; C-4/C-5), 122.7 (s; C-4/C-5), 78.9 (s; C-1'''''), 59.3 (s; C-2'''), 49.1 (s; C-1'), 46.7 (s; C-5'''), 35.9 (s; C-1''), 30.7 (s; C-3'''), 30.5 (s; C-2'), 28.4 (s; C-2'''''), 23.6 (s; C-4'''), 19.2 (s; C-3'), 13.8 (s; C-4').

2.3.13 *N*-Butyl-4-methylpyridinium-(*S*)-2-(*tert*-butoxycarbonylamino)propanoyloxymethyltrifluoroborat **28** (ARZ364)



Analog zur Vorschrift für das Tetraalkylammoniumsalz **20** (Exp. 2.3.5, S. 195) wurde *N*-Butyl-4-methylpyridinium-(*S*)-2-(*tert*-butoxycarbonylamino)propanoyloxymethyltrifluoroborat **28** aus 1.01 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Kaliumbromomethyltrifluoroborat **76**, 1.06 g (5.02 mmol, 1.00 eq) Natrium-(*S*)-2-(*tert*-butoxycarbonylamino)propanoat **16** und 1.16 g (5.04 mmol, 1.00 eq) *N*-Butyl-4-methylpyridiniumbromid **6** dargestellt.

Ausbeute: 0.83 g (1.97 mmol, 40 %)

Habitus: klare gelbe Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{BF}_3\text{N}_3\text{O}_4$

Molare Masse: 420.27 g/mol

Opt. Rotation: $(\lambda=440 \text{ nm}) \alpha_{\lambda}^{20}/^{\circ} \text{cm}^2 \text{g}^{-1} = -39.2$

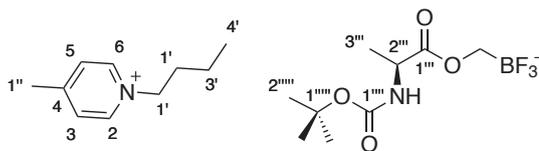
API-ES MS MS: $m/z = 150.1 (\text{K}^+)$

(pos., charakt.)

ESI HRMS: $m/z = 270.111 \pm 0.0015$ (berechnet 270.1119)

(neg.)

FT-IR: (ATR) $\nu = 2968$ (w), 2936 (w), 1701 (bs), 1643 (w), 1518 (w),
(charakt.) 1456 (w), 1366 (m), 1248 (m), 1165 (s), 1024 (bs), 831 (w),
785 (w).

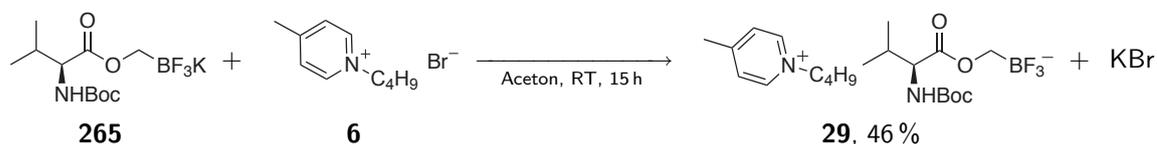
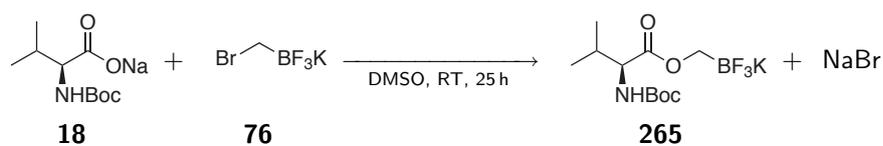


28

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 8.91$ (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.52$ Hz; 2H; H-2,H-6), 7.98 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.52$ Hz; 2H; H-3,H-5), 7.00 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 7.10$ Hz; 1H; N-H), 4.52 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.14$ Hz; 2H; H-1'), 3.96 - 3.86 (m; 1H; H-2'''), 2.60 (s; 3H; H-1''), 1.91 - 1.82 (m; 2H; H-2'), 1.37 (s; 9H; H-2''''), 1.31 - 1.20 (m; 2H; H-3'), 1.17 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz; 3H; H-3'''), 0.90 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.45$ Hz; 2H; H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 175.9$ (s; C-1'''), 158.9 (s; C-4), 155.2 (s; C-1''''), 143.9 (s; C-2,C-6), 128.6 (s; C-3,C-5), 77.9 (s; C-1'''''), 59.7 (s; C-1'), 49.2 (s; C-2'''), 32.5 (s; C-2'), 28.4 (s; C-2'''''), 21.3 (s; C-1''), 18.7 (s; C-3'), 17.4 (s; C-3'''), 13.3 (s; C-4').

2.3.14 *N*-Butyl-4-methylpyridinium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoyloxymethyltrifluoroborat 29 (ARZYII032)



Analog zur Vorschrift für das Ammoniumsalze **20** (Exp. 2.3.5, S. 195) wurde *N*-Butyl-4-methylpyridinium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoyloxymethyltriflu-

oroborat **29** aus 1.20 g (5.00 mmol, 1.00 eq) Natrium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-methylbutanoat **18**, 1.01 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Kaliumbrommethyltrifluoroborat **76** und 1.16 g (5.04 mmol, 1.00 eq) *N*-Butyl-4-methylpyridiniumbromid **6** dargestellt.

Ausbeute: 1.02 g (2.28 mmol, 46 %)

Habitus: klare gelbe Flüssigkeit

Summenformel: $C_{21}H_{36}BF_3N_2O_4$

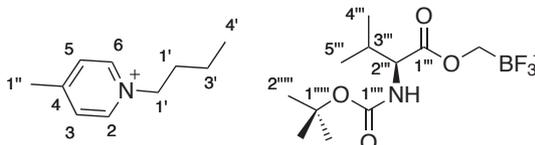
Molare Masse: 448.33 g/mol

Opt. Rotation: $(\lambda=440 \text{ nm}) \alpha_{\lambda}^{20/\circ} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} = -35.2$

API-ES MS MS: $m/z = 150.1 \text{ (K}^+)$
(pos., charakt.)

ESI HRMS: $m/z = 298.143 \pm 0.0015$ (berechnet 298.1432)
(neg.)

FT-IR: (ATR) $\nu = 2967 \text{ (w)}, 2934 \text{ (w)}, 1701 \text{ (s)}, 1643 \text{ (m)}, 1506 \text{ (m)}, 1470 \text{ (m)}, 1393 \text{ (m)}, 1368 \text{ (s)}, 1248 \text{ (m)}, 1161 \text{ (s)}, 1042 \text{ (bs)}, 1016 \text{ (bs)}, 866 \text{ (w)}, 831 \text{ (bw)}, 783 \text{ (bw)}$.

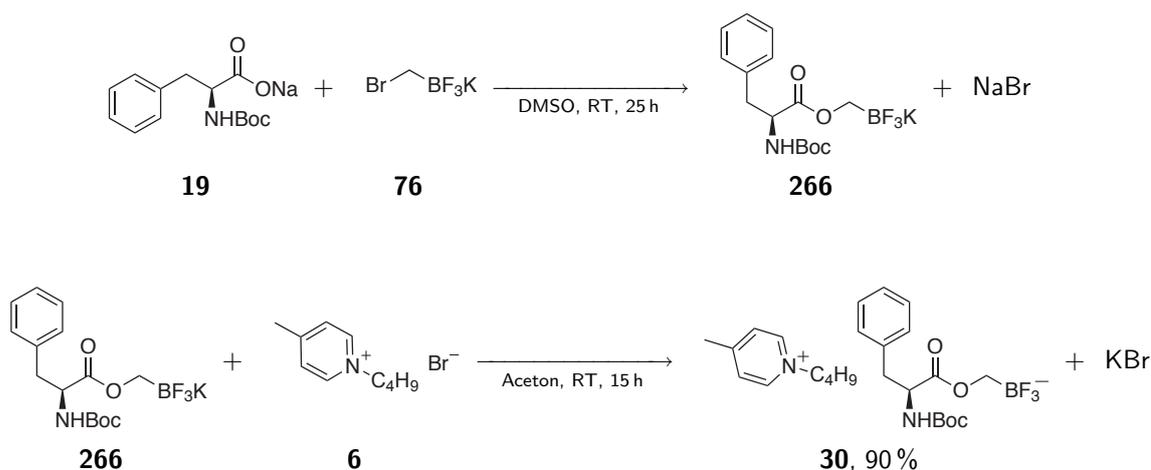


29

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 8.92$ (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.61 \text{ Hz}$; 2H; H-2,H-6), 7.98 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.61 \text{ Hz}$; 2H; H-3,H-5), 6.73 (s; $^3J_{\text{H,H}} = 8.46 \text{ Hz}$; 1H; N-H), 4.52 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.33 \text{ Hz}$; 2H; H-1'), $3.83\text{-}3.77$ (m; 1H; H-2'''), 2.54 (s; 3H; H-1''), $2.03\text{-}1.92$ (m; 1H; H-3'''), $1.93\text{-}1.81$ (m; 2H; H-2'), 1.38 (s; 9H; H-2''''), $1.34\text{-}1.21$ (m; 2H; H-3'), 0.90 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.31 \text{ Hz}$; 2H; H-4'), $0.88\text{-}0.80$ (m; 6H; H-4'''/H-5''').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 173.6$ (s; C-1'''), 158.9 (s; C-4), 155.7 (s; C-1'''), 143.9 (s; C-2,C-6), 128.6 (s; C-3,C-5), 59.7 (s; C-1'), 78.0 (s; C-1'''), 59.2 (s; C-2'''), 32.5 (s; C-2'), 30.2 (s; C-3'''), 28.2 (s; C-2'''), 21.3 (s; C-1''), 19.2 (s; C-4''/C-5'''), 19.1 (s; C-4''/C-5'''), 18.7 (s; C-3'), 13.3 (s; C-4').

2.3.15 N-Butyl-4-methylpyridinium-(S)-2-(tert.-butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoyloxymethyltrifluoroborat **30** (ARZ368)



Analog zur Vorschrift für das Ammoniumsalze **20** (Exp. 2.3.5, S. 195) wurde *N*-Butyl-4-methylpyridinium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoyloxymethyltrifluoroborat **30** aus 1.01 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Kaliumbromomethyltrifluoroborat **76**, 1.44 g (5.01 mmol, 1.00 eq) Natrium-(*S*)-2-(*tert.*-butoxycarbonylamino)-3-phenylpropanoat **19** und 1.16 g (5.04 mmol, 1.00 eq) *N*-Butyl-4-methylpyridiniumbromid **6** dargestellt.

Ausbeute: 2.24 g (4.51 mmol, 90 %)

Habitus: klare gelbe Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_4$

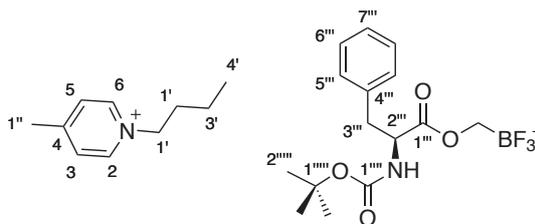
Molare Masse: 496.37 g/mol

Opt. Rotation: ($\lambda=440$ nm) $\alpha_{\lambda}^{20}/^{\circ} \text{cm}^2 \text{g}^{-1} = -20.5$

API-ES MS MS: $m/z = 150.1$ (K^+)
(pos., charakt.)

ESI HRMS: $m/z = 346.143 \pm 0.0015$ (berechnet 346.1432)
(neg.)

FT-IR: (ATR) $\nu = 2967$ (w), 2934 (w), 1703 (s), 1643 (w), 1497 (s),
(charakt.) 1366 (s), 1250 (m), 1165 (s), 1026 (vbs), 831 (w), 783 (w),
754 (bw), 702 (s).

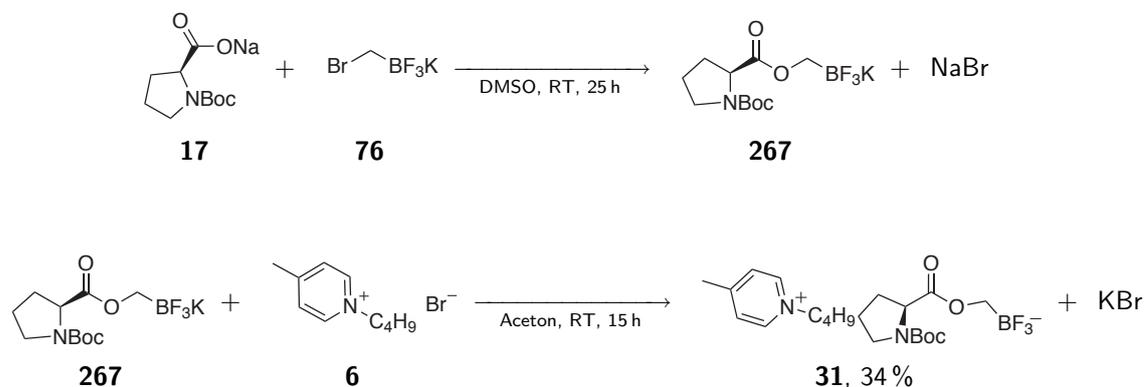


30

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 8.91$ (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.52$ Hz; 2H; H-2,H-6), 7.98 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.52$ Hz; 2H; H-3,H-5), 7.28-7.17 (m; 5H; H-5''',H-6''',H-7'''), 6.93 (s; $^3J_{\text{H,H}} = 8.72$ Hz; 1H; N-H), 4.52 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.14$ Hz; 2H; H-1'), 4.13-4.07 (m; 1H; H-2'''), 3.08-2.93 (m; 1H; H-3'''), 2.84-2.75 (m; 1H; H-3'''), 2.60 (s; 3H; H-1''), 1.89-1.84 (m; 2H; H-2'), 1.31-1.25 (m; 2H; H-3'), 1.30 (s; 9H; H-2'''''), 0.90 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.45$ Hz; 2H; H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 173.1$ (s; C-1'''), 158.8 (s; C-4), 155.5 (s; C-1'''), 143.7 (s; C-2,C-6), 138.1 (s; C-4'''), 129.0 (s; C-5'''/C-6'''), 128.4 (s; C-3,C-5), 128.1 (s; C-5'''/C-6'''), 126.2 (s; C-7'''), 77.9 (s; C-1'''''), 59.8 (s; C-1'), 55.2 (s; C-2'''), 36.8 (s; C-3'''), 32.6 (s; C-2'), 28.2 (s; C-2'''''), 21.3 (s; C-1''), 18.8 (s; C-3'), 13.3 (s; C-4').

2.3.16 *N*-Butyl-4-methylpyridinium-(*S*)-1-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxyloxymethyltrifluoroborat **31** (ARZ378)



Analog zur Vorschrift für das Ammoniumsalze **20** (Exp. 2.3.5, S. 195) wurde *N*-Butyl-4-methylpyridinium-(*S*)-1-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxyloxymethyltrifluoroborat **31** aus 1.19 g (5.02 mmol, 1.00 eq) Natrium-(*S*)-1-(*tert*-butoxycarbonyl)pyrrolidin-2-carboxylat **17**, 1.01 g (5.03 mmol, 1.00 eq) Kaliumbrommethyltrifluoroborat **76** und 1.16 g (5.04 mmol, 1.00 eq) *N*-Butyl-4-methylpyridiniumbromid **6** dargestellt.

Ausbeute: 0.76 g (1.71 mmol, 34 %)

Habitus: klare gelbe Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_4$

Molare Masse: 446.31 g/mol

Opt. Rotation: $(\lambda=440 \text{ nm}) \alpha_{\lambda}^{20}/^{\circ} \text{cm}^2 \text{g}^{-1} = -57.2$

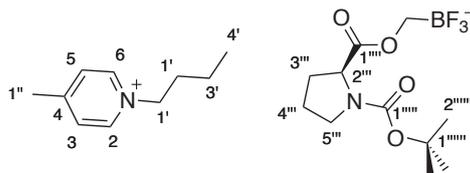
API-ES MS MS: $m/z = 150.1 (\text{K}^+)$

(pos., charakt.)

ESI HRMS: $m/z = 296.127 \pm 0.0015$ (berechnet 296.1276)

(neg.)

FT-IR: (ATR) $\nu = 2974$ (w), 2934 (w), 1686 (bs), 1395 (s), 1366 (s), 1248 (m), 1159 (s), 1125 (m), 1088 (m), 918 (w), 772 (w).



31

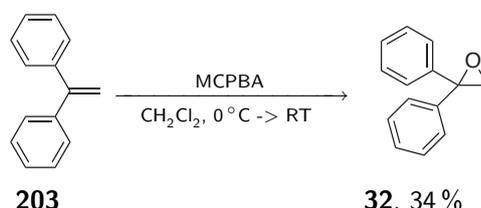
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 8.92$ (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.34$ Hz; 2H; H-2,H-6), 7.98 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.34$ Hz; 2H; H-3,H-5), 4.52 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.37$ Hz; 2H; H-1'), 4.10-4.02 (m; 1H; H-2'''), 3.38-3.16 (m; 2H; H-5'''), 2.60 (s; 3H; H-1''), 2.23-2.10 (m; 1H; H-3'''), 1.89-1.74 (m; 2H), 1.89-1.74 (m; 5H; H-2'',H-3'',H-4''), 1.34 (s; 9H; H-2'''''), 1.34-1.23 (m; 2H; H-3'), 0.91 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.45$ Hz; 2H; H-4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 174.7$ (s; C-1'''), 159.0 (s; C-4), 154.1 (s; C-1'''''), 144.2 (s; C-2,C-6), 129.0 (s; C-3,C-5), 79.2 (s; C-1'''''), 60.3 (s; C-1'), 59.3 (s; C-2'''), 46.7 (s; C-5'''), 32.8 (s; C-2'), 30.7 (s; C-3'''), 28.2 (s; C-2'''''), 23.3 (s; C-4'''), 21.7 (s; C-1''), 19.2 (s; C-3'), 13.7 (s; C-4').

3 Lanthanoid-vermittelte organische Reaktionen

3.1 Reduktive Kupplung von Aldehyden mit Lanthanoidmetallen und Trimethylsilylbromid in ionischen Flüssigkeiten

3.1.1 1,1-Diphenyloxiran **32** (ARZ110)



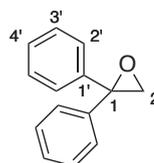
1.77 ml (1.80 g, 10.0 mmol, 1.00 eq) 1,1-Diphenylethene **203** wurden unter Argonatmosphäre in 15 ml absolutem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Innerhalb von 45 Minuten wurde eine Lösung aus 2.33 g (13.5 mmol, 1.35 eq) 3-Chlorperoxybenzoesäure in 80 ml absolutem Dichlormethan zugetropft und eineinhalb Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 80 ml 9%iger wässriger Natriumhydrogensulfidlösung versetzt und 20 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Phasenseparation wurde die wässrige Phase mit 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml gesättigter wässriger Natriumcarbonat und 50 ml gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus Dichlormethan und *n*-Hexan (1:6) umkristallisiert.

Ausbeute: 820 mg (4.15 mmol, 31 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: C₁₄H₁₂O

Molare Masse: 196.25 g/mol

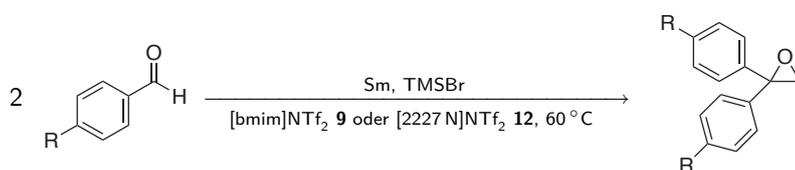


32

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.38\text{-}7.31$ (s; 10H; H-2',H-3',H-4'), 3.30 (s; 2H; H-2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 139.7$ (s; C-1'), 128.4 (s; C-3'), 128.1 (s; C-4'), 127.6 (s; C-2'), 57.0 (s; C-2).

3.1.2 Reduktive Kupplung von Aldehyden mit Samarium und Trimethylsilylbromid in ionischen Flüssigkeiten mit Bis(trifluormethansulfon)amid-Anionen (ARZ100-200)



1.00 mmol (1.00 eq) Aldehyd (Tab. 60) und 198 μL (230 mg, 1.50 mmol, 1.50 eq) Bromtrimethylsilan wurden in 3 mL Heptyltriethylammoniumbis(trifluormethansulfon)amid **12** oder 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfon)amid **9** gelöst. Nach der Zugabe von 226 mg (1.50 mmol, 1.50 eq) Samarium wurde zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Bei Raumtemperatur wurden 3 ml wässrige 1 M Salzsäure zugegeben und 15 Minuten gerührt. Das zweiphasige Gemisch wurde dreimal mit je 10 ml eines Gemisches aus *n*-Pentan und Diethylether (1:1) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels GCMS untersucht.

Tabelle 60: Umsätze bei der reduktiven Kupplung von Aldehyden mit Samarium, Trimethylsilylbromid in [bmim]NTf₂ **9** und Massen der beobachteten Produkte.

	Aldehyd	Umsatz ^a	M ^{+b} / amu
a	118 μL (120 mg) 4-Methylbenzaldehyd	199	91
b	85.0 mg 4-Bromobenzaldehyd	134	83
c	102 μL (106 mg) Benzaldehyde	141	71
d	121 μL (136 mg) 4-Methoxybenzaldehyd	33	63

^a GC, ^b ESI-MS (Produkt)

3.1.3 Reduktive Kupplung von Aldehyden mit Samarium und Trimethylsilylbromid in 1-Butyl-3-methylimidzoliumtetrafluoroborat **13** (ARZ100-200)

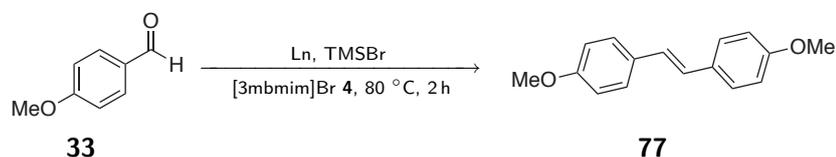


1.00 mmol Aldehyde (Tab. 61) und 145 μL (168 mg, 1.10 mmol, 1.10 eq) Bromtrimethylsilan wurden bei 60 °C in 3 ml 1-Butyl-3-methylimidzoliumtetrafluoroborat **13** gelöst. Nach Zugabe von 165 mg (1.10 mmol, 1.10 eq) Samarium wurde eine Stunde bei der in Tabelle 61 angegebenen Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch in 20 ml Dichlormethan eingetragen und mit 10 ml wässriger Salzsäure (2M) versetzt und 15 Minuten gerührt. Die organische Phase wurde mit 2 g Kieselgel versetzt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in eine Säule mit CELITE gefüllt und mit 15 ml eines Gemischs aus Cyclohexan und Ethylacetat (1:1) gewaschen. Das Eluat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 30:1) gereinigt.

Tabelle 61: Ausbeuten der Stilbene bei der reduktive Kupplung von Aldehyden mit Samarium und Trimethylsilylbromid in [bmim]BF₄ **13** bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

	Aldehyd	Temp. / °C	Ausbeute / %
a	121 μL (136 mg) 4-Methoxybenzaldehyd	33 80	13
b	118 μL (120 mg) 4-Methylbenzaldehyd	199 80	10
c	85.0 mg 4-Bromobenzaldehyd	134 80	-/-
d	121 μL (136 mg) 4-Methoxybenzaldehyd	33 60	15
e	118 μL (120 mg) 4-Methylbenzaldehyd	199 60	-/-
f	85.0 mg 4-Bromobenzaldehyd	134 60	-/-
g	121 μL (136 mg) 4-Methoxybenzaldehyd	33 40	10

3.1.4 Reduktive Kupplung von 4-Methoxybenzaldehyd **33** mit Lanthanoidmetallen und Trimethylsilylbromid in 1-(3-Methylbutyl)3-methylimidazoliumbromid **4** (ARZ188-190)



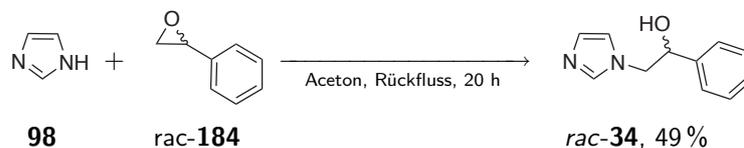
121 μL (136 mg) 4-Methoxybenzaldehyd **33** und 145 μL (168 mg, 1.10 mmol, 1.10 eq) Bromtrimethylsilan wurden bei 80 $^\circ\text{C}$ in 3 ml 1-(3-Methylbutyl)-1-methylimidazoliumbromid **4** gelöst. Nach Zugabe von 1.10 mmol (1.10 eq) Lanthanoidmetall (Tab. 62) wurde zwei Stunde bei 80 $^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Gemisch in 20 ml Dichlormethan eingetragen und mit 10 ml wässriger Salzsäure (2 M) versetzt und 15 Minuten gerührt. Die organische Phase wurde mit 2 g Kieselgel versetzt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in eine Säule mit CELITE gefüllt und mit 15 ml eines Gemischs aus Cyclohexan und Ethylacetat (1:1) gewaschen. Das Eluat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 30:1) gereinigt.

Tabelle 62: Ausbeuten an Stilben **77** bei der reductive Kupplung von 4-Methoxybenzaldehyd **33** mit verschiedenen Lanthanoidmetalle und Trimethylsilylbromid in [3mbmim]Br **4**.

Ln	Ausbeute / %
a 165 mg Samarium	10
c 159 mg Neodym	14
d 155 mg Praseodym	9

3.2 Samarium-Grignard-Reaktion mit hydroxyfunktionalisierten Carbenliganden

3.2.1 1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-imidazol **34** (ARZ447)



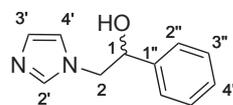
10.2 g (150 mmol, 1.00 eq) Imidazol **98** wurde in 100 mL Aceton zum Rückfluss erhitzt und 17.1 mL (18.0 g, 150 mmol, 1.00 eq) Styroloxid **rac-184** zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch 20 Stunden refluxierte, wurde es auf 0°C gekühlt. Der ausgefallene hellgelber Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Aceton farblos gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 13.8 g (73.4 mmol, 49 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: C₁₁H₁₂N₂O

Molare Masse: 188.23 g/mol



34

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.49 (s; 1H; H-2'), 7.35-7.25 (m; 5H; C₆H₅), 7.11 (s; 1H; H-5'), 6.83 (s; 1H; H-4'), 5.79 (s; 1H; OH), 4.84-4.80 (m; 1H; H-1), 4.14 (dd; ²J_{H,H} = 13.98 Hz, ³J_{H,H} = 4.09 Hz; 1H; H-2a), 4.03 (dd; ²J_{H,H} = 13.98 Hz, ³J_{H,H} = 7.79 Hz; 1H; H-2b).

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 142.3 (s; C-1''), 131.1 (s; C-2'), 128.5 (s; C₆H₅), 128.1 (s; C-4'), 127.8 (s; C-4''), 126.4 (s; C₆H₅), 120.5 (s; C-5'), 72.5 (s; C-1), 54.0 (s; C-2).

Literatur: D. Bankmann, *Untersuchungen zur Reaktivität imidazolium-basierter ionischer Flüssigkeiten*, Dissertation, Universität zu Köln, 2007.

3.2.2 1-(2-Hydroxy-2-phenyl)-3-methylimidazoliumiodid **1** (ARZ228)



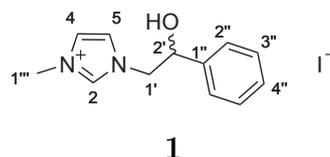
13.7 mL (31.2 g, 220 mmol, 1.10 eq) Methyljodid und 37.7 g (200 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)imidazol rac-**34** wurden in 200 mL Acetonitril 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert, dreimal mit je 50 mL Acetonitril gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 60.2 g (182 mmol, 91 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: C₁₂H₁₅N₂OI

Molare Masse: 330.17 g/mol

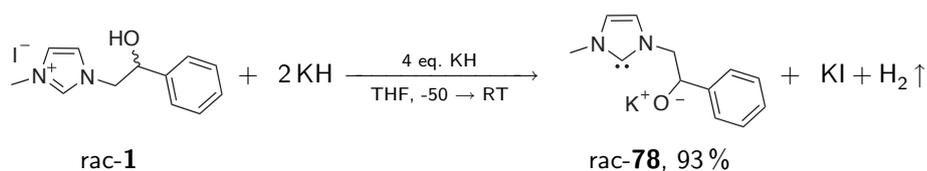


¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 9.08 (s; 1H; H-2), 7.69 (s; 2H; H-4, H-5), 7.43-7.29 (m; 5H; C₆H₅), 5.97 (d; ³J_{H,H} = 4.38 Hz; 1H; OH), 4.97-4.92 (m; 1H; H-2'), 4.42 (dd; ²J_{H,H} = 13.71 Hz, ³J_{H,H} = 2.84 Hz; 1H; H-1'a), 4.22 (dd; ²J_{H,H} = 13.71 Hz, ³J_{H,H} = 8.72 Hz; 1H; H-1'b), 3.88 (s; 3H; H-1''').

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 141.2 (s; C-1''), 136.7 (s; C-2), 128.3 (s; C₆H₅), 127.8 (s; C-4''), 126.0 (s; C₆H₅), 123.0 (s; C-4, C-5), 70.6 (s; C-2'), 55.6 (s; C-1'), 35.7 (s; C-1''').

Literatur: D. Bankmann, *Untersuchungen zur Reaktivität imidazolium-basierter ionischer Flüssigkeiten*, Dissertation, Universität zu Köln, 2007.

3.2.3 Kalium-1-(2-alkoxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazol-2-yliden (ARZ455)



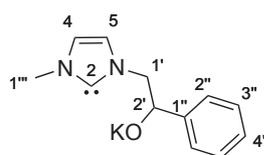
Unter Argonatmosphäre wurde bei -78 °C eine Suspension aus 4.13 g (12.5 mmol, 1.00 eq) 1-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazoliumiodid rac-1 in 25 ml absolutem Tetrahydrofuran innerhalb von 10 Minuten mit einer Suspension aus aus 2.01g (50.0 mmol, 4.00 eq) Kaliumhydrid in 15 ml absolutem Tetrahydrofuran versetzt. Nach 10 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die erhaltene dunkelrote Suspension unter Argonatmosphäre filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 2.35 g (11.6 mmol, 93 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: C₁₂H₁₄N₂O

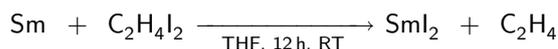
Molare Masse: 202.25 g/mol



¹H-NMR: (300 MHz, THF-*d*₈) δ = 7.41-7.38 (m; 2H)2H-2'', 7.15-7.13 (m; 2H)2H-3'', 7.04-7.01 (m; 1H)1H-4'', 6.71 (s; 1H; H-4/H-5), 6.61 (s; 1H; H-4/H-5), 5.13-5.09 (m; 1H; 1'), 3.93-3.69 (m; 2H; 2'), 3.57 (s; 3H; 1'''),

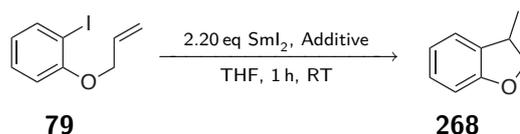
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, THF- d_8) $\delta = 211.2$ (s; C-2), 154.7 (s; C-1''), 127.5 (s; C-3''), 126.2 (s; C-2''), 124.7 (s; C-4''), 119.3 (s; C-4/C-5), 118.8 (s; C-4/C-5), 80.1 (s; C-1'), 64.1 (s; C-1'), 37.1 (s; C-1''').

3.2.4 0.1 M Samariumdiiodid-Tetrahydrofuran-Lösung (ARZ304)



Unter Argonatmosphäre wurden 1.65 g (11.0 mmol, 1.10 eq) Samarium in 95.0 mL absolutem Tetrahydrofuran suspendiert. Bei 0 °C wurde eine Lösung aus 2.82 g (10.0 mmol, 1.00 eq) 1,2-Diodethan in 5.00 mL absolutem Tetrahydrofuran zugetropft und das Gemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

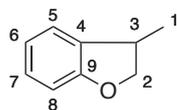
3.2.5 Samarium-Grignard-Reaktion (ARZ259/260/261)



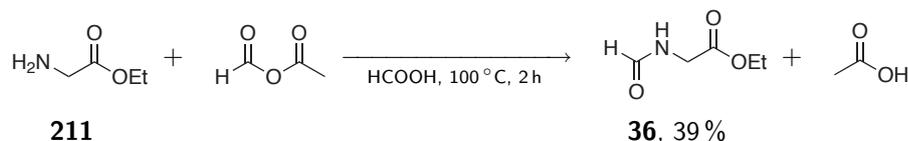
Unter Argonatmosphäre wurden 5.50 mL (0.55 mmol, 1.00 eq) Samariumdiiodid-Tetrahydrofuran-Lösung mit 360 μL (276 mg, 1.70 mmol, 3.09 eq) Hexamethylphosphorsäuretriamid oder 120 mg (500 μmol) 1-(2-Kaliumalkoxy-2-phenylethyl)-3-methylimidazol-2-yliden oder ohne Zusatz in 5.5 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst und tropfenweise eine Lösung aus 65.0 mg (250 μmol) *O*-Allyl-2-iodphenol **79** in 1 mL absolutem Tetrahydrofuran gegeben und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 5 mL wässriger Salzsäure (1 M) versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene klare Lösung wurde viermal mit je 5 mL einer Mischung *n*-Pentan und Diethylether (1:1) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 5 mL Wasser, einmal mit 5 mL gesättigter wässriger Natriumcarbonat und einmal mit 5 mL gesättigter wässriger Natriumchlorid extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Summenformel: $C_9H_{10}O$
Molare Masse: 134.2 g/mol

ESI MS MS: $m/z = 134.0 (M^+)$.
(pos., charakt.)

**268**

1H -NMR: (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.18-7.09$ (m; 2H; H-5,H-6), 6.89-6.85 (m; 1H; H-7), 6.79 (d; $^3J_{H,H} = 8.11$ Hz; 1H; H-8), 4.68 (d; $^3J_{H,H} = 9.17$ Hz; 1H; H-2 (trans)), 4.07 (d; $^3J_{H,H} = 7.72$ Hz; 1H; H-2 (cis)), 3.61-3.49 (s; 1H; H-3), 1.33 (d; $^3J_{H,H} = 6.87$ Hz; 3H; H-1').

3.3.2 *N*-Formylglycinethylester **36** (ARZ546)

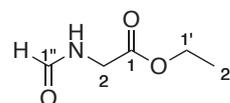
208 g (1.50 mmol, 1.00 eq) Glycinethylesterhydrochlorid **269** wurden in der Hitze in 184 mL Ameisensäure gelöst und unter Rühren in eine heiße Lösung aus 112 g (1.65 mol, 1.10 eq) Natriumformiat in 147 mL Ameisensäure eingetragen. Das Gemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und das Filtrat portionsweise mit 338 mL Essigsäureanhydrid versetzt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurde zwei Stunden bei 100 °C gerührt. Die Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 1.00 L Aceton aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. a) Der Rückstand wurde unter verminderten Druck ($3.3 \cdot 10^{-1}$ mbar, 114 °C Kopf-temperatur) destilliert. b) Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und mehrfach mit gesättigter wässriger Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: a) 49.4 g (376 mmol, 25 %); b) 77.7 g (592 mmol, 39 %)

Habitus: farblose Flüssigkeit

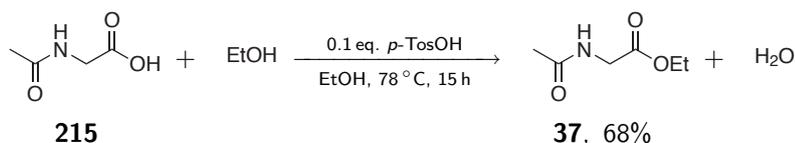
Summenformel: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$

Molare Masse: 131.13 g/mol

**36**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 8.39$ (bs; 1H; N-H), 8.10 (s; 1H; H-1 $''$), 4.10 (q; $^3J_{\text{H,H}} = 7.21$ Hz; 2H; H-1'), 3.87 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 6.04$ Hz; 2H; H-2), 1.19 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.21$ Hz; 3H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 170.1$ (s; C-1), 162.2 (s; C-1 $''$), 61.2 (s; C-1'), 39.8 (s; C-2), 14.6 (s; C-2').

3.3.3 *N*-Acetylglycinethylester **37** (ARZ544)

99.5 g (850 mmol, 1.00 eq) *N*-Acetylglycin **215** und 14.6 g (85.0 mmol, 0.10 eq) *p*-Toluolsulfonsäure wurden 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und mit gesättigter wässriger Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

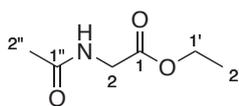
Ausbeute: 83.8 g (577 mmol, 68 %)

Habitus: farblose Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_3$

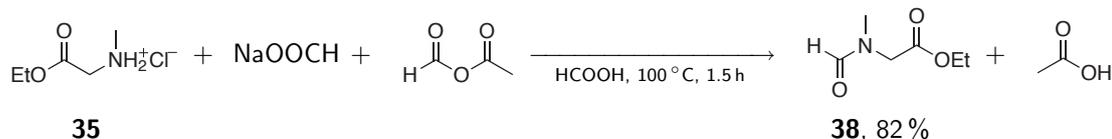
Molare Masse: 145.16 g/mol

FT-IR: (ATR) $\nu = 3258$ (w), 3082 (w), 1738 (s), 1638 (m), 1560 (m),
(charakt.) 1404 (m), 1375 (m), 1196 (bs), 1134 (m), 1030 (s), 716 (m),
602 (m).



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 8.26$ (bs; 1H; N-H), 4.08 (q;
 $^3J_{\text{H,H}} = 7.28$ Hz; 2H; H-1'), 3.79 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 5.86$ Hz; 2H; H-2),
1.85 (s; 3H; H-2''). 1.18 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.28$ Hz; 3H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 170.0$ (s; C-1), 169.7 (s; C-1''), 60.3
(s; C-1'), 34.6 (s; C-2), 22.3 (s; C-2''), 14.1 (s; C-2'),

3.3.4 *N*-Formyl-*N*-methylglycinethylester **38** (ARZ443)

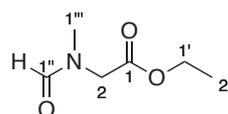
630 g (4.10 mol, 1.00 eq) *N*-Methylglycinethylesterhydrochlorid **35** wurden in der Hitze in 539 mL Ameisensäure gelöst und unter Rühren in eine heiße Lösung aus 337 g (4.96 mol, 1.21 eq) Natriumformiat in 441 mL Ameisensäure eingetragen. Das Gemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen und die erhaltene Suspension filtriert. Das Filtrat wurde portionsweise mit 1.00 L Essigsäureanhydrid versetzt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurde eineinhalb Stunden bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 1.00 L Acetone aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde bei 80–110 °C ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar, 75 °C Kopftemperatur) destilliert.

Ausbeute: 490 g (3.38 mol, 82 %)

Habitus: farblose Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_3$

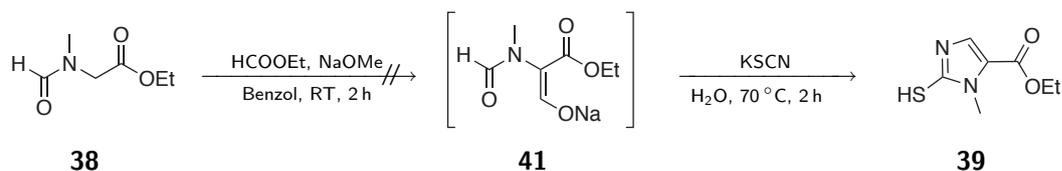
Molare Masse: 145.16 g/mol



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.09$ (s; 1H; H-1'''), 4.20 (q; $^3J_{\text{H,H}} = 7.28$ Hz; 2H; H-1'), 4.07 (s; 2H; H-2), 3.02 (s; 3H; H-1''), 1.26 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.28$ Hz; 3H; H-2').

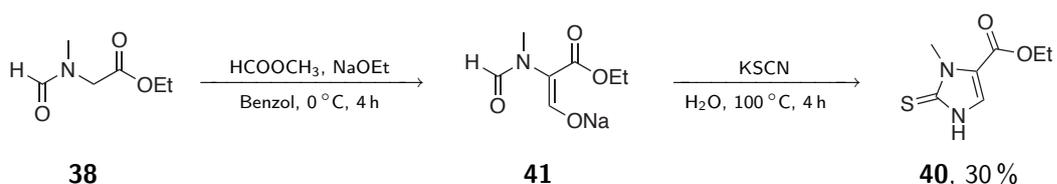
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 168.4$ (s; C-1), 163.0 (s; C-1'''), 61.5 (s; C-1'), 45.7 (s; C-2), 35.5 (s; C-1''), 14.2 (s; C-2').

3.3.5 Versuchte Darstellung von *N*-Methyl-2-mercaptoimidazol-5-carbonsäureethylester **39** (ARZ445)



Ein Lösung aus 47.9 g (330 mmol, 1.00 eq) *N*-Formyl-*N*-methylglycinethylester **38** und 80.0 mL (73.3 g, 990 mmol, 3.00 eq) Ameisensäureethylester wurde auf dem Eisbad innerhalb von eineinhalb Stunden portionsweise mit eine Suspension aus 21.4 g (396 mmol, 1.20 eq) Natriummethanolat in 70 mL Benzol versetzt, so dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 15 °C stieg. Anschließend wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Gemisch über Nacht im Kühlschrank bei 4 °C stehen gelassen. Die erhaltene Suspension wurde mit 100 mL Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde auf dem Eisbad langsam mit 65.6 mL (792 mmol, 2.40 eq) konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach der Zugabe von 38.5 g (396 mmol, 1.20 eq) Kaliumthiocyanat wurde die erhaltene Lösung zwei Stunden bei 50-70 °C gerührt und über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde auf 10 °C gekühlt, wobei sich eine geringe Menge Kaliumthiocyanat abschied. Die organische Phase des ersten Teilschritts wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Es wurde 40.9 g *N*-Formyl-*N*-methylglycinethylester **38** reisoliert.

3.3.6 *N*-Methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-4-carbonsäureethylester **40** (ARZ462)



In 245 mL (225 g, 3.03 mmol, 3.03 eq) Ameisensäureethylester wurden 100 g (689 mmol, 1.00 eq) *N*-Formyl-*N*-methylglycinethylester **38** wurden gelöst und bei 0 °C portionsweise mit einer Suspension aus 61.0 g (896 mmol, 1.30 eq) Natriummethanolat in 200 mL Benzol versetzt. Nach vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch mit 500 mL Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde auf 0 °C gekühlt, langsam mit 100 mL (1.21 mol, 1.76 eq) konzentrierter Salzsäure versetzt und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 80.3 g (826 mmol, 1.20 eq) Kaliumthiocyanat

zugeben und vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei eine farblose Feststoff kristallisierte. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

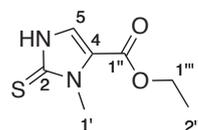
Ausbeute: 38.9 g (209 mol, 30 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $C_7H_{10}N_2O_2S$

Molare Masse: 186.23 g/mol

FT-IR: (ATR) $\nu = 3086$ (w), 3005 (bw), 2909 (bw), 1719 (s), 1487 (s),
(charakt.) 1445 (s), 1306 (m), 1242 (m), 1223 (s), 1152 (s), 1099 (bs),
1018 (m), 746 (s), 675 (m), 583 (m).

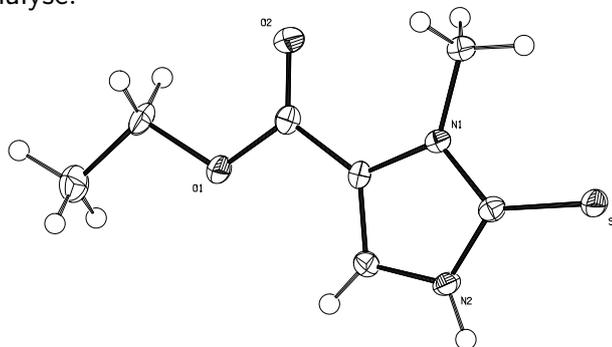


40

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 12.86$ (bs; 1H; N-H), 7.75 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 1.82$ Hz; 1H; H-4), 4.23 (q; $^3J_{\text{H,H}} = 7.02$ Hz; 2H; H-1''), 3.68 (s; 3H; H-1'), 1.26 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.02$ Hz; 3H; H-2'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 165.0$ (s; C-2), 158.3 (s; C-1''), 123.5 (s; C-5), 120.5 (s; C-4), 60.5 (s; C-1''), 32.5 (s; C-1'), 14.1 (s; C-2'').

Röntgenstrukturanalyse:



Summenformel	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂ S
Molmasse	186.23 g mol ⁻¹
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallklasse, Raumgruppe	triclinic, P-1
Abmessungen der Elementarzelle	a = 4.1610(3) Å, α = 96.706(4) ° b = 9.3950(9) Å, β = 93.499(6) ° c = 11.2001(12) Å, γ = 93.350(6) °
Elementarzellenvolumen	433.08(7) Å ³
Z	2
Errechnete Dichte	1.428 g m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.334 mm ⁻¹
F(000)	196
Kristallabmessungen	0.6 x 0.15 x 0.1 mm nicht schneidbar!
Θ-Bereich der Datensammlung	2.19 to 27.49 °
Index-Bereich	-4 ≤ h ≤ 5, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 9
gesammelte Reflexe / unabhängige	2471 / 1892 [R(int) = 0.0322]
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	1475
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / restraints / Parameter	1892 / 0 / 149
Goodness-of-fit für F ²	0.991
R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0879
R-Indices	R1 = 0.0537, wR2 = 0.0928
Restelektronendichte	0.246 und -0.357 e Å ⁻³

3.3.7 Natrium-3-ethoxy-2-(N-methylmethanamido)-3-oxoprop-1-en-1-olat **41** (ARZ485)



Eine Lösung aus 10.0 g (68.9 mmol, 1.00 eq) *N*-Formyl-*N*-methylglycinethylester **38** in 22.5 mL (20.7 g, 279 mmol, 4.05 eq) Ameisensäureethylester wurde bei 0 °C portionsweise

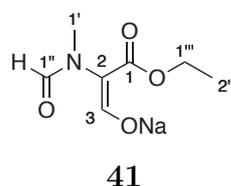
mit einer Suspension aus 5.00 g (73.5 mmol, 1.07 eq) Natriumethanolat in 20 mL Benzol versetzt und anschließend zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wurde in 250 mL Diethylether eingetragen, wobei sich ein beigefarbener Feststoff abschied. Dieser wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 12.2 g (62.6 mmol, 86 %)

Habitus: hellbeiger Feststoff

Summenformel: $C_7H_{10}NO_4Na$

Molare Masse: 195.15 g/mol



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 8.89 (bs; 1H; H-3), 7.76 (m; 1H; H-1''), 3.91 (q; $^3J_{\text{H,H}} = 6.62$ Hz; 2H; H-1'''), 2.69 (s; 3H; H-1'), 1.11 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 6.62$ Hz; 3H; H-2''').

3.3.8 Kalium-3-ethoxy-2-(*N*-methylmethanamido)-3-oxoprop-1-en-1-olat **42** (ARZ486)

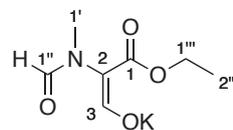


Analog zur Vorschrift für Natrium-3-ethoxy-2-(*N*-methylmethanamido)-3-oxoprop-1-en-1-olat **41** (Exp. 3.3.7, S. 230) wurde Kalium-3-ethoxy-2-(*N*-methylmethanamido)-3-oxoprop-1-en-1-olat **42** aus 10.0 g (68.9 mmol, 1.00 eq) *N*-Formyl-*N*-methylglycinethylester **38** und 8.20 g (73.1 mmol, 1.06 eq) Kalium-*tert.*-butanolat dargestellt.

Ausbeute: 13.12 g (62.2 mmol, 85 %)

Habitus: farbloser Feststoff

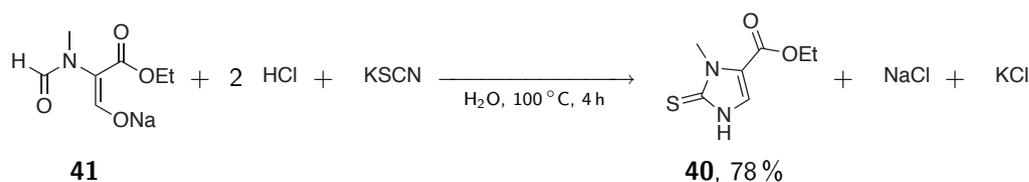
Summenformel: $C_7H_{10}NO_4K$
 Molare Masse: 211.257 g/mol



42

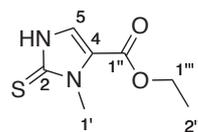
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 8.87 (bs; 1H; H-3), 7.75 (m; 1H; H-1''), 3.92 (q; $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.63 Hz; 2H; H-1'''), 2.68 (s; 3H; H-1'), 1.10 (t; $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.63 Hz; 3H; H-2''').

3.3.9 *N*-Methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazole-4-carbonsäureethylester 40 aus Natrium-3-ethoxy-2-(*N*-methylmethanamido)-3-oxoprop-1-en-1-olat 41 (ARZ489)



11.7 g (60.0 mmol, 1.00 eq) Natrium-3-ethoxy-2-(*N*-methylmethanamido)-3-oxoprop-1-en-1-olat **41** wurde in 50 mL Wasser gelöst. Bei 0 °C wurden 18.9 mL (228 mmol, 3.80 eq) konzentrierte Salzsäure zugetropft. Nach 10 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurden 8.03 g (82.6 mmol, 1.38 eq) Kaliumthiocyanat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und 10 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der kristallisierte Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

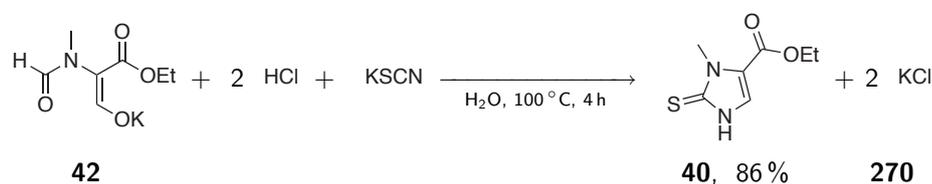
Ausbeute: 8.69 g (46.9 mol, 78 %)
 Habitus: farbloser Feststoff

**40**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = identisch zu Exp. 3.3.6, S. 228

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = identisch zu Exp. 3.3.6, S. 228

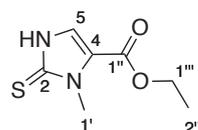
3.3.10 *N*-Methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazole-4-carbonsäureethylester **40** aus Kalium-3-ethoxy-2-(*N*-methylethanimido)-3-oxoprop-1-en-1-olat **42** (ARZ490)



12.0 g (60.0 mmol, 1.00 eq) Kalium-3-ethoxy-2-(*N*-methylethanimido)-3-oxoprop-1-en-1-olat **42** wurde analog zu Experiment 3.3.9, Seite 232 mit 8.03 g (82.6 mmol, 1.38 eq) Kaliumthiocyanat umgesetzt.

Ausbeute: 9.52 g (51.4 mol, 86 %)

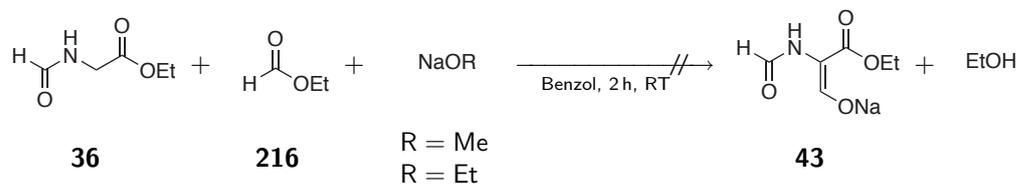
Habitus: farbloser Feststoff

**40**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = identisch zu Exp. 3.3.6, S. 228

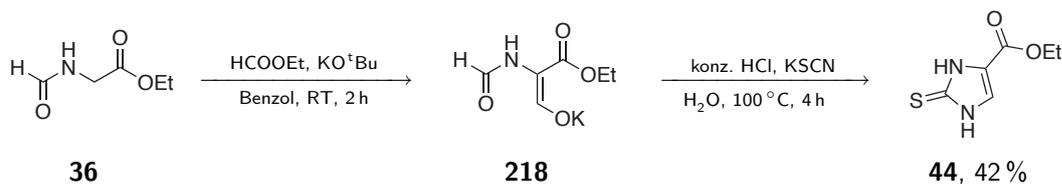
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = identisch zu Exp. 3.3.6, S. 228

3.3.11 Versuche zur Darstellung von Natrium-3-ethoxy-2-methanamidomethyl-3-oxoprop-1-en-1-olat **43** (ARZ545/547/549)



Eine Suspension aus A: 3.24 g (60.0 mmol, 1.20 eq) Natriummethanolat, B: A: 6.48 g (120 mmol, 2.40 eq) Natriummethanolat oder C: 3.74 g (55.0 mmol, 1.10 eq) Natriummethanolat in 20 mL Benzol wurde bei 0 °C langsam zu einer Lösung aus 6.56 g (50.0 mmol, 1.00 eq) *N*-Formylglycinethylester in 12.1 mL (11.1 g, 150 mmol, 1.00 eq) Ameisensäureethylester gegeben. Die Suspension wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 50 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde unter vermindertem Druck eingengt. Es wurden A: 6.30 g (48.0 mmol, 96 %), B: 5.80 g (44.2 mmol, 88 %) oder C: 5.40 g (41.2 mmol, 82 %) *N*-Formylglycinethylester reisoliert.

3.3.12 2-Thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazol-4-carbonsäureethylester **44** (ARZ550)



Eine Suspension aus 28.8 g (257 mmol, 1.10 eq) Kalium-*tert.*-butanolat in 100 mL Benzol wurde langsam zu einer eiskalten Lösung aus 30.6 g (233 mmol, 1.00 eq) *N*-Formylglycinethylester **36** in 56.6 mL (51.9 g, 700 mmol, 3.00 eq) Ameisensäureethylester gegeben. Die Suspension wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 500 mL Diethylether eingetragen. Der ausgefallene Feststoff **218** wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Der erhaltene Feststoff (38.0 g) wurde in 170 mL Wasser gelöst, auf 0 °C gekühlt und langsam tropfenweise mit 42.5 mL (513 mmol, 2.20 eq) konzentrierter Salzsäure versetzt und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 25.0 g (257 mmol, 1.10 eq) Kaliumthiocyanat wurde vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der kristallisierte Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

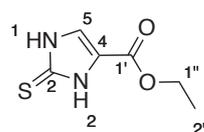
Ausbeute: 16.9 g (98.1 mol, 42 %)

Habitus: gelblicher Feststoff

Summenformel: $C_6H_8N_2O_2S$

Molare Masse: 172.20 g/mol

FT-IR: (ATR) $\nu = 3061$ (bw), 1722 (m), 1468 (m), 1431 (m), 1314 (s),
(charakt.) 1157 (s), 1092 (w), 1020 (m), 991 (m), 795 (m), 746 (m),
679 (m).

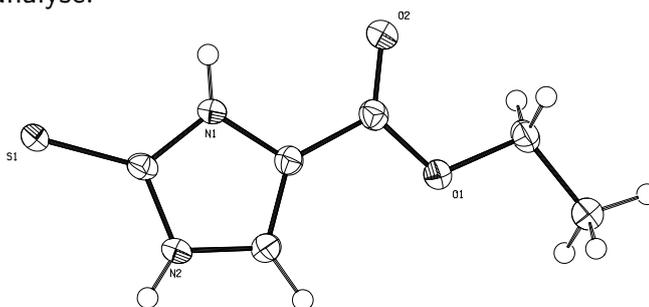


44

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 12.75$ (bs; 1H; N-H), 12.55 (bs; 1H; N-H), 7.63 (s; 1H; H-4), 4.21 (q; $^3J_{\text{H,H}} = 7.07$ Hz; 2H; H-1''), 1.24 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.07$ Hz; 3H; H-2'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 164.0$ (s; C-2), 157.9 (s; C-1'), 122.9 (s; C-5), 120.5 (s; C-4), 60.5 (s; C-1''), 14.1 (s; C-2'').

Röntgenstrukturanalyse:



Summenformel

$C_6H_8N_2O_2S$

Molmasse

$172.20 \text{ g mol}^{-1}$

Messtemperatur

100(2) K

Wellenlänge

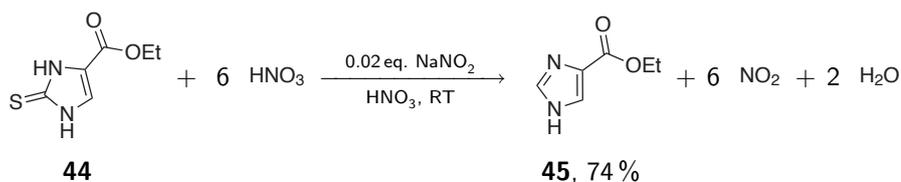
0.71073 Å

Kristallklasse, Raumgruppe

monoclinic, P21/n

Abmessungen der Elementarzelle	$a = 8.4995(5) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 6.2122(3) \text{ \AA}, \beta = 102.079(3)^\circ$ $c = 15.3156(10) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$790.77(8) \text{ \AA}^3$
Z	4
Errechnete Dichte	1.446 g m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.359 mm^{-1}
F(000)	360
Kristallabmessungen	$0.25 \times 0.1 \times 0.04 \text{ mm}$
Θ -Bereich der Datensammlung	$2.54 \text{ to } 27.00^\circ$
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10, -5 \leq k \leq 7, -17 \leq l \leq 19$
gesammelte Reflexe / unabhängige	$4239 / 1724$ [R(int) = 0.0210]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1452
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / restraints / Parameter	$1724 / 0 / 132$
Goodness-of-fit für F^2	1.076
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0284, wR2 = 0.0741$
R-Indices	$R1 = 0.0363, wR2 = 0.0773$
Restelektronendichte	$0.331 \text{ und } -0.217 \text{ e \AA}^{-3}$

3.3.13 1*H*-Imidazol-4-carbonsäureethylester **45** (ARZ557)



26.0 mL (582 mmol, 4.85 eq) konzentrierte Salpetersäure wurden in 130 mL eisgekühltes Wasser eingetragen und mit 140 mg (2.03 mmol, 0.02 eq) Natriumnitrit versetzt. Unter intensivem Rühren wurden 20.6 g (120 mmol, 1.00 eq) 2-Thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazole-4-carbonsäureethylester **44** in kleinen Portionen zugeben, so dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 25 bis 30 °C nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurde 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das eisgekühlte Reaktionsgemisches wurde langsam mit konzentrierter wässriger Ammoniaklösung versetzt bis die Lösung einen pH-Wert von

8 hatte. Das Gemisch wurde über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen und filtriert. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

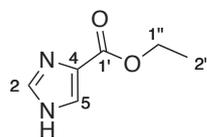
Ausbeute: 12.5 g (16.9, mol, 74 %)

Habitus: hellgelber Feststoff

Summenformel: $C_6H_8N_2O_2$

Molare Masse: 140.14 g/mol

FT-IR: (ATR) $\nu = 2799$ (bw), 2646 (w), 2583 (w), 1711 (s), 1443 (m),
(charakt.) 1335 (m), 1315 (m), 1173 (bs), 1082 (m), 1022 (m), 986 (m),
864 (m), 764 (s), 662 (s).

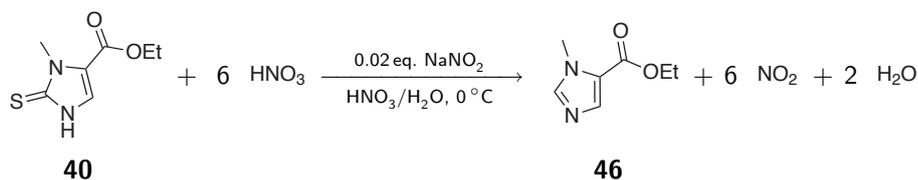


45

1H -NMR: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 12.41$ (bs; 1H; N-H), 7.78 (s; 2H; H-2,H-5), 4.22 (q; $^3J_{H,H} = 7.17$ Hz; 2H; H-1''), 1.26 (t; $^3J_{H,H} = 7.17$ Hz; 3H; H-2'').

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 161.9$ (s; C-1'), 136.1 (s; C-2,C-5), 59.5 (s; C-1''), 14.3 (s; C-2'').

3.3.14 *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-carbonsäureethylester **46** (ARZ465)



40

46

35.0 g (189 mmol, 1.00 eq) *N*-Methyl-2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazole-4-carbonsäureethylester **40** wurde in kleinen Portionen zu einer eisgekühlten Lösung aus 261 mg (3.78 mmol, 0.02 eq) Natriumnitrit und 45.5 mL (1.02 mol, 5.40 eq) konzentrierter Salpe-

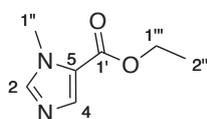
tersäure in 250 mL Wasser gegeben. Nachdem die Gasentwicklung (NO_x) beendet war, wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der pH-Wert der erhaltenen Lösung wurde mit Natriumcarbonat auf 10 eingestellt. Die Lösung wurde vier mal mit 250 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 27.2 g (177 mol, 93 %)

Habitus: farblose Flüssigkeit

Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$

Molare Masse: 154.17 g/mol

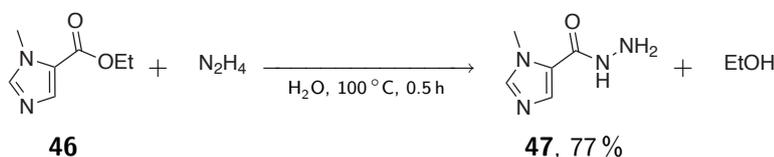


46

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 7.89$ (s; 1H; H-2), 7.61 (s; 1H; H-4), 4.25 (q; $^3J_{\text{H,H}} = 7.17$ Hz; 2H; H-1''), 3.82 (s; 3H; H-1'), 1.28 (t; $^3J_{\text{H,H}} = 7.17$ Hz; 3H; H-2'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 159.8$ (s; C-1'), 143.4 (s; C-2), 136.7 (s; C-3), 122.7 (s; C-5), 60.0 (s; C-1''), 33.7 (s; C-1'), 14.3 (s; C-2'').

3.3.15 *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-carbohydrazid 47 (ARZ468)



15.0 g (97.3 mmol, 1.00 eq) *N*-Methyl-1*H*-imidazole-5-carbonsäureethylester **46** wurde in 120 mL (124 g, 2.47 mol, 1.27 eq) Hydrazinhydrat gelöst und 30 Minuten bei 100 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt und

der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

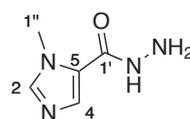
Ausbeute: 10.5 g (74.8 mol, 77 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $C_5H_8N_4O$

Molare Masse: 140.14 g/mol

FT-IR: (ATR) $\nu = 3312$ (w), 3210 (w), 3098 (w), 2997 (w), 1655 (m),
(charakt.) 1630 (m), 1497 (s), 1377 (m), 1250 (s), 1119 (m), 922 (m),
876 (m), 669 (m), 608 (m).

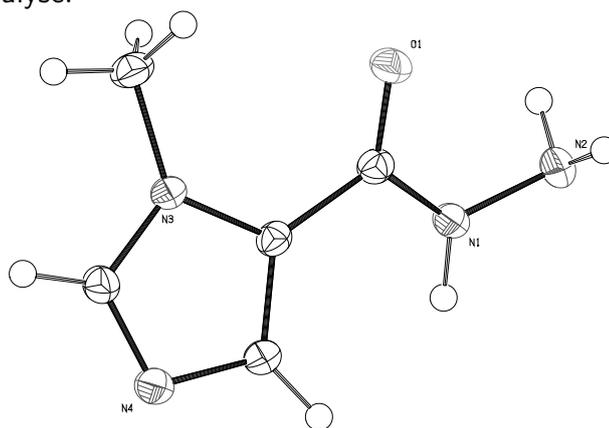


47

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 9.52$ (s; 1H; N-H), 7.72 (s; 1H; H-2),
7.50 (s; 1H; H-4), 4.37 (s; 2H; N-H₂), 3.80 (s; 3H; H-1'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 160.2$ (s; C-1'), 141.6 (s; C-2), 131.2
(s; C-4), 124.7 (s; C-5), 33.3 (s; C-1'').

Röntgenstrukturanalyse:

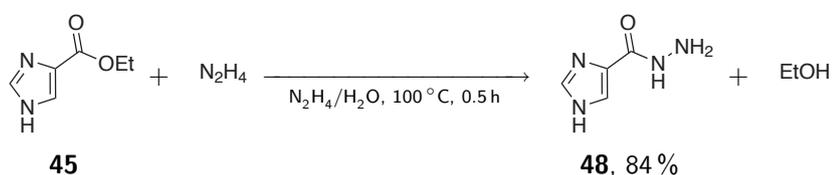


Summenformel

$C_5H_8N_4O$

Molmasse	140.15 g mol ⁻¹
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallklasse, Raumgruppe	monoclinic, P21
Abmessungen der Elementarzelle	a = 7.6568(7) Å, α = 90° b = 9.0094(5) Å, β = 100.452(3)° c = 9.5740(8) Å, γ = 90°
Elementarzellenvolumen	649.49(9) Å ³
Z	4
Errechnete Dichte	1.433 g m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.107 mm ⁻¹
F(000)	296
Kristallabmessungen	0.3 x 0.2 x 0.2 mm
Θ-Bereich der Datensammlung	2.71 to 27.00°
Index-Bereich	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 10, -10 ≤ l ≤ 12
gesammelte Reflexe / unabhängige	3299 / 1413 [R(int) = 0.0284]
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	1146
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / restraints / Parameter	1413 / 0 / 124
Goodness-of-fit für F ²	1.063
R-Indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0886
R-Indices	R1 = 0.0453, wR2 = 0.0925
Extinction coefficient 0.034(6) Rest- elektronendichte	0.249 und -0.209 e Å ⁻³

3.3.16 1*H*-Imidazole-4-carbohydrazid **48** (ARZ551)



1*H*-Imidazole-4-carbohydrazid **48** wurde analog zur Vorschrift für *N*-Methyl-1*H*-imidazole-5-carbohydrazid **47** (Exp. 3.3.15, S. 238) aus 9.10 g (64.9 mmol, 1.00 eq) 1*H*-Imid-

azole-4-carbonsäureethylester **45** dargestellt.

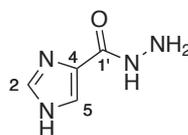
Ausbeute: 6.90 g (54.7 mol, 84 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $C_4H_6N_4O$

Molare Masse: 126.12 g/mol

FT-IR: (ATR) $\nu = 3177$ (bw), 2579 (bw), 1923 (bw), 1601 (m),
(charakt.) 1570 (s), 1518 (m), 1439 (m), 1339 (m), 1238 (m), 1225 (m),
1082 (s), 922 (m), 735 (s), 652 (s).

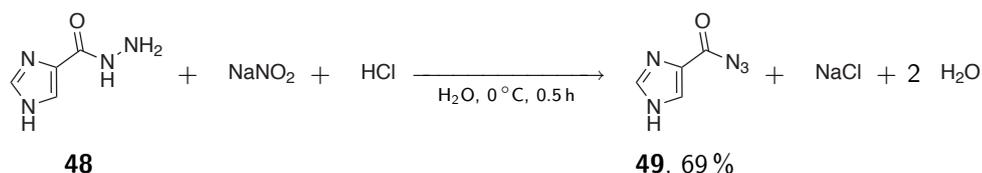


48

1H -NMR: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 9.09$ (bs; 1H; NH), 7.70 (s; 1H; H-2,H-5), 7.60 (s; 1H; H-2,H-5), 4.33 (bs; 2H; NH $_2$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 161.6$ (s; C-1'), 136.1 (s; C-2,C-5), 125.0 (s; C-4).

3.3.17 1H-Imidazol-4-carboxylazid **49** (ARZ559)



Eine eisgekühlte Lösung aus 16.0 g (127 mmol, 1.00 eq) 1H-Imidazol-4-carboxylhydrazid **48** in 27.2 mL (328 mmol, 2.58 eq) konzentrierte Salzsäure wurde tropfenweise mit einer Lösung aus 10.2 g (148 mmol, 1.17 eq) Natriumnitrit in 15 mL dest. Wasser versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 15 Minuten bei 0 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit kleinen Portionen Eiswasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

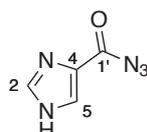
Ausbeute: 12.1 g (87.5 mol, 69 %)

Habitus: hellbrauner Feststoff

Summenformel: C₄H₃N₅O

Molare Masse: 137.10 g/mol

FT-IR: (ATR) ν = 3109 (bw), 2810 (bw), 2131 (m), 1686 (s), 1431 (m),
(charakt.) 1341 (m), 1321 (m), 1194 (bs), 1032 (s), 945 (m), 866 (m),
843 (m), 745 (s), 648 (s).

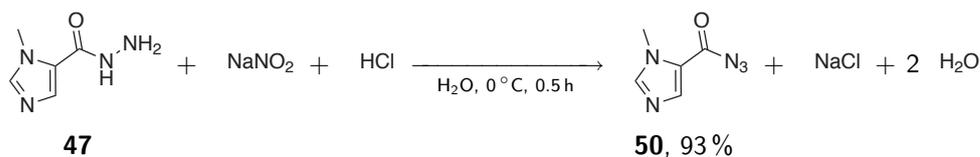


49

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = (s; 1H; N-H), (s; 1H; H-2), (s;
1H; H-5).

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 160.2 (s; C-1'), 141.6 (s; C-2), 131.2
(s; C-4), 124.7 (s; C-5).

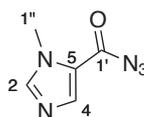
3.3.18 *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-carbonylazid 50 (ARZ497)



Eine eisgekühlte Lösung aus 55.2 g (394 mmol, 1.00 eq) *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-carboxyhydrazid **47** in 163 mL (1.97 mol, 5.00 eq) konzentrierter Salzsäure wurde langsam mit einer Lösung aus 54.4 g (788 mmol, 2.00 eq) Natriumnitrit in 100 ml Wasser versetzt und 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit kleinen Portionen Eiswasser gewaschen und vorsichtig unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 55.1 g (365 mmol, 93 %)

Habitus:	beigefarbener Feststoff
Summenformel:	C ₅ H ₅ N ₅ O
Molare Masse:	151.13 g/mol
FT-IR:	(ATR) $\nu = 3111$ (w), 2139 (m), 1680 (s), 1356 (m), 1221 (s), (charakt.) 1186 (s), 1128 (s), 995 (s), 918 (m), 853 (m), 737 (m), 654 (s), 608 (m).

**50**

¹ H-NMR:	(300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) $\delta = 8.05$ (s; 1H; H-2), 7.71 (s; 1H; H-4), 3.84 (s; 3H; H-1'').
¹³ C{ ¹ H}-NMR:	(75 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) $\delta = 163.5$ (s; C-1'), 145.6 (s; C-2), 139.4 (s; C-4), 123.6 (s; C-5), 34.6 (s; C-1'').

3.3.19 1*H*-Imidazol-4-yl-*tert.*-butylcarbamate **51** (ARZ560)

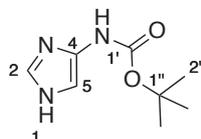


11.5 g (84.0 mmol, 1.00 eq) 1*H*-Imidazol-4-carbonylazid **49** wurde in 200 mL *tert.*-Butanol vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Aktivkohle in einem Gemisch aus Ethanol und Ethylacetat 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt und das Gemisch heiß filtriert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das kristallisierte Produkt **51** abfiltriert und restliches Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute:	9.02 g (49.2 mol, 59 %)
Habitus:	farbloser Feststoff

Summenformel: $C_8H_{13}N_3O_2$

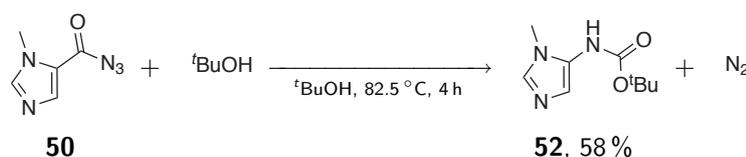
Molare Masse: 137.10 g/mol

**51**

1H -NMR: (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 11.76 (bs; 1H; H-1), 9.58 (bs; 1H; NH), 7.35 (d; $^3J_{H,H}$ = 1.38 Hz; 1H; H-2), 6.87 (bs; 1H; H-5), 1.43 (s; 9H; H-2'').

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) δ = 152.7 (s; C-1'), 137.8 (s; C-4), 131.3 (s; C-2), 101.6 (s; C-5), 78.4 (s; C-1''), 28.2 (s; C-2'').

3.3.20 *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbamate **52** (ARZ505)



N-Methyl-1*H*-imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbamate **52** wurde analog zur Vorschrift für 1*H*-Imidazol-4-yl-*tert.*-butylcarbamate **51** (Exp. 3.3.19, S. 243) aus 8.00 g (52.9 mmol) *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-carbonylazid **50** in 150 mL *tert.*-Butanol dargestellt.

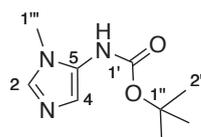
Ausbeute: 6.07 g (30.8 mol, 58%)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $C_9H_{15}N_3O_2$

Molare Masse: 197.24 g/mol

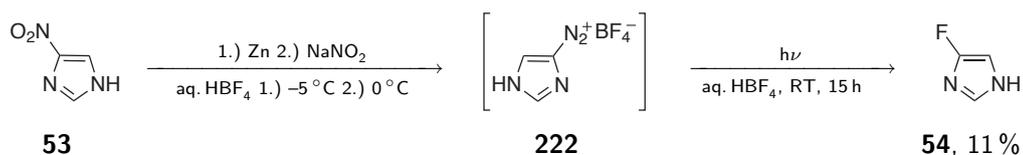
FT-IR: (ATR) ν = 2901 (bw), 1711 (m), 1593 (m), 1499 (m), 1275 (s), (charakt.) 1254 (m), 1157 (bs), 1049 (m), 1022 (), 899 (w), 760 (s).

**52**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 8.78$ (bs; 1H; NH), 7.44 (s; 1H; H-2), 6.64 (s; 1H; H-4), 3.41 (s; 3H; H-1'''), 1.43 (s; 9H; H-2'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 153.9$ (s; C-1'), 135.4 (s; C-2), 127.3 (s; C-5), 121.4 (s; C-4), 79.3 (s; C-1''), 30.1 (s; C-1'''), 28.2 (s; C-2'').

3.3.21 Reduktion und photochemische *in situ* Fluordediazotierung von 4-Nitroimidazol **53** (ARZ561)



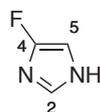
4.52 g (40.0 mmol, 1.00 eq) 4-Nitro-1*H*-imidazol **53** wurden in 100 mL 50%ige wässriger Tetrafluorborsäure gelöst, auf -10°C gefühlt und 8.50 g (130 mmol, 3.25 eq) Zink in kleinen Portionen eingetragen, so dass die Temperatur nicht über -5°C stieg. Nach beendeter Zugabe wurde langsam ein Lösung aus 3.04 g (44.0 mmol, 1.10 eq) Natriumnitrit in 10 mL Wasser zugetropft und die Mischung mit 100 mL 50%ige wässriger Tetrafluorborsäure verdünnt. Die orangefarbene Mischung wurde bei Raumtemperatur 15 Stunden mit einer Quecksilberhochdruckdampflampe (450 Watt) belichtet. Die erhaltene Lösung wurde mit gesättigter Natriumhydroxidlösung neutralisiert und 24 Stunden kontinuierlich mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über Calciumchlorid getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Sublimation gereinigt.

Ausbeute: 378 mg (4.39 mmol, 11 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $C_3H_3N_2F$
 Molare Masse: 86.07 g/mol

Schmelzpunkt: 107 (Lit.: 101-104 [71])

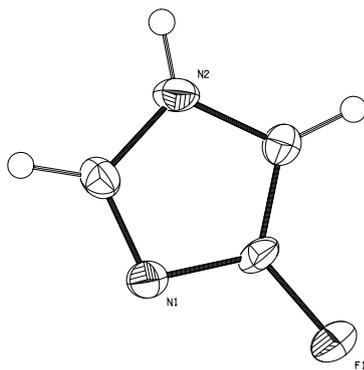


54

1H -NMR: (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 12.0 (s; 1H; NH), 7.19 (s; 1H; H-3),
 6.75 (d; $^3J_{H,F}$ = 8.28 Hz; 1H; H-5).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) δ = 156.5 (d; $^1J_{H,F}$ = 227 Hz; C-4), 129.3
 (d; $^3J_{H,F}$ = 18.5 Hz; C-2), 94.3 (d; $^2J_{H,F}$ = 39.8 Hz; C-5).

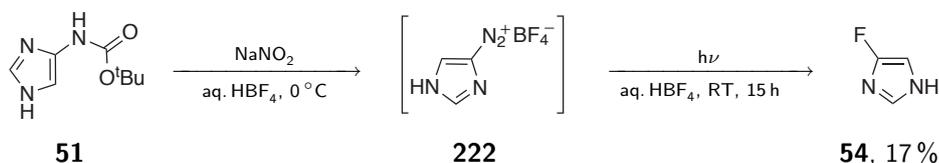
Röntgenstrukturanalyse:



Summenformel	$C_3H_3FN_2$
Molmasse	86.07 g mol $^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallklasse, Raumgruppe	orthorhombic, Pnma
Abmessungen der Elementarzelle	a = 5.482(2) Å, α = 90° b = 9.969(3) Å, β = 90° c = 26.311(9) Å, γ = 90°
Elementarzellenvolumen	1437.9(8) Å 3
Z	16
Errechnete Dichte	1.590 g m $^{-3}$

Absorptionskoeffizient	0.141 mm ⁻¹
F(000)	704
Kristallabmessungen	.2 x .1 x .03 mm
Θ-Bereich der Datensammlung	1.55 to 26.99°
Index-Bereich	-6 ≤ h ≤ 7, -12 ≤ k ≤ 11, -9 ≤ l ≤ 33
gesammelte Reflexe / unabhängige	3478 / 1502 [R(int) = 0.1211]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	773
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / restraints / Parameter	1502 / 0 / 109
Goodness-of-fit für F^2	1.009
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0634, wR2 = 0.1342
R-Indices	R1 = 0.1477, wR2 = 0.1616
Restelektronendichte	0.252 und -0.261 e Å ⁻³

3.3.22 Photochemische *in situ* Fluordediazotierung von 1*H*-Imidazol-4-yl-*tert.*-butylcarbammat **51** (ARZ562)



7.32 g (40.0 mmol, 1.00 eq) 1*H*-Imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbammat **51** wurden in 180 mL 50 %ige wässriger Tetrafluorborsäure gelöst, auf 0 °C gefühlt und langsam ein Lösung aus 3.04 g (44.0 mmol, 1.10 eq) Natriumnitrit in 10 mL Wasser zugetropft. Die orangefarbene Mischung wurde bei Raumtemperatur 15 Stunden mit einer Quecksilberhochdruckdampflampe (450 Watt) belichtet. Die erhaltene Lösung wurde mit gesättigter Natriumhydroxidlösung neutralisiert und 24 Stunden kontinuierlich mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über Calciumchlorid getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Sublimation gereinigt.

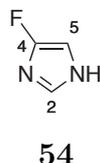
Ausbeute: 585 mg (6.80 mmol, 17%)

Habitus: farbloser Feststoff

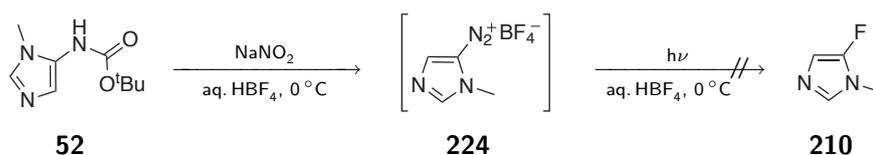
Summenformel: C₃H₃N₂F

Molare Masse: 86.07 g/mol

Schmelzpunkt: 106 (Lit.: 101-104 [71])

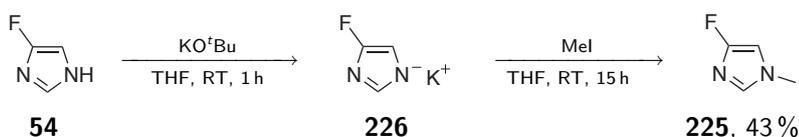
 $^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6) δ = identisch zu Exp. 3.3.21, S. 245 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (300 MHz, DMSO- d_6) δ = identisch zu Exp. 3.3.21, S. 245

3.3.23 Photochemische *in situ* Fluordiazotierung von *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbammat **52** (ARZ563)



7.89 g (40.0 mmol) *N*-Methyl-1*H*-imidazol-5-yl-*tert.*-butylcarbammat **52** wurden in 180 mL 50 %ige wässriger Tetrafluorborsäure gelöst, auf 0 °C gefühlt und langsam ein Lösung aus 3.04 g (44.0 mmol, 1.10 eq) Natriumnitrit in 10 mL Wasser zugetropft. Die dunkelrotfarbene Mischung wurde bei 0 °C 15 Stunden mit einer Quecksilberhochdruckdampfampe (450 Watt) belichtet. Die erhaltene Lösung wurde mit gesättigter Natriumhydroxidlösung neutralisiert und 24 Stunden kontinuierlich mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über Calciumchlorid getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde keine Produkt erhalten.

3.3.24 Alkylierung von 4-Fluorimidazol **54** unter basischen Bedingungen (ARZ564)



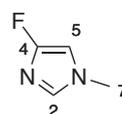
Eine Suspension aus 689 mg (8.00 mmol, 1.00 eq) 4-Fluor-1*H*-imidazol **54** und 898 mg (8.00 mmol, 1.00 eq) Kalium-*tert.*-butylat in 45 mL absolutem Tetrahydrofuran wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und eine Lösung aus 498 μ L (1.13 g, 8.00 mmol, 1.00 eq) Methyljodid in 5 mL absolutem Tetrahydrofuran zugetropft. Die Mischung wurde 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, über CELITE filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 344 mg (3.44 mmol, 43 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: C₄H₅N₂F

Molare Masse: 100.09 g/mol

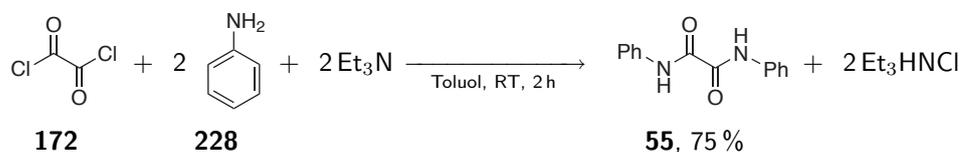


225

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.28 (s; 1H; H-2), 6.83-6.80 (m; 3H; H-5), 3.56 (s; 3H; H-).

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 157.1 (d; ¹*J*_{H,F} = 256 Hz; C-4), 131.8 (s; ³*J*_{H,F} = 17.3 Hz; C-2), 99.2 (d; ²*J*_{H,F} = 39.6 Hz; C-5), 67.6 (s; C-1').

3.4 Synthese von Bisimidoyldichloriden

3.4.1 *N,N'*-Bisphenyloxalsäurediamid **55** (ARZ424)

18.2 mL (18.6 g, 200 mmol, 2.00 eq) Anilin **228** und 28.1 mL (20.2 g, 200 mmol, 2.00 eq) Triethylamin wurden in 200 mL Toluol gelöst. Unter Eiskühlung und intensivem Rühren wurden langsam 8.59 mL (12.7 g, 100 mmol, 1.00 eq) Oxalylchlorid **172** zugetropft, so dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 10 °C stieg. Die erhaltene Suspension wurde anschließend zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 50 mL Methanol gewaschen und bei 60 °C im Feinvakuum getrocknet.

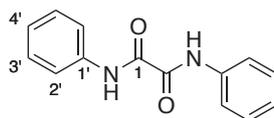
Ausbeute: 18.1 g (75.3 mmol, 75 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: C₁₄H₁₂N₂O₂

Molare Masse: 240.26 g/mol

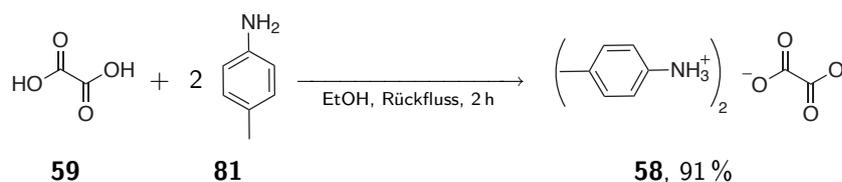
Schmelzpunkt: 246 °C (Literatur: 247 °C [163])



55

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 10.83 (s; 4H; N-H), 7.86 (bs; 4H; H-2'), 7.38 (bs; 4H; H-3'), 7.16 (bs; 2H; H-4').

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 158.6 (s; C-1), 137.6 (s; C-1'), 128.78 (s; C-2'), 124.6 (s; C-4'), 120.4 (s; C-3').

3.4.4 Bis(*p*-tolylammonium)oxalat **58** (ARZ2009-107a)

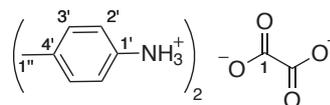
10.7 g (100 mmol, 2.00 eq) *p*-Toluidine **81** und 4.50 g (50.0 mmol, 2.00 eq) Oxalsäure **59** wurden in 150 mL Ethanol zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene, farblose Feststoff abfiltriert mit Methanol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.5 g (45.1 mmol, 91 %)

Habitus: farbloser Feststoff

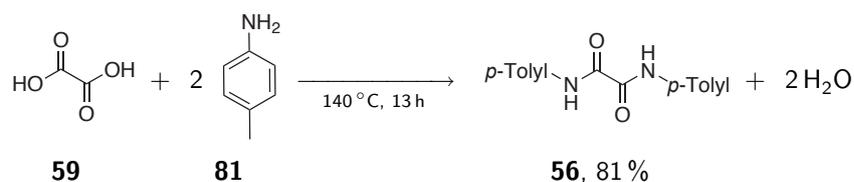
Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$

Molare Masse: 298.29 g/mol

**58**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 7.30$ (bs; 6H; NH_3), 6.89-6.87 (m; 4H; H-3'), 6.59-6.57 (m; 4H; H-2'), 2.15 (s; 6H; H-1'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 162.2$ (s; C-1), 143.6 (s; C-4'), 129.4 (s; C-3'), 126.0 (s; C-1'), 115.4 (s; C-2'), 20.2 (s; C-1'').

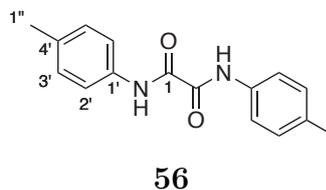
3.4.6 *N,N'*-Bis(*p*-tolyl)oxalsäurediamid **56** aus Oxalsäure **59** (ARZ2009-020)

42.9 g (400 mmol, 2.00 eq) *p*-Toluidin **81** und 18.0 g (200 mmol, 1.00 eq) Oxalsäure **59** wurden in einem Mörser homogenisiert. Auf dem Sandbad wurden über 13 Stunden bei 140 °C Wasser entfernt. Der erhaltene leichtgraue Rückstand wurde in 200 mL Methanol eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Der schwer lösliche, farblose Feststoff wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 43.2 g (161 mmol, 81 %)

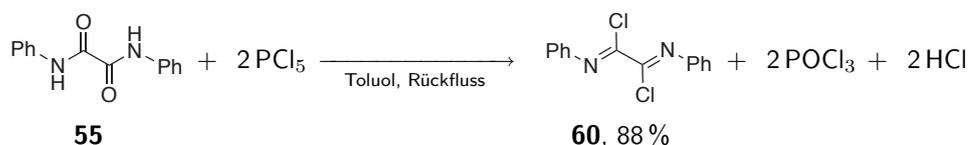
Habitus: farbloser Feststoff

Schmelzpunkt: 271 °C (Literatur: 272 °C [165])



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = identisch zu Exp. 3.4.2, S. 251

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = identisch zu Exp. 3.4.2, S. 251

3.4.7 *N,N'*-Bisphenyloxalsäurediimidoylchlorid **60** (ARZ425)

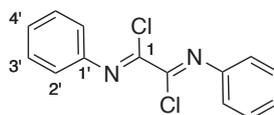
14.4 g (60.0 mmol, 1.00 eq) *N,N'*-Bisphenyloxalsäurediamid **55** wurden in 100 mL Toluol mit 25.0 g (120 mmol, 2.00 eq) Phosphorpentachlorid unter Rückfluss erhitzt bis eine klare gelbe Lösung erhalten wurde. Dies wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand in siedendem *n*-Hexan gelöst, mit Aktivkohle versetzt und 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration wurde das kristallisierte Produkt **60** abfiltriert, mit wenig *n*-Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 14.6 g (52.7 mmol, 88 %)

Habitus: gelber Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$

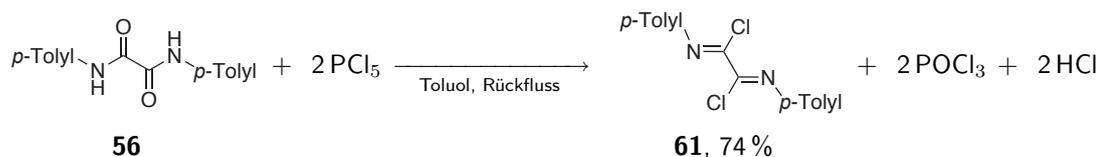
Molare Masse: 277.15 g/mol



60

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 7.60\text{-}7.55$ (m; 4H; H-3'), 7.42-7.37 (m; 2H; H-4'), 7.26-7.23 (m; 4H; H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 145.9$ (s; 2H; C-1), 138.8 (s; 2H; C-1'), 129.1 (s; 2H; C-2'), 126.8 (s; 2H; C-4'), 120.5 (s; 2H; C-3').

3.4.8 *N,N'*-Bis(*p*-tolyl)oxalsäurediimidoylchlorid **61** (ARZ2009-019b)

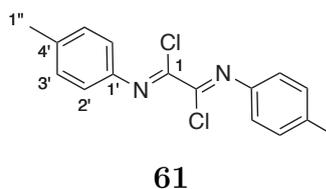
N,N'-Bis(*p*-tolyl)oxalsäurediimidoylchlorid **61** wurde analog zur Vorschrift für *N,N'*-Bisphenyloxalsäurediimidoylchlorid (Exp. 3.4.7, S. 256) aus 24.3 g (90.6 mmol, 1.00 eq) *N,N'*-Bis(*p*-tolyl)oxalsäurediamid **56** und 37.9 g (182 mmol, 2.01 eq) Phosphorpentachlorid dargestellt.

Ausbeute: 22.6 g (74.05 mmol, 82 %)

Habitus: gelber Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$

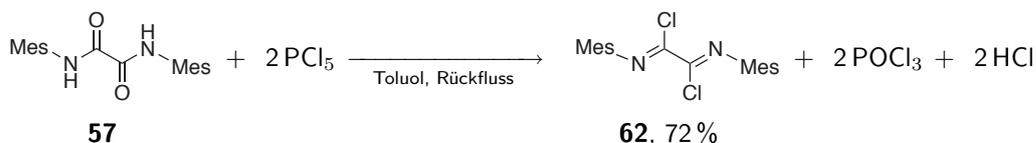
Molare Masse: 305.20 g/mol



$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 7.26$ (d; $^3J_{\text{H,H}} = 8.35$ Hz; 4H; H-3'), 7.08 (d; $^3J_{\text{H,H}} = 8.35$ Hz; 4H; H-2'), 2.40 (s; 6H; H-1'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 143.2$ (s; 2H; C-1), 137.9 (s; 2H; C-1'), 136.9 (s; 2H; C-4'), 129.7 (s; 4H; C-3'), 121.0 (s; 4H; C-2'), 21.3 (s; 2H; C-1'').

Literatur: D. Lindauer, R. Beckert, M. Doring, P. Fehling, H. Görls, „Zur aminolyse von bis-imidoylchloriden der oxalsäure. I. Umsetzung mit aromatischen und aliphatischen Aminen“, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 143–152.

3.4.9 *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylchlorid **62** (ARZ520b)

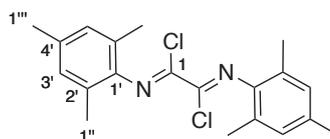
N,N'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylchlorid **62** wurde analog zu *N,N'*-Bisphenyloxalsäurediimidoylchlorid (Exp. 3.4.7, S. 256) aus 26.9 g (83.0 mmol, 1.00 eq) *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)oxalsäurediamid **57** und 35.4 g (170 mmol) Phosphorpentachlorid dargestellt.

Ausbeute: 21.7 g (59.9 mmol, 72 %)

Habitus: gelber Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$

Molare Masse: 361.31 g/mol

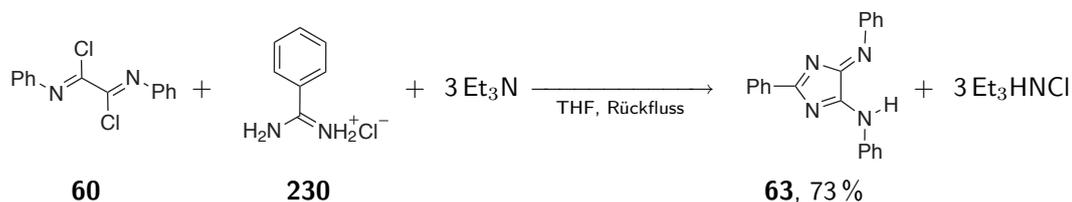


62

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 6.94$ (s; 4H; H-3'), 2.32 (s; 6H; H-1''), 2.11 (s; 12H; H-1').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 142.5$ (s; 2H; C-1), 139.1 (s; 2H; C-1'), 135.8 (s; 2H; C-4'), 128.9 (s; 4H; C-3'), 125.6 (s; 4H; C-2'), 21.1 (s; 2H; C-1'''), 17.9 (s; 2H; C-1'').

Literatur: D. Lindauer, R. Beckert, M. Doring, P. Fehling, H. Görls, „Zur aminolyse von bis-imidoylchloriden der oxalsäure. I. Umsetzung mit aromatischen und aliphatischen Aminen“, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 143–152.

3.5 Synthese von 4*H*-Imidazolen3.5.1 2-Phenyl-5-phenylamino-4-phenylimino-4*H*-imidazol **63** (ARZ426)

2.77 g (10.0 mmol, 1.00 eq) *N,N'*-Bisphenyloxalsäurediimidoylchlorid **60**, 1.57 g (10.0 mmol, 1.00 eq) Benzamidinhydrochlorid **230** und 4.21 mL (3.03 g, 30.0 mmol, 3.03 eq) Triethylamin wurden in 150 mL Tetrahydrofuran suspendiert und 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene dunkel rote Suspension wurde in 500 mL Toluol eingetragen und dreimal mit je 100 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und der dunkel rote Rückstand aus 120 mL Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 2.36 g (7.28 mmol, 73 %)

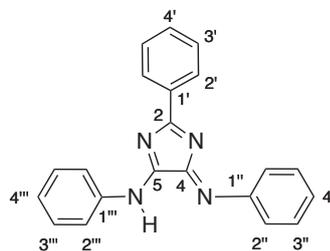
Habitus: roter Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4$

Molare Masse: 324.38 g/mol

Elementaranalyse: C: 77.40 %, H: 5.07 %, N: 17.15 % (berechnet C: 77.76 %, H: 4.97 %, N: 17.27 %)

Schmelzpunkt: 190 °C (Literatur: 192 °C [138])



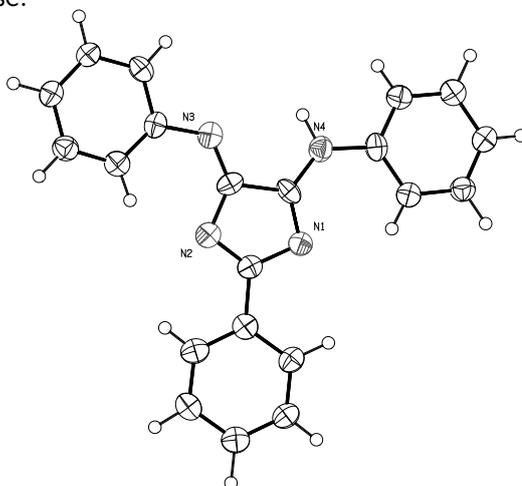
63

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.61\text{--}8.58$ (m; 2H; H-2'), 8.02–7.99 (m; 4H; H-2'',H-2'''), 7.66–7.62 (m; 1H; H-4'), 7.57–7.52 (s; 2H; H-3'), 7.51–7.46 (m; 4H; H-3'',H-3'''), 7.30–7.26 (m; 2H; H-4'',H-4'''). Für die aromatischen Reste in 4- und 5-Position traten nur einfache Signalsätze im ^1H -Spektrum auf.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 189.2$ (s; C-2), 163.8 (s; C-4,C-5), 142.9 (s; C-1'',C-1'''), 133.8 (s; C-4'), 131.9 (s; C-1'), 130.6 (s; C-2'), 129.2 (s; C-3'',C-3'''), 128.5 (s; C-3'), 126.7 (s; C-4'',C-4'''), 123.6 (s; C-2'',C-2'''). Für die aromatischen Reste in 4- und 5-Position traten nur einfache Signalsätze im ^{13}C -Spektrum auf.

Literatur: J. Atzrodt, J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, J. Fabian, „Fünfring-cycloamidine – neue farbige Heterocyclen mit ungewöhnlichen Eigenschaften. I. Synthese und spektrale Besonderheiten“, *J. prakt. Chem.* **1997**, 339, 729–734.

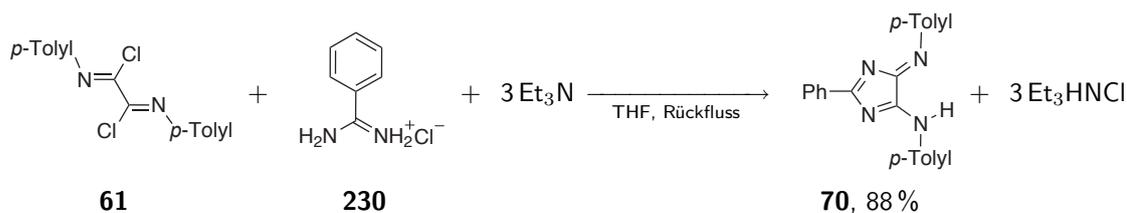
Röntgenstrukturanalyse:



Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4$
Molmasse	$324.38 \text{ g mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 \AA
Kristallklasse, Raumgruppe	monoclinic, P21/c

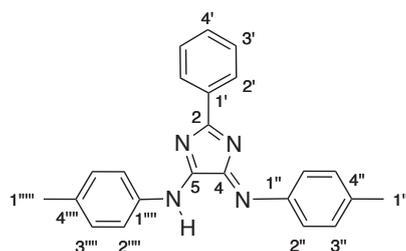
Abmessungen der Elementarzelle	$a = 14.507(3) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 5.4260(6) \text{ \AA}, \beta = 105.846(5)^\circ$ $c = 21.253(4) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Elementarzellenvolumen	$1609.3(5) \text{ \AA}^3$
Z	4
Errechnete Dichte	1.339 g m^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.082 mm^{-1}
F(000)	680
Kristallabmessungen	$0.6 \times 0.03 \times 0.03 \text{ mm}$
Θ -Bereich der Datensammlung	$1.99 \text{ to } 26.99^\circ$
Index-Bereich	$-18 \leq h \leq 18, -5 \leq k \leq 5, -27 \leq l \leq 15$
gesammelte Reflexe / unabhängige	7163 / 3030 [R(int) = 0.0694]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1452
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / restraints / Parameter	3030 / 0 / 290
Goodness-of-fit für F^2	0.917
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1104
R-Indices	R1 = 0.1500, wR2 = 0.1412
Restelektronendichte	0.315 und $-0.214 \text{ e \AA}^{-3}$

3.5.2 2-Phenyl-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **63** (ARZ487)



2-Phenyl-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **70** wurde aus 3.37 g (11.1 mmol, 1.00 eq) *N,N'*-Bis(*p*-Tolyl)oxalsäurediimidoylchlorid **61**, 1.74 g (11.1 mmol, 1.00 eq) Benzamidinhydrochlorid **230** und 4.70 mL (3.38 g, 33.4 mmol, 3.01 eq) Triethylamin analog zur Vorschrift für 2-Phenyl-5-phenylamino-4-phenylimino-4*H*-imidazol **63** (Exp. 3.5.1, S. 259) erhalten.

Ausbeute:	3.43 g (9.73 mmol, 88 %)
Habitus:	roter Feststoff
Summenformel:	C ₂₃ H ₂₀ N ₄
Molare Masse:	352.43 g/mol
Elementar- analyse:	C: 77.34 %, H: 5.79 %, N: 15.54 % (berechnet C: 77.38 %, H: 5.72 %, N: 15.90 %)
Schmelzpunkt:	208 °C (Literatur: 209 °C [138])



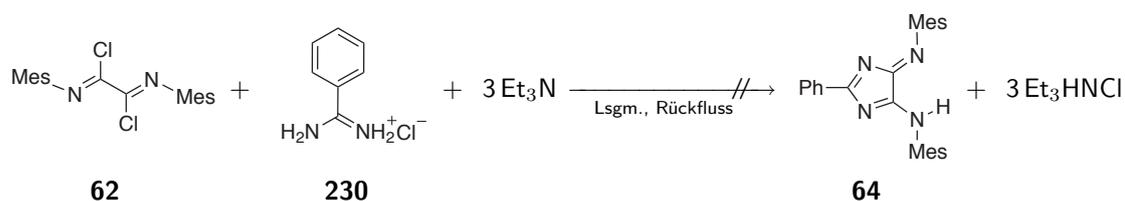
70

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.54-8.52 (m; 2H; H-2'), 7.86-7.85 (m; 4H; H-2'',H-2'''), 7.58-7.55 (m; 1H; H-4'), 7.49-7.46 (m; 2H; H-3'), 7.22-7.20 (m; 4H; H-3'',H-3'''), 2.34 (s; 6H; H-1'',H-1'''). Für die aromatischen Reste in 4- und 5-Position traten nur einfache Signalsätze im ¹H-Spektrum auf.

¹³C{¹H}-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 188.6 (s; C-2), 163.6 (s; C-4,C-5), 139.8 (s; C-1'',C-1'''), 136.8 (s; C-4'',C-4'''), 133.6 (s; C-4'), 132.4 (s; C-1'), 130.6 (s; C-2'), 129.9 (s; C-3'',C-3'''), 128.6 (s; C-3'), 123.7 (s; C-2'',C-2'''), 21.4 (s; C-1'',C-1'''). Für die aromatischen Reste in 4- und 5-Position traten nur einfache Signalsätze im ¹³C-Spektrum auf.

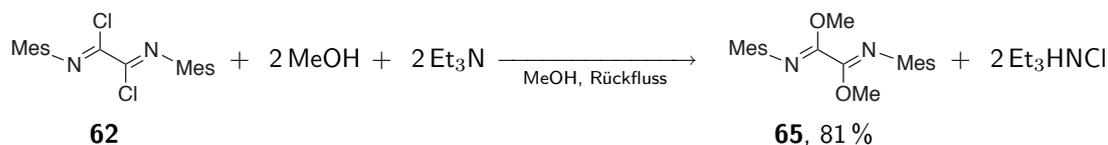
Literatur: J. Atzrodt, J. Brandenburg, C. Käßlinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görts, J. Fabian, „Fünfring-cycloamidine – neue farbige Heterocyclen mit ungewöhnlichen Eigenschaften. I. Synthese und spektrale Besonderheiten“, *J. prakt. Chem.* **1997**, *339*, 729–734.

3.5.3 Versuche zur Darstellung von 2-Phenyl-5-(2,4,6-trimethylphenyl)amino-4-(2,4,6-trimethylphenyl)imino-4*H*-imidazol **64** (ARZ2009-016a;-016b;-017)



3.61 g (10.0 mmol, 1.00 eq) *N,N'*-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylchlorid **62** 1.57 g (10.0 mmol, 1.00 eq) Benzamidinhydrochlorid **230** und 4.21 mL (3.03 g, 30.0 mmol, 3.00 eq) Triethylamin wurden in Tetrahydrofuran, Acetonitril unter Rückfluss oder in Dimethylformamid bei 100 °C 15 Stunden gerührt. Die Reaktionsverläufe wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Eine Umsetzung der Substrate konnte nicht beobachtet werden.

3.5.4 *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylmethylester **65** (ARZ2009-012)



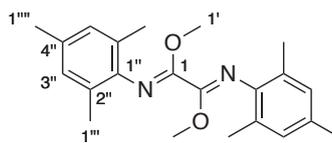
0.84 mL (607 mg, 6.0 mmol, 3.00 eq) Triethylamin, 314 mg (2.0 mmol, 1.00 eq) Benzamidinhydrochlorid **230** und 720 mg (2.00 mmol, 1.00 eq) *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylchlorid **62** wurden in 50 mL Methanol gelöst und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur schied sich ein Feststoff aus der Reaktionslösung ab. Dieser wurde abfiltriert, mit kleinen Portionen Methanol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.57 g (1.62 mmol, 81 %)

Habitus: farbloser Feststoff

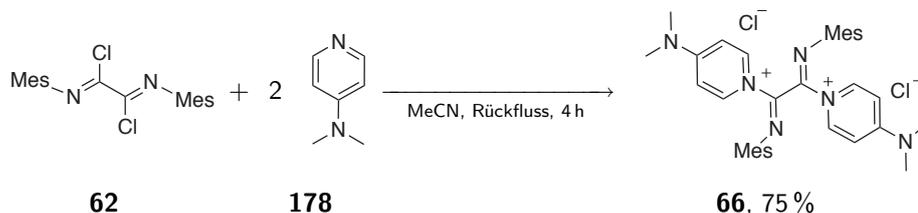
Summenformel: C₂₂H₂₈N₂O₂

Molare Masse: 352.47 g/mol

**65**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 6.64$ (s; 4H; H-3'''), 2.96 (s; 6H; H-1'''), 2.16 (s; 6H; H-1'), 1.53 (s; 12H; H-1''').

3.5.5 Bismesityloxalsäurediimidoylchlorid-DMAP-Addukt **66** (ARZ2009-070)



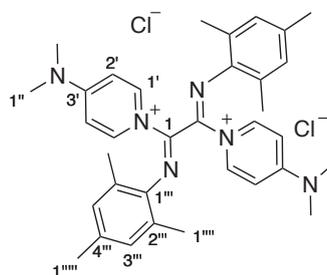
Eine Lösung aus 1.40 g (3.88 mmol, 1.00 eq) *N,N'*-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)oxalsäurediimidoylchlorid **62** und 970 mg (7.94 mmol, 2.05 eq) *p*-*N,N*-Dimethylaminopyridin **178** in 40 mL Acetonitril wurde vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene orange Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 20 mL Acetonitril gewaschen und aus Ethanol kristallisiert.

Ausbeute: 1.79 g (2.96 mmol, 76 %)

Habitus: orangener Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{Cl}_2$

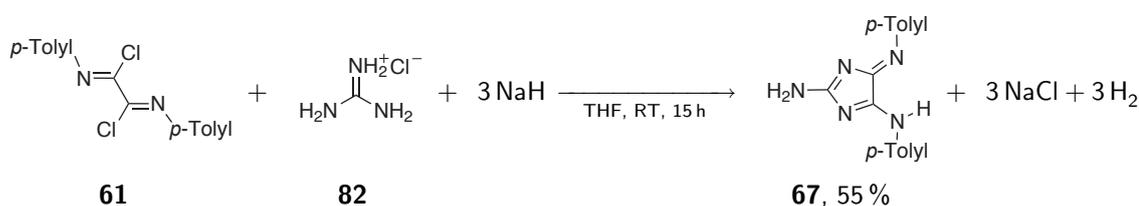
Molare Masse: 605.65 g/mol

**66**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 8.36-8.34 (m; 4H; H-2'), 7.16-7.14 (m; 4H; H-1'), 6.88 (m; 4H; H-3''), 3.24 (s; 12H; H-1''), 2.19 (s; 6H; H-1'''), 2.09 (s; 12H; H-1''').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) δ = 156.7 (s; C-3'), 154.0 (s; C-1), 141.0 (s; C-1'), 138.9 (s; C-1''), 136.3 (s; C-4''), 129.7 (s; C-3''), 127.9 (s; C-2''), 107.2 (s; C-2'), 40.8 (s; C-1''), 20.8 (s; C-1'''), 18.3 (s; C-1''').

3.5.6 2-Amino-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **67** (ARZ2009-104)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 325 mg (13.6 mmol, 3.01 eq) Natriumhydrid in 40 mL absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde 427 mg (4.52 mmol, 1.00 eq) Guanidinhydrochlorid **82** hinzugefügt, eine Stunde bei 0 °C gerührt und langsam eine Lösung aus 1.38 g (4.52 mmol, 1.00 eq) *N,N'*-Bis(*p*-tolyl)oxal säurediimidoylchlorid **61** in 20 mL absolutem Tetrahydrofuran zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde eine Stunde bei 0 °C und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die erhaltene Suspension filtriert. Das Filtrat wurde in 150 mL Toluol eingetragen und dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der orange Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 0.72 g (2.47 mmol, 55 %)

Habitus: oranger Feststoff

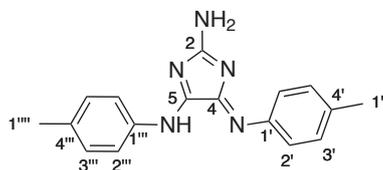
Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5$

Molare Masse: 291.35 g/mol

Elementaranalyse: C: 70.08 %, H: 5.88 %, N: 24.04 % (berechnet C: 70.09 %, H: 5.90 %, N: 22.98 %)

Schmelzpunkt: 232 °C (Zersetzung)

FT-IR: (ATR) $\nu = 2918$ (br;w), 1624 (s), 1607 (s), 1500 (s), 1369 (vs),
(charakt.) 1278 (m), 1244 (m), 1144 (m), 1101 (m), 1038 (s), 1016 (m).

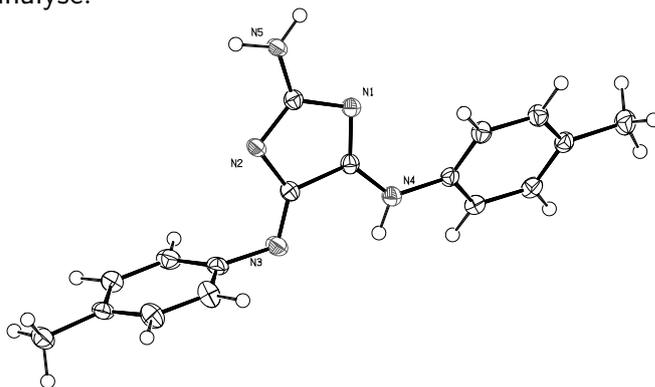


67

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 10.14$ (bs; 1H; NH), 8.33 (s; 2H; NH $_2$), 7.75 (bs; 4H; H-2',H-2'''), 7.17-7.15 (m; 4H; H-3',H-3'''), 2.29 (s; 6H; H-1'',H-1'''). Für die aromatischen Reste in 4- und 5-Position traten nur einfache Signalsätze im ^1H -Spektrum auf.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 181.12$ (s; 2C; C-2), 165.23 (s; 2C; C-4,C-5), 141.2 (s; 2C; C-1',C-1'''), 133.1 (s; 2C; C-4'), 128.9 (s; 4C; C-3',C-3'''), 122.7 (s; 4C; C-2',C-2'''), 20.6 (s; 2C; C-1'',C-1'''). Für die aromatischen Reste in 4- und 5-Position traten nur einfache Signalsätze im ^{13}C -Spektrum auf.

Röntgenstrukturanalyse:



Summenformel

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5$

Molmasse

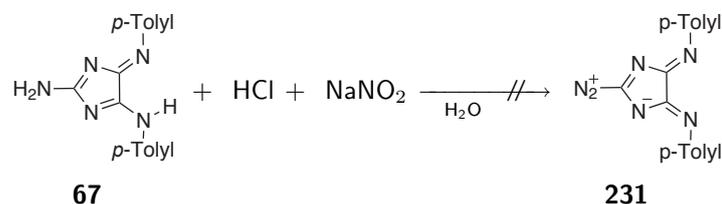
$291.36 \text{ g mol}^{-1}$

Messtemperatur

100(2) K

Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallklasse, Raumgruppe	triklin, P-1
Abmessungen der Elementarzelle	a = 10.9666(5) Å, α = 68.069(3)° b = 11.4661(8) Å, β = 69.461(3)° c = 14.0045(8) Å, γ = 72.804(4)°
Elementarzellenvolumen	1502.00(15) Å ³
Z	4
Errechnete Dichte	1.288 g cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.081 mm ⁻¹
F(000)	616
Kristallabmessungen	0.30 x 0.30 x 0.15 mm
Θ -Bereich der Datensammlung	2.02 bis 27.00°
Index-Bereich	-14 ≤ h ≤ 13, -9 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 17
gesammelte Reflexe / unabhängige	8090 / 6411 [R(int) = 0.0204]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4264
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / restraints / Parameter	6411 / 0 / 489
Goodness-of-fit für F^2	0.948
R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0445, wR2 = 0.0983
R-Indices	R1 = 0.0789, wR2 = 0.1089
Restelektronendichte	0.256 and -0.253 e Å ⁻³

3.5.7 Versuch zur Diazotierung von 2-Amino-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **67** mit Natriumnitrit (ARZ2009-081)



350 mg (1.20 mmol, 1.00 eq) 2-Amino-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **67** wurden in einer Lösung aus 30 mL Wasser und mit 10 mL konzentrierter Salzsäure suspendiert, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung aus 150 mg (2.17 mmol, 1.80 eq) Natriumnitrit in 5 mL Wasser versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei 0 °C wurde die

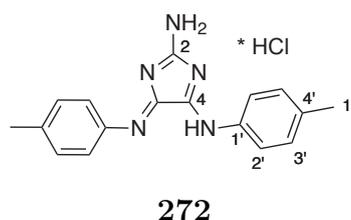
Suspension filtriert. Der erhaltene orange Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und vorsichtig getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (0.98 mmol, 81 %)

Habitus: orange/gelber Feststoff

Summenformel: $C_{17}H_{17}N_5Cl$

Molare Masse: 327.80 g/mol

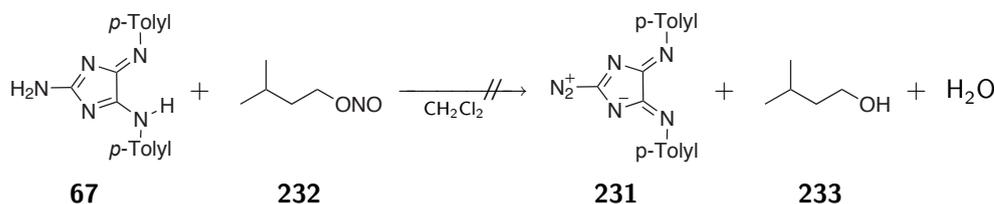


1H -NMR: (500 MHz, DMSO- d_6) δ = 13.25 (bs; 2H; NH), 10.44 (bs; 2H; NH), 8.04 (bs; 4H; H-2'), 7.32-7.31 (m; 4H; H-3'), 2.34 (s; 6H; H-1'').

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (125 MHz, DMSO- d_6) δ = 181.12 (s; C-2), 165.23 (s; C-4,C-5), 141.2 (s; C-1',C-1''), 133.1 (s; C-4'), 128.9 (s; C-3'), 122.7 (s; C-2'), 20.6 (s; C-1'').

3.5.8 Versuch zur Diazotierung von

2-Amino-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **67** mit *iso*-Amylnitrit (ARZ2009-086)

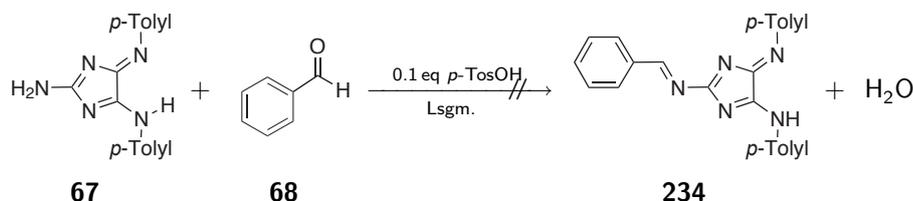


291 mg (1.00 mmol, 1.00 eq) 2-Amino-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **67** und 500 mg aktiviertes Molsieb wurden in 20 mL Dichlormethan suspendiert, mit 260 μ L (226 mg, 1.93 mmol, 1.93 eq) *iso*-Amylnitrit **232** versetzt und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 10 mL THF eingetragen und fil-

triert und die Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 260 mg (0.89 mmol, 89 %) des Substrates **67** erhalten.

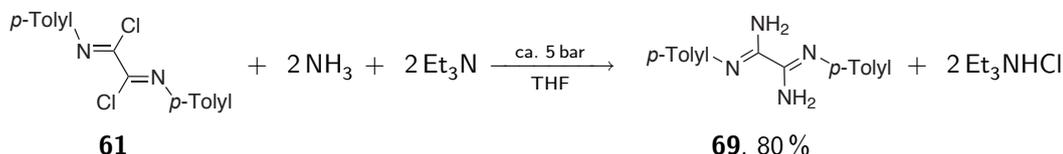
3.5.9 Versuch zur Kondensation von

2-Amino-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **67** mit Benzaldehyd **68** (ARZ2009-149)



291.4 mg (1.00 mmol, 1.00 eq) 2-Amino-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **67**, 150 μL (159 mg, 1.50 mmol, 1.50 eq) Benzaldehyd **68** und 17.2 mg (100 μmol , 0.10 eq) *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 20 mL Benzol oder Toluol 15 Stunden am Wasserabscheider refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter vermindertem Druck eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Des Substrat **67** wurde quantitativ reisoliert.

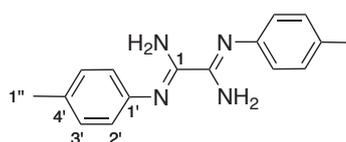
3.5.10 *N,N'*-Bis(*p*-tolyl)oxalamidin **69** (ARZ2009-051)



In einem druckfesten Glasgefäß wurden 2.50 g (8.19 mmol, 1.00 eq) *N,N'*-Bis(*p*-tolyl)oxal säurediimidoylchlorid **61** in 40 mL trockenem Tetrahydrofuran suspendiert, auf -196°C gekühlt und ca. 2.00 L (89.3 mmol, 10.9 eq) Ammoniakgas einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde langsam aufgetaut und bei Raumtemperatur gerührt bis sich die gelbfarbene Lösung entfärbte. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß langsam belüftet und die erhaltene Suspension heiß filtriert. Der Filterrückstand wurde dreimal mit je 20 mL heißem Tetrahydrofuran gewaschen und die vereinigten Filtrate unter vermindertem Druck eingengt. Der farblose Rückstand wurde aus Tetrahydrofuran umkristallisiert.

Ausbeute: 1.74 g (6.53 mmol, 80 %)

Habitus:	gelber Feststoff
Summenformel:	C ₁₆ H ₁₈ N ₄
Molare Masse:	266.34 g/mol
Schmelzpunkt:	221 °C (Literatur: 220 °C [166])



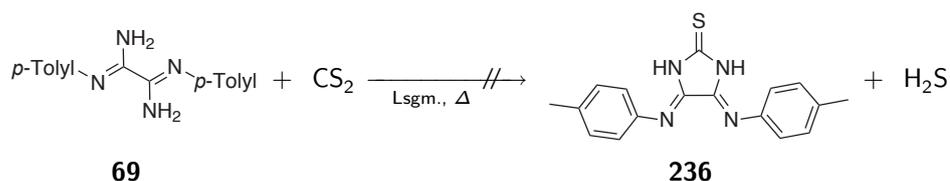
69

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 7.15-7.09 (m; 4H; H-3'), 6.82-6.80 (m; 4H; H-2'), 6.27 (bs; 4H; NH), 2.28 (s; 6H; H-1'').

¹³C{¹H}-NMR: (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 149.2 (s; 2C; C-1), 146.5 (s; 2C; C-1'), 131.3 (s; 2C; C-4'), 129.7 (s; 2C; C-3'), 121.4 (s; 4C; C-2'), 20.5 (s; 4C; C-1'').

Literatur: D. Müller, R. Beckert, H. Görls, „Bis-amidines as useful building blocks for heterofulvenes and -fulvalenes“, *Synthesis* **2001**, 601–606.

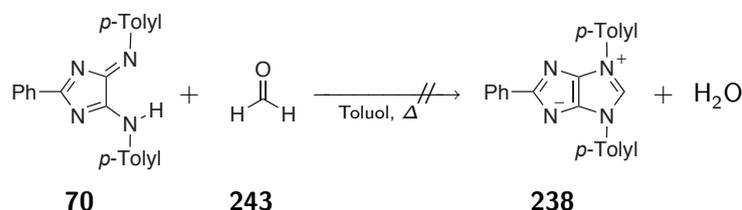
3.5.11 Umsetzung von *N,N'*-Bis(*p*-tolyl)oxalamidin **69** mit Kohlenstoffdisulfid (ARZ2009-065)



0.61 mL (770 mg, 10.1 mmol, 2.53 eq) Kohlenstoffdisulfid und 1.07 g (4.02 mmol, 1.00 eq) *N,N'*-Bis(*p*-tolyl)oxalamidin **69** wurden a) in 20 mL Toluol 15 Stunden bei 115 °C und b) in 20 mL Dimethylsulfoxid 15 Stunden bei 100 °C gerührt. a) Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Substrat **69** quantitative zurückerhalten. b) Die Reaktionslösung wurde in 100 mL Wasser eingetragen und der ausgefallene farblose

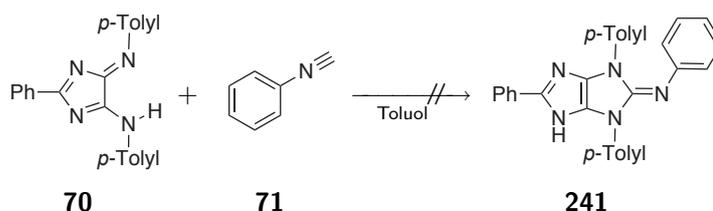
Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 960 mg (3.61 mmol, 90 %) des Substrates **69** reisoliert.

3.5.12 Umsetzung von 2-Phenyl-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol **63** mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd (ARZ2009)



324 mg (1.00 mmol, 1.00 eq) 2-Phenyl-5-phenylamino-4-phenylimino-4*H*-imidazol **70** wurde in 20 mL Toluol gelöst, mit 45.0 mg (1.50 mmol, 1.50 eq) Paraformaldehyd oder 0.11 ml 37 %-ige wässrige Formaldehydlösung versetzt und 15 Stunden am Wasserabscheider refluxiert. Bei der Reaktion mit Paraformaldehyd in An- und Abwesenheit von 0.1 eq. *p*-Toluolsulfonsäure setzte sich das Substrat **70** nicht um, es wurde nach der Reaktion quantitative zurückerhalten. Bei der Reaktion mit wässriger Formaldehyd-Lösung zersetzte sich das Substrat. Mittels NMR-Spektroskopie konnten Benzamidin und *N,N'*-Bis(*p*-Tolyl)oxalsäurediamid **69** als Abbauprodukt identifiziert werden.

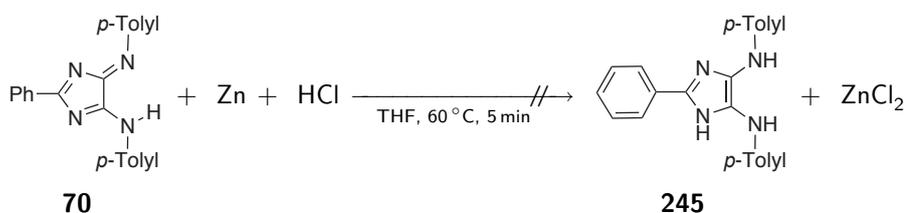
3.5.13 Umsetzung 2-Phenyl-4-tolylamino-5-tolylimino-4*H*-imidazol **70** und Phenylisocyanid **71** (ARZ2009-046/47)



60.0 mg (580 μ mol, 1.16 eq) Phenylisocyanid **71** und 176 mg (0.50 mmol, 1.00 eq) 2-Phenyl-4-tolylamino-5-tolylimino-4*H*-imidazol **70** wurden in 20 mL Toluol bzw. 10 mL Dichlormethan 15 Stunden refluxiert. Eine Probe der erhaltenen Lösungen wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte kein Produkt detektiert werden die Substrate **70** und **71** lagen unverändert vor. Das Reaktionsgemisch in Toluol wurde mit 16.2 mg (100 μ mol, 0.20 eq) Eisen(III)chlorid versetzt, zwei Stunden refluxiert und anschließend mit 50 mL Toluol versetzt. Die erhaltene Lösung wurde fünfmal mit wässriger Salzsäurelösung (0.1 M), zweimal mit 10 mL gesättigter Natriumchloridlösung extrahiert und über

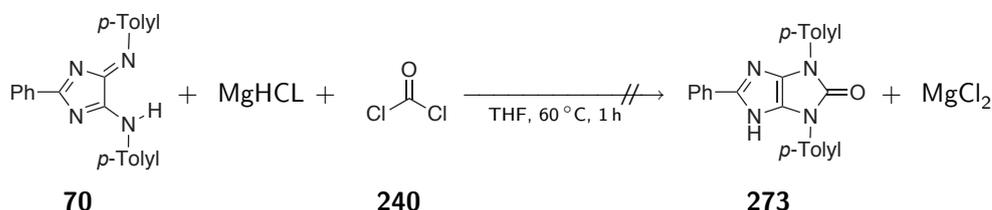
Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde 140 mg (397 μm , 80 %) des Substrates **70** erhalten.

3.5.14 Reduktion 2-Phenyl-4-tolylamino-5-tolylimino)-4*H*-imidazol **70** mit Zink (ARZ2009-029)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden eine Lösung aus 352 mg (1.00 mmol, 1.00 eq) 2-Phenyl-4-tolylamino-5-tolylimino-4*H*-imidazol **70** in 30 mL absolutem Tetrahydrofuran mit 500 mg (7.66 mmol, 7.66 eq) Zink (Pulver) versetzt und 15 Stunden bei 60 °C gerührt. Der rotfarbenen Lösung wurden 370 μL (440 mg, 12.1 mmol) konzentrierter Salzsäure zugefügt, wobei nach 5 Minuten ein Farbumschlag von rot nach grün zu beobachten war. Die Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Eine der Charakterisierung der Produkte in dem erhaltenen Gemisch war nicht möglich. Der Rückstand wurde in 30 mL Tetrahydrofuran gelöst und zwei Stunden an der Luft gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 240 mg 4*H*-imidazol **70** reisoliert.

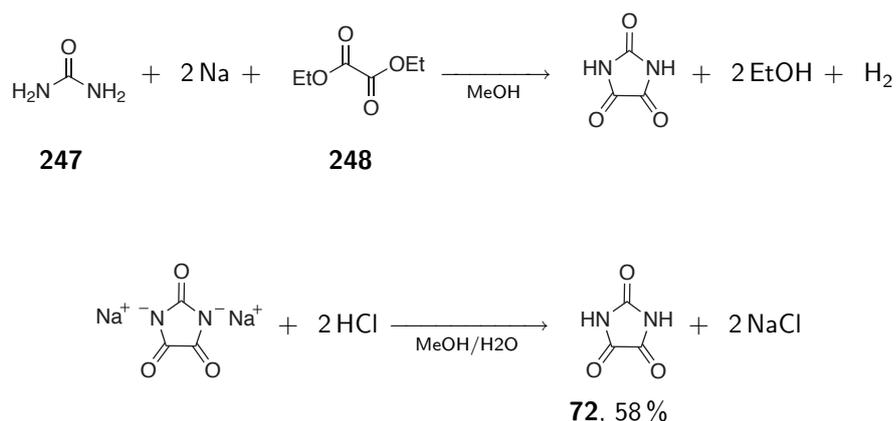
3.5.15 Reduktion 2-Phenyl-4-tolylamino-5-tolylimino)-4*H*-imidazol **70** mit Magnesium (ARZ2009-036)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 352 mg (1.00 mmol) 2-Phenyl-4-tolylamino-5-tolylimino-4*H*-imidazol **70** in 30 mL Tetrahydrofuran gelöst, 500 mg (20.6 mmol) Magnesium (Späne) hinzugefügt und eine Stunde bei 60 °C gerührt. Die erhaltene klar grünfarbene

Lösung wurde langsam mit 98.9 mg (1.00 mmol, 1.00 eq) Phosgen in Toluol versetzt, wobei sich die Lösung rot färbte. Nach 30 Minuten Rühren unter Rückfluss färbe sich die Lösung wieder klar grüne. Das Gemisch wurde 60 Minuten an der Luft rührte und 5 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 310 mg 4*H*-imidazol **70** reisoliert.

3.5.16 Imidazolin-2,4,5-trion **72** (ARZ2009-132)



In 100 mL Methanol wurden unter Eiskühlung 11.5 g (500 mmol, 2.00 eq) Natrium und dann bei Raumtemperatur 15.0 g (250 mmol, 1.00 eq) Harnstoff **247** gelöst. Die erhaltene Lösung wurde tropfenweise mit 34.1 mL (36.5 g, 250 mmol, 1.00 eq) Oxalsäurediethylester **248** versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden langsam 18.5 mL (604 mmol, 2.42 eq) konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, wobei sich eine farblose Feststoff abschied. Dieser wurde abfiltriert, dreimal mit kleinen Portionen Methanol gewaschen und aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 16.6 g (146 mmol, 58 %)

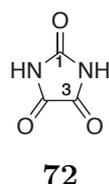
Habitus: farbloser, kristalliner Feststoff

Summenformel: $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$

Molare Masse: 114.06 g/mol

Schmelzpunkt: 237 °C, Zersetzung

FT-IR: (ATR, Diamant) $\nu = 3219$ (w), 3088 (w), 1719 (m), 1333 (m),
(charakt.) 1132 (w), 988 (w), 801 (m), 743 (m), 692 (m), 596 (m)

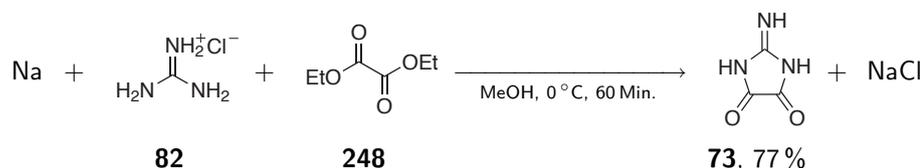


$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 11.77$ (s; 2H; NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 159.8$ (s; C-3), 154.8 (s; C-1).

Literatur: J. I. Murray, „Parbanic acid“, *Org. Synth.* **1957**, *37*, 71–73.

3.5.17 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion **73** (ARZ2009-158)



Unter Eiskühlung wurden in 200 mL Methanol 4.60 g (200 mmol, 1.00 eq) Natrium und anschließend bei Raumtemperatur 18.9 g (200 mmol, 1.00 eq) Guanidinhydrochlorid **82** gelöst und 30 Minuten gerührt. Die erhaltene Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und 27.3 mL (29.2 g, 200 mmol, 1.00 eq) Oxalsäurediethylester **248** zugetropft. Nach 30 Minuten Rühren bei 0 °C wurde der entstandene farblose Feststoff abfiltriert, dreimal mit je 20 mL Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

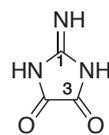
Ausbeute: 17.4 g (154 mmol, 77 %)

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$

Molare Masse: 113.08 g/mol

FT-IR: (ATR, Diamant) $\nu = 3109$ (m), 1663 (s), 1491 (s), 1416 (s),
(charakt.) 1344 (s), 1103 (m), 731 (s), 645 (s), 623 (s).

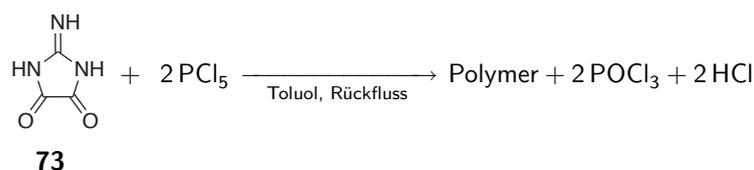
**73**

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 11.80 (bs; 2H; NH), 7.22 (s; 1H; NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) δ = 160.7 (s; C-3), 159.5 (s; C-1).

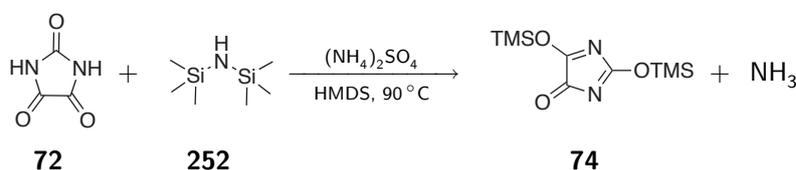
Literatur: S. Hayashi, M. Furukawa, J. Yamamoto, Y. Nishizim, „Mechanism for reaction of biguanides with diethyl oxalate“, *Chem. Pharm. Bull.* **1968**, *16*, 471–473.

3.5.18 Chlorierung von 2-Iminoimidazolin-4,5-dion **73** mit PCl_5 (ARZ2009-082)



450 mg (3.98 mmol) 2-Imino-4,5-imidazolidindion **73** und 1.67 g (8.02 mmol) Phosphor-pentachlorid wurden in 20 ml Toluol refluxiert bis ein klare, dunkel-rote Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der braune, hochviskose Rückstand löste sich nicht in Toluol, Benzol, Methanol, Chloroform, Acetonitril und Dichlormethan und wurde nicht weiter charakterisiert.

3.5.19 2,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4H-imidazol-4-on **74** (ARZ2009-156)



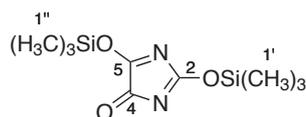
1.20 g (10.5 mmol, 1.00 eq) Imidazolidin-2,4,5-trion **72** und 100 mg (0.76 mmol, 0.07 eq) Ammoniumsulfat wurden in 20.0 mL (15.2 g, 94.2 mmol, 8.97 eq) 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-disilazan **252** bei 90 °C gerührt bis eine klare Lösung erhalten wurde. Das Reaktions-

gemischt wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Habitus: farbloser Feststoff

Summenformel: $C_9H_{18}N_2O_3Si_2$

Molare Masse: 258.42 g/mol



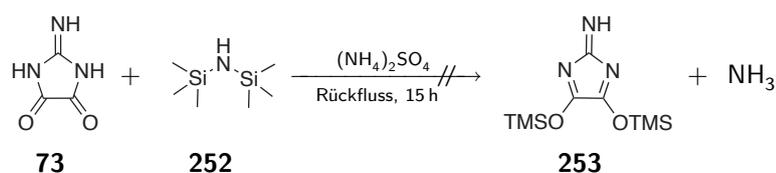
74

1H -NMR: (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 0.36$ (s; 9H; H-1'/H-1''), 0.31 (s; 9H; H-1'/H-1'').

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (75 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 169,9$ (s; C-2/C-4/C-5), 169.1 (s; C-2/C-4/C-5), 167.5 (s; C-2/C-4/C-5), -0.9 (s; C-1'/C-1''), -1.2 (s; C-1'/C-1'').

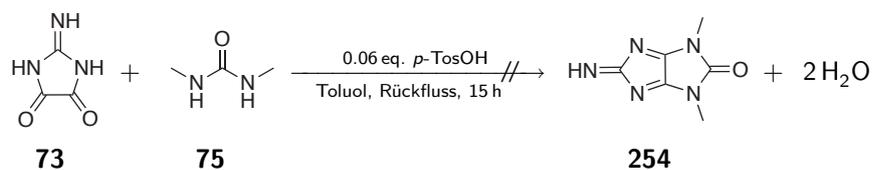
^{29}Si -NMR: (99 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 12.7$ (s; Si-1'/Si-1''), 12.2 (s; Si-1'/Si-1'').

3.5.20 Silylierung von 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion **73** (ARZ2009-159)



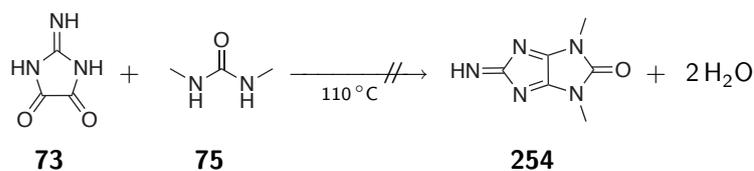
200 mg (1.51 mmol, 0.15 eq) Ammoniumsulfat und 1.15 g (10.2 mmol, 1.00 eq) 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion **73** wurden in 20.0 mL (15.2 g, 94.2 mmol, 9.24 eq) 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan **252** 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand mittels 1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte kein Produkt detektiert werden, das Substrate **73** lag unverändert vor.

3.5.21 Versuch zur Kondensation von 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion **73** mit Dimethylharnstoff **75** in Toluol (ARZ2009-122)



1.13 g (9.99 mmol, 1.00 eq) 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion **73**, 880 mg (9.99 mmol) Dimethylharnstoff **75** und 100 mg (580 μ mol, 0.06 eq) *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 30 mL Toluol 15 Stunden am Wasserabscheider refluxiert. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels der ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte kein Produkt detektiert, die Substrate **73** und **75** lagen unverändert vor.

3.5.22 Versuch zur Kondensation von 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion **73** mit Dimethylharnstoff **75** (ARZ2009-123)



880 mg (9.99 mmol, 1.00 eq) Dimethylharnstoff **75** und 1.13 g (9.99 mmol, 1.00 eq) 2-Iminoimidazolidin-4,5-dion **73** wurden in einem Mörser homogenisiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 110 °C auf dem Sandbad erhitzt. Nach drei Stunden wurde das Gemisch mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte kein Produkt detektiert werden, die Substrate **73** und **75** lagen unverändert vor.

Anhang

Glossar

Å	Ångström (10^{-10} m)
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Ala	Alanin
amu	Atomare Masseneinheit (von engl. Atomic Mass Unit)
Boc	<i>tert.</i> -Butoxycarbonyl
Bu	Butyl
CIL	chirale ionische Flüssigkeit (von engl. chiral ionic liquid)
d	Tage
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
ESI-MS	Elektronenspray Ionisation (ESI) mit einem Massenspektrometer (MS)
eq	Äquivalente
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
FT-IR	Fouriertransformations-Infrarotspektrometer
GC-MS	Kopplung von Gas-Chromatographie (GC) mit einem Massenspektrometer (MS)
ges.	gesättigt
h	Stunden
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOESY	Heteronuclear Overhauser effect spectroscopy
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. high performance liquid chromatography)
HRMS	Hochaufgelöstes Massenspektrum (engl. high resolution mass spectrometry)
IL	ionische Flüssigkeit (von engl. ionic liquid)
ILs	Plural IL: ionische Flüssigkeiten
Phe	Phenylalanin

Pro	Prolin
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
Lit.	Literatur
MCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min	Minuten
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Kernresonanzspektroskopie (NMR von engl. n uclear m agnetic r esonance)
<i>p</i>	para
quant	quantitativ
RT	Raumtemperatur
RTIL	bei Raumtemperatur flüssige IL (von engl.: r oom t emperature i onic l iquids)
<i>t</i> -BuOH	<i>tert.</i> -Butanol
Tf	Triflat
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Val	Valin

Literaturverzeichnis

- [1] P. Hunt, I. Gould, B. Kirchner, „The structure of imidazolium-based ionic liquids: Insights from ion-pair interactions“, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 9–14.
- [2] J. Lopes, A. Padua, „Molecular force field for ionic liquids III: Imidazolium, pyridinium, and phosphonium cations; chloride, bromide, and dicyanamide anions“, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19586–19592.
- [3] T. Koddermann, D. Paschek, R. Ludwig, „Molecular dynamic simulations of ionic liquids: A reliable description of structure, thermodynamics and dynamics“, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2464–2470.
- [4] C. Hardacre, S. McMath, M. Nieuwenhuyzen, D. Bowron, A. Soper, „Liquid structure of 1, 3-dimethylimidazolium salts“, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, S159–S166.
- [5] P. Wasserscheid, W. Keim, „Ionic liquids – new solutions for transition metal catalysis“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945.
- [6] P. Wasserscheid, T. Welton (Editors), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley–VCH, Weinheim, **2002**.
- [7] I. Krossing, I. Raabe, „Noncoordinating anions - fact or fiction? A survey of likely candidates“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1141–1144.
- [8] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, „Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: 1-Alkyl(alkyl ether)-3-methylimidazolium perfluoroalkyltrifluoroborate“, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6581–6591.
- [9] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, „Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: Aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates“, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 752–758.

- [10] S. Lee, „Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications“, *Chem. Commun.* **2006**, 1049–1063.
- [11] A. D. McNaught, A. Wilkinson (Editors), *UPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [12] P. Walden, „Über die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze“, *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, 1800.
- [13] C. Reichardt, „Polarity of ionic liquids empirically determined by means of solvatochromic pyridinium *N*-phenolate betaine dye“, *Green Chem.* **2005**, *7*, 339–351.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] S. Chowdhury, R. S. Mohan, J. L. Scott, „Reactivity of ionic liquids“, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363–2389.
- [17] H. Ohno (Editor), *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2005**.
- [18] 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.
- [19] A. P. Abbott, C. A. Eardley, N. S. Farley, A. Pratt, „Novel room temperature molten salts for aluminium electrodeposition“, *Trans Inst. Metal Finish.* **1999**, *77*, 26.
- [20] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed, V. Tambyrajah, „Novel ambient temperature ionic liquids for zinc and zinc alloy electrodeposition“, *Trans Inst. Metal Finish* **2001**, *79*, 204.
- [21] J. Durand, E. Teuma, M. Gomez, „Ionic Liquids as a medium for enantioselective catalysis“, *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 152–177.

- [22] J. H. Davis, „Task-specific ionic liquids“, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072–1077.
- [23] A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Ntai, K. L. T. Tran, K. J. Weaver, D. C. Forbes, J. H. Davis, „Novel brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent–catalysts“, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962–5963.
- [24] J. Ding, D. W. Armstrong, „Chiral ionic liquids: Synthesis and applications“, *Chirality* **2005**, *17*, 281–292.
- [25] W. Herrmann, L. Goossen, C. Kocher, G. Artus, „Chiral heterocyclic carbenes in asymmetric homogeneous catalysis“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2805–2807, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980–2982.
- [26] J. Howarth, K. Hanlon, D. Fayne, P. McCormac, „Moisture stable dialkylimidazolium salts as heterogeneous and homogeneous lewis acids in the diels–alder reaction“, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3097–3100.
- [27] M. J. Earle, P. McCormac, K. Seddon, „Diels–alder reactions in ionic liquids – a safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures“, *Green Chem.* **1999**, *1*, 23–25.
- [28] P. Wasserscheid, A. Bosmann, C. Bolm, „Synthesis and properties of ionic liquids derived from the chiral pool“, *Chem. Commun.* **2002**, 200–201.
- [29] J. Levillain, G. Dubant, I. Abrunhosa, M. Gulea, A. Gaumont, „Synthesis and properties of thiazoline based ionic liquids derived from the chiral pool“, *Chem. Commun.* **2003**, 2914–2915.
- [30] M. Machado, R. Dorta, „Synthesis and characterization of chiral imidazolium salts“, *Synthesis* **2005**, 2473–2475.
- [31] Z. Wang, Q. Wang, Y. Zhang, W. Bao, „Synthesis of new chiral ionic liquids from natural acids and their applications in enantioselective michael addition“, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4657–4660.
- [32] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, „Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids“, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2398–2399.
- [33] K. Fukumoto, H. Ohno, „Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids“, *Chem. Commun.* **2006**, 3081–3083.

- [34] R. Gausepohl, P. Buskens, J. Kleinen, A. Bruckmann, C. W. Lehmann, J. Klankermayer, W. Leitner, „Highly enantioselective aza-baylis–hillman reaction in a chiral reaction medium“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3689–3692, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7753–7757.
- [35] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. Susan, M. Watanabe, „Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation“, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103–6110.
- [36] R. Giernoth, „Nmr spectroscopy in ionic liquids“, *Top. Curr. Chem.* **2009**, *290*, 263–283.
- [37] R. Mantz, P. Trulove, R. Carlin, R. Osteryoung, „Roesy nmr of basic ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids“, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3846–3847.
- [38] A. Mele, G. Romanò, M. Giannone, E. Ragg, G. Fronza, G. Raos, V. Marcon, „The local structure of ionic liquids: cation–cation NOE interactions and internuclear distances in neat [BMIM][BF₄] and [BDMIM][BF₄]“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1123–1126, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 1123–1126.
- [39] D. Nama, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, T. J. Geldbach, P. J. Dyson, „H–1, F–19–HOESY and PGSE diffusion studies on ionic liquids: The effect of co-solvent on structure“, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1907–1911.
- [40] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, „Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts“, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [41] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, „Molecular states of water in room temperature ionic liquids“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192–5200.
- [42] J. Fuller, R. T. Carlin, *Proc. Electrochem. Soc.* **1999**, *98*, 227.
- [43] J. Fraga-Dubreuil, J. Bazureau, „Grafted ionic liquid–phase–supported synthesis of small organic molecules“, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6097–6100.
- [44] W. S. Miao, T. H. Chan, „Exploration of ionic liquids as soluble supports for organic synthesis. Demonstration with a Suzuki coupling reaction“, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 5003–5005.

- [45] H. Glas, W. R. Thiel, „Microwave assisted synthesis of chiral imidazolyl and pyrazolyl alcohols“, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5509–5510.
- [46] H. Kotsuki, H. Hayakawa, M. Wakao, T. Shimanouchi, M. Ochi, „Synthesis of novel chiral diazole ligands for enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde“, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2665–2668.
- [47] H. Kotsuki, M. Wakao, H. Hayakawa, T. Shimanouchi, M. Shiro, „Synthesis of novel chiral diazole derivative ligands for the enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde“, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8915–8920.
- [48] D. Bankmann, *Untersuchungen zur Reaktivität imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten*, Dissertation, Universität zu Köln, **2007**.
- [49] D. Zhao, Z. Fei, C. Ohlin, G. Laurenczy, P. Dyson, „Dual-functionalised ionic liquids: Synthesis and characterisation of imidazolium salts with a nitrile-functionalised anion“, *Chem. Commun.* **2004**, 2500–2501.
- [50] S. Darses, G. Michaud, J. Genet, „Potassium organotrifluoroborates: New partners in palladium-catalysed cross-coupling reactions“, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1875–1883.
- [51] R. Chambers, H. Clark, C. Willis, „Some salts of trifluoromethylfluoroboric acid“, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5298–5301.
- [52] E. Vedejs, R. Chapman, S. Fields, S. Lin, M. Schrimpf, „Conversion of arylboronic acids into potassium aryltrifluoroborates – convenient precursors of arylboron difluoride lewis-acids“, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3020–3027.
- [53] S. Darses, J. Genet, „Potassium organotrifluoroborates: New perspectives in organic synthesis“, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 288–325.
- [54] H. Frohn, H. Franke, P. Fritzen, V. Bardin, „(Fluoroorgano)fluoroboranes and -fluoroborates I: Synthesis and spectroscopic characterization of potassium fluoroaryltrifluoroborates and fluoroaryldifluoroboranes“, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 127–135.
- [55] G. A. Molander, J. Ham, „Synthesis of functionalized organotrifluoroborates via halomethyltrifluoroborates“, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2031–2034.

- [56] D. Matteson, G. Kim, „Asymmetric alkyldifluoroboranes and their use in secondary amine synthesis“, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2153–2155.
- [57] N. Petasis, A. Yudin, I. Zavialov, G. Prakash, G. Olah, „Facile preparation of fluorine-containing alkenes, amides and alcohols via the electrophilic fluorination of alkenyl boronic acids and trifluoroborates“, *Synlett* **1997**, 606–608.
- [58] G. Molander, D. Cooper, „Ozonolysis of unsaturated organotrifluoroborates“, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3558–3560.
- [59] G. Molander, D. Petrillo, „Oxidation of hydroxyl-substituted organotrifluoroborates“, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9634–9635.
- [60] G. A. Molander, J. Ham, „Synthesis of functionalized organotrifluoroborates via the 1,3-dipolar cycloaddition of azides“, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2767–2770.
- [61] E. Vedejs, S. Fields, R. Hayashi, S. Hitchcock, D. Powell, M. Schrimpf, „Asymmetric memory at labile, stereogenic boron: Enolate alkylation of oxazaborolidinones“, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2460–2470.
- [62] R. Batey, T. Quach, „Synthesis and cross-coupling reactions of tetra alkylammonium organotrifluoroborate salts“, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 9099–9103.
- [63] N. Adonin, V. Bardin, U. Florke, H. Frohn, „Polyfluoroorganoboron–oxygen compounds. 4 [1] Lithium pentafluorophenyltrimethoxyborate, $\text{Li}[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OMe})_3]$, reactions with selected electrophiles and nucleophiles“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2638–2646.
- [64] J. Hajduch, J. Cramer, K. Kirk, „An enantioselective synthesis of (s)-4-fluorohistidine“, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 807–810.
- [65] D. S. Wimalasena, J. C. Cramer, B. E. Janowiak, S. J. Juris, R. A. Melnyk, D. E. Anderson, K. L. Kirk, R. J. Collier, J. G. Bann, „Effect of 2-fluorohistidine labeling of the anthrax protective antigen on stability, pore formation, and translocation“, *Biochemistry* **2007**, *46*, 14928–14936.
- [66] R. Jain, S. Vangapandu, M. Jain, N. Kaur, S. Singh, P. Singh, „Antimalarial activities of ring-substituted bioimidazoles“, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1701–1704.

- [67] R. Gosh, E. Pratt, V. Simplaceanu, C. Ho, „Nuclear magnetic resonance and molecular genetic studies of the membrane-bound D-lactate dehydrogenase of *Escherichia coli*.“, *Biochemistry* **1987**, *26*, 549–56.
- [68] K. Kirk, L. Cohen, „Photochemical decomposition of diazonium fluoroborates – application to synthesis of ring-fluorinated imidazoles“, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3060–&.
- [69] G. Balz, G. Schiemann, „Über aromatische Fluorverbindungen, i.: Ein neues Verfahren zu ihrer Darstellung“, *Chem. Ber.* **1927**, *60*, 1186–1190.
- [70] B. Langlois, *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl). Organo-Fluorine Compounds*, Volume 10a, Thieme, Stuttgart, **2000**.
- [71] K. Kirk, L. Cohen, „Photochemistry of diazonium salts. 1. Synthesis of 4-fluoroimidazoles, 4-fluorohistamine, and 4-fluorohistidine“, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4619–4624.
- [72] K. Kirk, W. Nagai, L. Cohen, „Photochemistry of diazonium salts. 2. Synthesis of 2-fluoro-1-histidine and 2-fluorohistamine, and halogen lability of 2-fluoroimidazoles“, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8389–8392.
- [73] B. Langlois, *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl). Organo-Fluorine Compounds*, Volume 10a, Thieme, Stuttgart, **2000**.
- [74] J. Heredia-Moya, K. Kirk, „Photochemical Schiemann reaction in ionic liquids“, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 674–678.
- [75] *Aromatische Heterocyclen*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [76] R. G. Jones, „Studies on imidazoles. 2. The synthesis of 5-imidazolecarboxylates from glycine and substituted glycine esters“, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 644–647.
- [77] E. Erlenmeyer, F. Bade, F. Stoop, „Zur Kenntniss der alpha-Amidosäuren“, *Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *337*, 205–221.
- [78] I. E. Balaban, „XI.—An investigation into the formation of 4(5)-aminoglyoxalines. Part I“, *J. Chem. Soc.* **1930**, 268–273.

- [79] S. Kobayashi (Editor), *Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis*, Top. Organomet. Chem., 2, Springer-Verlag, Berlin, **1999**.
- [80] T. L. Ho, „Ceric ion oxidation on organic chemistry“, *Synthesis* **1973**, 347–354.
- [81] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [82] G. A. Molander, „Application of lanthanide reagents in organic-synthesis“, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29–68.
- [83] H. Fiebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [84] M. Frederickson, „Optically active isoxazolidines via asymmetric cycloaddition reactions of nitrones with alkenes: Applications in organic synthesis“, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 403–425.
- [85] K. Mikami, M. Terada, H. Matsuzawa, „Asymmetric catalysis by lanthanide complexes“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3554–3572, *Angew. Chem.* **1996**, *114*, 3704 - 3722.
- [86] S. Kobayashi, M. Araki, I. Hachiya, „A chiral scandium catalyst for enantioselective diels-alder reactions“, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3758–3759.
- [87] H. B. Kagan, „Twenty-five years of organic chemistry with diiodosamarium: an overview“, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10351–10372.
- [88] G. Meyer, „Reduced halides of the rare-earth elements“, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93–107.
- [89] W. J. Evans, N. T. Allen, „Keton coupling with alkyl iodides, bromides and chlorides using thulium diiodide: A more powerful version of $\text{SmI}_2(\text{thf}_x)/\text{hmpa}$ “, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2118–2119.
- [90] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, „Divalent lanthanide derivatives in organic synthesis. 1. Mild preparation of SmI_2 and YbI_2 and their use as reducing or coupling agents“, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698.
- [91] T. Imamoto, *Lanthanides in Organic Synthesis*, Academic Press Inc., London, **1994**.

- [92] P. G. Steel, „Recent development in lanthanide mediated organic chemistry“, *J. Chem., Perkin Trans. 1* **2001**, 2727–2751.
- [93] J. L. Namy, J. Soupe, H. B. Kagan, „Efficient formation of pinacols from aldehydes or ketones mediated by samarium diiodide“, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 765–766.
- [94] J. L. Namy, P. Girard, H. B. Kagan, P. E. Caro, „Smooth synthesis and characterisation of divalent samarium and ytterbium derivatives“, *Nouv. J. Chem.* **1981**, *5*, 479–484.
- [95] T. Imamoto, M. Ono, „The reaction of samarium(III)iodide with samarium metal in tetrahydrofuran. a new method for the preparation of samarium(II)iodide“, *Chem. Lett.* **1987**, 501–502.
- [96] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, „Reinvestigation of the reaction of samarium metal with mercury(II)iodide“, *Chem. Lett.* **1989**, 837–838.
- [97] J. L. Namy, M. Colomb, H. B. Kagan, „Samarium diiodide in tetrahydropyran: Preparation and some reactions in organic chemistry“, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1723–1726.
- [98] S. M. Ruder, „Improved method for samarium diiodide induced reductive coupling reactions of acid halides“, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2621–2624.
- [99] B. Hamann, J. L. Namy, H. B. Kagan, „Preparation and reactions of samarium diiodide in nitriles“, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13225–13228.
- [100] J.-S. Shiue, C.-C. Lin, J.-M. Fang, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 335–338.
- [101] M. Shabangi, J. Sealy, J. Fuchs, R. Flowers, „The effect of cosolvent on the reducing power of SmI₂ in tetrahydrofuran.“, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4429–4432.
- [102] T. Imamoto, T. Takeyama, H. Koto, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3243–3246.
- [103] T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3891–3894.
- [104] N. Akane, T. Hatano, H. Kusui, Y. Nishiyama, Y. Isgii, „New-generation method for a samarium(II) equivalent – Me₃SiX (X=Br and I) Sm-assisted intermolecular carbon-carbon bond-forming reactions for carbonyl-compounds“, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7902–7907.

- [105] A. Ogawa, T. Nanke, N. Takami, Y. Sumino, I. Ryu, N. Sonoda, *Chem. Lett.* **1994**, 379–380.
- [106] R. Yanada, K. Bessho, K. Yanada, *Chem. Lett.* **1994**, 1279–1282.
- [107] Z. Hou, K. Takamine, Y. Fujiwara, H. Taniguchi, *Chem. Lett.* **1987**, 2061–2064.
- [108] R. Yanada, N. Negoro, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3271–3274.
- [109] A. Ogawa, H. Takeuchi, T. Hirao, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7113–7114.
- [110] K. Binnemans, K. Lodewyckx, T. Cardinaels, T. Parac-Vogt, C. Bourgoigne, D. Guillon, B. Donnio, „Dinuclear lanthanide schiff–base complexes forming a rectangular columnar mesophase“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 150–157.
- [111] C. E. Song, W. H. Shim, E. J. Roh, S. Lee, „Scandium(III) triflate immobilised in ionic liquids: a novel and recyclable catalytic system for Friedel–Crafts alkylation of aromatic compounds with alkenes“, *Chem. Commun.* **2000**, 1695–1696.
- [112] G. Bar, F. Bini, A. Parsons, „CAN–mediated oxidation free radical reactions in an ionic liquid“, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 213–222.
- [113] A. V. Mudring, A. Babai, R. Arenz, S. and Giernoth, „The "noncoordinating anion Tf₂N[–] coordinates to Yb²⁺: A structurally characterized Tf₂N[–] complex from the ionic liquid [mppy][Tf₂N]“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5485–5488, *Angew. Chem* **2005**, *117*, 5621–5624.
- [114] S. Arenz, *Neue reaktive Lanthanoidreagenzien für die organische Synthese in ionischen Flüssigkeiten*, Diplomarbeit, Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln, **2005**.
- [115] N. Plechkova, K. Seddon, „Applications of ionic liquids in the chemical industry“, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- [116] W. Herrmann, C. Kocher, L. Goossen, G. Artus, „Heterocyclic carbenes: A high–yielding synthesis of novel, functionalized N–heterocyclic carbenes in liquid ammonia“, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636.
- [117] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, „A stable crystalline carbene“, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.

- [118] E. Peris, R. Crabtree, „Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer *N*-heterocyclic carbenes“, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239–2246.
- [119] B. Gorodetsky, T. Ramnial, N. R. Branda, J. A. C. Clyburne, „Electrochemical reduction of an imidazolium cation: a convenient preparation of imidazol-2-ylidenes and their observation in an ionic liquid“, *Chem. Commun.* **2004**, *2004*, 1972–1973.
- [120] W. Herrmann, F. Munck, G. Artus, O. Runte, R. Anwender, „1,3-Dimethylimidazolin-2-ylidene carbene donor ligation in lanthanide silylamide complexes“, *Organometallics* **1997**, *16*, 682–688.
- [121] T. Weskamp, V. Bohm, W. Herrmann, „Essays on organometallic chemistry. part 11. *N*-heterocyclic carbenes: State of the art in transition-metal-complex synthesis“, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12–22.
- [122] C. Crudden, D. Allen, „Stability and reactivity of *N*-heterocyclic carbene complexes“, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247–2273.
- [123] J. Berlin, S. Goldberg, R. Grubbs, „Highly active chiral ruthenium catalysts for asymmetric cross- and ring-opening cross metathesis“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7591–7595, *Angew. Chem* **2006**, *118*, 7753–7757.
- [124] D. Bourissou, O. Guerret, F. Gabbai, G. Bertrand, „Stable carbenes“, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [125] A. Arduengo, M. Tamm, S. Mclain, J. Calabrese, F. Davidson, W. Marshall, „Carbene-lanthanide complexes“, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7927–7928.
- [126] H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, T. Kratz, „Organometallic compounds of the lanthanides. 91. Carbene complexes of divalent samarium and ytterbium“, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2369–2372.
- [127] Z. Wang, H. Sun, H. Yao, Y. Yao, Q. Shen, Y. Zhang, „Bis-aryloxo-functionalized NHC complexes of ytterbium(III): Syntheses and structures of $\text{Yb}[\text{O}-4,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-2-CH}_2\text{C}(\text{RNCHCHN})_2\text{N}(\text{}^i\text{Pr})_2$ ($\text{r} = \text{}^i\text{Pr}, \text{Me}$)“, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3383–3390.
- [128] P. L. Arnold, M. Rodden, K. M. Davis, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, „Asymmetric lithium(i) and copper(ii) alkoxy-*N*-heterocyclic carbene complexes; crystallographic characterisation and lewis acid catalysis“, *Chem. Commun.* **2004**, 1612–1613.

- [129] P. L. Arnold, M. Rodden, C. Wilson, „Thermally stable potassium *N*-heterocyclic carbene complexes with alkoxide ligands, and a polymeric crystal structure with distorted, bridging carbenes“, *Chem. Commun.* **2005**, 2005, 1743–1745.
- [130] P. L. Arnold, S. T. Liddle, „Regioselective C–H activation of lanthanide-bound *N*-heterocyclic carbenes“, *Chem. Commun.* **2005**, 2005, 5638–5640.
- [131] P. Arnold, S. Liddle, „F-block *N*-heterocyclic carbene complexes“, *Chem. Commun.* **2006**, 2006, 3959–3971.
- [132] I. Casely, S. Liddle, A. Blake, C. Wilson, P. Arnold, „Tetravalent cerium carbene complexes“, *Chem. Commun.* **2007**, 5037–5039.
- [133] F. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Blaser, „*N-N'*-bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-ylidene: A stable nucleophilic carbene derived from benzimidazole“, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1931–1935.
- [134] A. Arduengo, L. Iconaru, „Fused polycyclic nucleophilic carbenes – synthesis, structure, and function“, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 6903–6914.
- [135] A. Arduengo, T. Bannenberg, D. Tapu, W. Marshall, „A zwitterionic cyclopentadienyl annulated imidazolium salt“, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6847–6850.
- [136] A. Arduengo, D. Tapu, W. Marshall, „The generation of a metallocene-fused imidazol-2-ylidene and its mercury complex“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7240–7244, *Angew. Chem* **2005**, 117/, 7406–7410.
- [137] A. Arduengo, D. Tapu, W. Marshall, „A bimetallic complex containing a cyclopentadienyl-annulated imidazol-2-ylidene“, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16400–16401.
- [138] J. Atzrodt, J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, J. Fabian, „Fünfring-cycloamidine – neue farbige Heterocyclen mit ungewöhnlichen Eigenschaften. I. Synthese und spektrale Besonderheiten“, *J. prakt. Chem.* **1997**, 339, 729–734.
- [139] J. Atzrodt, R. Beckert, W. Gunther, H. Gorls, „Nucleophilic substitution of 4*H*-imidazoles – a key step in the synthesis of fused imidazoles and new chromophores“, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1661–1668.

- [140] C. Kapplinger, R. Beckert, W. Gunther, H. Görls, „1,4,5,8-tetraazafulvalenes – a convenient one-pot synthesis and their conversion to fused ring systems“, *Liebigs Ann. Recl.* **1997**, 617–622.
- [141] D. Lindauer, R. Beckert, M. Doring, P. Fehling, H. Görls, „Zur aminolyse von bis-imidoylchloriden der oxalsäure. I. Umsetzung mit aromatischen und aliphatischen Aminen“, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 143–152.
- [142] D. Neuhaus, M. P. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, Wiley-VCH, **1989**.
- [143] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1999**.
- [144] S. Berger, B. S., *200 and More NMR Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [145] H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, „Two-dimensional nmr spectroscopy: Background and overview of the experiments“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 490–536, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 507–554.
- [146] A. Overhauser, „Polarization of nuclei in metals“, *Phys. Rev.* **1953**, 92, 411–415.
- [147] A. Overhauser, „Polarization of nuclei in metals“, *Phys. Rev. C* **1953**, 91, 476–476.
- [148] C. Hofstetter, T. C. Pochapsky, „BF₄⁻ as a probe for ion pair solution structure using interionic one- and two-dimensional 19F-1H noes“, *Magn. Reson. Chem.* **2000**, 38, 90–94.
- [149] R. Giernoth, D. Bankmann, N. Schlörer, „High performance nmr spectroscopy in ionic liquids“, *Green Chem.* **2005**, 7, 279–282.
- [150] R. Giernoth, D. Bankmann, „Application of diffusion-ordered spectroscopy (dosy) as a solvent signal filter for nmr in neat ionic liquids“, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 4529–4532.
- [151] D. Curran, M. Totleben, „The samarium grignard reaction – insitu formation and reactions of primary and secondary alkylsamarium(III) reagents“, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6050–6058.
- [152] Y. Lingscheid, *Bestimmung inter-ionischer Abstände in ionischen Flüssigkeiten mittels NMR-spektroskopischer Methoden*, Diplomarbeit, **2009**.

- [153] M. Hay, W. Wilson, W. Denny, „Design, synthesis and evaluation of imidazolyl-methyl carbamate prodrugs of alkylating agents“, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 645–657.
- [154] Y. Takeuchi, K. L. Kirk, L. A. Cohen, „Adjacent lone pair (AIP) effects in heteroaromatic systems. 2. Isotope exchange of ring hydrogens in nitro- and fluoroimidazoles“, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3570–3578.
- [155] C. K apflinger, R. Beckert, W. Gunther, H. G orls, „1,4,5,8-Tetraazafulvalenes. a convenient one-pot synthesis and their conversion to fused ring systems“, *Liebigs Ann. Recl.* **1997**, 617–622.
- [156] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, „Gaussian 09 Revision A.1“, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [157] W. A. Sheppard, O. W. Webster, „Hydrogen cyanide chemistry. V. Diazodicyanoimidazole and dicyanoimidazole halonium ylides“, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2695–2697.
- [158] A. Arduengo, *M undliche Mitteilung*, **2009**
- [159] J. I. Murray, „Parbanic acid“, *Org. Synth.* **1957**, *37*, 71–73.
- [160] S. Hayashi, M. Furukawa, J. Yamamoto, Y. Nishizim, „Mechanism for reaction of biguanides with diethyl oxalate“, *Chem. Pharm. Bull.* **1968**, *16*, 471–473.
- [161] R. Oda, R. Baba, „Synthesis of dichloroparabanic acid and its application“, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1962**, *65*, 294–297.

- [162] J. Aurrecochea, E. Iztueta, „Regioselective and stereoselective samarium diiodide-promoted intermolecular coupling between vinyloxiranes and ketones – Synthesis of 2-alken-1,5-diols“, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7129–7132.
- [163] R. Beckert, R. Mayer, „The reaction of *N*-sulfinylamines with isocyanides and synthesis of 2,5-diaryl-3,4-diarylimino-1,2,5-thiadiazolidin-s-oxides“, *J. prakt. Chem.* **1980**, *322*, 273–280.
- [164] R. Beckert, W. Bauer, „Deep colored systems with oxalic-acid substructure – a structural correction“, *J. prakt. Chem.* **1991**, *333*, 555–559.
- [165] T. Gebauer, *Neuartige zweistufige Redoxsysteme basierend auf 4H-Imidazolen*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2005**.
- [166] D. Müller, R. Beckert, H. Görls, „Bis-amidines as useful building blocks for heterofulvenes and -fulvalenes“, *Synthesis* **2001**, 601–606.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten Beiträge zur Synthese und Anwendung von Oniumsalze in der organischen Chemie und zur Untersuchung der Flüssigphasenstruktur reiner ionischer Flüssigkeiten geleistet werden.

Durch ^1H , ^{19}F -HOESY-Untersuchungen reiner ionischer Flüssigkeiten, basierend auf Dialkylimidazoliumkationen und Tetrafluoroborat- bzw. Hexafluorophosphatanionen, wurden relative Kationen-Anionen-Abstände bestimmt und der Einfluss der Alkylseitenkette auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Anionen in Bezug zu den Kationen untersucht. Vorbereitend für eine absolute Abstandsbestimmung des Fluor-Protonen-Abstandes derartiger Oniumsalze wurden Darstellungsmethoden für 4(5)-Fluorimidazoliumverbindungen ausgearbeitet.

Ausgehend von Aminosäuren wurde ein Zugang zu einer neuen Klasse chiraler Oniumorganotrifluoroboraten erarbeitet und der bisher kleine Bereich von ionischen Flüssigkeiten, welche die chirale Information im Anion tragen, um eine neue Verbindungsklasse erweitert. Es wurden grundlegende Untersuchungen für den Zugang zu Imidazoliumimidazolid-Zwitterionen untersucht. Dabei wurde ausgehend von Oxalsäure und einem aromatischen Amin eine günstige und umweltfreundliche Darstellung von *N,N'*-Bisaryloxalsäurediimidamiden und durch eine Cycloacylierung von *N,N'*-Bisaryloxalsäurediimidoylchlorid mit Guanidin eine Synthese für 2-Amino-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazolen entwickelt. Im Rahmen der Anwendung von Oniumsalzen in der organischen Synthesechemie wurden Lanthanoidmetalle als Reduktionsmittel für reduktive Kupplungsreaktionen von aromatischen Aldehyden in ionischen Flüssigkeiten untersucht und dabei eine Kombination aus reduktiver Kupplung und Umlagerung beobachtet, welche in Abhängigkeit des Anions des Oniumsalzes zu verschiedenen Produkten führte. Imidazol-2-ylidene, welche aus alkoxyfunktionalisierte Imidazoliumsalzen zugänglich sind, wurden bei Samariumdiodid-vermittelten Reduktionen als eine Alternative zu dem hochtoxischen Ligand Hexamethylphosphorsäuretriamid untersucht und erfolgreich eingesetzt.

Abstract

In this work, synthesis, application and structure of onium salts, particularly ionic liquids, was investigated.

Relative cation anion distances of neat ionic liquid based on dialkylimidazolium tetrafluoroborates and hexafluoroborates were determined by ^1H , ^{19}F -HOESY studies and the influence of imidazolium side chains on the liquid structure was studied.

A synthetic route to chiral onium organotrifluoroborate salts by the use of amino acids

was developed and the small field of ionic liquids with chiral anions extended to a new class of compounds. By investigating a potential approach to imidazoliumimidazolidine zwitterions a beneficial and environmentally friendly preparation method for *N,N'*-bisarylethanediamides was developed and a new synthesis of 2-amino-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazoles by cycloacylation of bis-imidochlorides of oxalic acid by guanidine was found.

Lanthanide metals were used as reducing agents for the reductive coupling of aromatic aldehydes in ionic liquids. A coupling rearrangement was observed and the nature of the product was strongly influenced by the anion of the used onium salt. Imidazol-2-ylidene derived from alkoxide-functionalised imidazolium salts was successfully used as donor ligand in samarium diiodide-mediated reduction as replacement for highly toxic hexamethylphosphoramide.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Privatdozenten Dr. Ralf Giernoth betreut worden.

Köln, den

.....
(Sven Arenz)

Bereits erfolgte Teilpublikationen dieser Arbeit

Sven Arenz

Luxemburgerstr. 232
50 937 Köln

Angaben zur Person

Name: Sven Arenz
geboren am: 12. Juli 1976 in Koblenz
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

Bildungsweg

seit Jun. 2005 **Dissertation**, *Institut für Organische Chemie*, Universität zu Köln.
„Oniumsalze als Lösungsmittel, Reagenz und Ligand in der organischen Synthesechemie“
Betreuer: Priv.-Doz. Dr. Ralf Giernoth

Nov. 2004–
Mai. 2005 **Diplomarbeit**, *Institut für Organische Chemie*, Universität zu Köln.
„Neue reaktive Lanthanoidreagenzien für die organische Synthese in ionischen Flüssigkeiten“
Betreuer: Priv.-Doz. Dr. Ralf Giernoth
Abschluss als **Diplom Chemiker** (Gesamtnote: sehr gut mit Auszeichnung)

2000–2004 **Studium der Chemie**, *Universität zu Köln*.

1996–2000 **Abitur**, *Abendgymnasium Gereonsmühlengass*, Köln.

1992–1996 **Ausbildung zum Chemielaborant**, *Bayer AG*, Leverkusen, Gesellenbrief.

1992 **Mittleren Reife**, *Staatliche Realschule*, Mayen.