Chirale Organoarsenverbindungen für die Oxidationskatalyse

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln

> vorgelegt von Diplom-Chemikerin Maya Schütte aus Singapur

> > Köln 2000

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln

> vorgelegt von Diplom-Chemikerin Maya Schütte aus Singapur

> > Köln 2000

Chirale Organoarsenverbindungen für die Oxidationskatalyse

Gutachter: Prof. Dr. A. Berkessel Prof. Dr. H.-G. Schmalz

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Januar 2001

für meine Familie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln im Zeitraum von Juli 1997 bis Oktober 2000 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Albrecht Berkessel angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Albrecht Berkessel für die vielseitige Themenstellung und die großzügige Unterstützung bei der Durchführung, sowie zahlreiche anregende Diskussionen.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Meinen besonderen Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. Matthias Vennemann für die freundliche Aufnahme im Labor 419 und die vielen freundschaftlichen Gespräche, die die täglichen Arbeiten begleiteten. Danke für die immer vorhandene Hilfe und den unendlichen Vorrat an Tee. Für den unermüdlichen Einsatz beim Korrekturlesen möchte ich Herrn Dr. Wolfgang Klug, Frau Dipl.-Chem. Katja Glaubitz, den Herren Dipl.-Chem. Matthias Vennemann und Dipl.-Chem. Christoph Sklorz nochmals danken. Herrn Dipl.-Chem. Christoph Koch danke ich für die immer bereite Hilfe bei EDV-Problemen. Ich danke den Studenten im F-Praktikum, die den Nachschub an Vorstufen nicht abbrechen ließen.

Herrn Dr. Hans Schmickler, Frau Kathrin König und Frau Ingrid Hoven danke ich für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren. Herrn Christof Schmitz danke ich für die vielen GC-MS-Meßungen und Elementaranalysen.

Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen und die große Unterstützung bei ihrer Auswertung gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Johann Lex.

Herrn Dr. Wolfgang Klug und den Assistenten des Grundpraktikums danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Organisation und die Unterstützung bei den kleinen Pannen des Praktikums.

Bei Frau Junkes, Frau Boyo und Frau Vongerichten bedanke ich mich für die Unterstützung in allen organisatorischen Fragen und die großzügig angebotene Hilfe.

Meiner Mutter und meinem Bruder danke ich für den Rückhalt, die stete Bereitschaft mir zuzuhören und die Ratschläge, die mir auf meinem Weg geholfen haben.

Meinem Freund Stefan Gebert danke ich für die ständige Aufmunterung und die Motivationshilfen, wenn meine Arbeit mal wieder in einer Sackgasse steckte.

<u>Inhalt</u>

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	6
3	Kenntnisstand	8
3.1	Epoxidierung von Olefinen	8
3.1.1	Stöchiometrische Reaktionen	10
3.1.2	Metallkatalysierte Reaktionen	12
3.1.2.1	Mechanistische Betrachtung	12
3.1.2.2	Beispiele erfolgreicher katalytischer Epoxidierungen	14
3.2	Alkoholoxidation	22
3.3	Arsenverbindungen in der organischen Chemie	27
3.3.1	Historischer Rückblick auf die Entwicklung der Arsenchemie	27
3.4	Verwendung arsenhaltiger Verbindungen als Liganden in Metallkomplexen	29
3.4.1	Arsen(III)verbindung (AsR ₃) als Lewis-Basen	29
3.4.2	Arsen(V)komplexe	30
4	Konzeption	31
5	Durchführung und Ergebnisse	35
5.1	Darstellung von Biarylarson- und Biarylarsinsäuren	35
5.1.1	Darstellungsversuche durch Substitution der ortho-ständigen Wasserstoffatome	38
5.1.1.1	Darstellungsversuche durch direkte Lithiierung	38
5.1.1.2	Darstellungsversuche mittels Friedel-Crafts-Reaktion mit Arsentrichlorid	40
5.1.2	Darstellungsversuche durch Substitution der ortho-ständigen Carbonsäuregruppen –	
	Synthese via der "Bartonroute"	41
5.1.2.1	Synthese der 2,2 ⁻ Dioctoxydiphensäure <i>rac</i> -8	42
5.1.3	Synthese ausgehend von o-Monoaminobiarylen	49
5.1.3.1	Darstellung der Biphenyl-2-yl-arsonsäure 2 und des 5-Oxo-5 <i>H</i> -5 λ^5 -benzo[b]arsindols 3	
	(Arsafluoren)	50
5.1.3.2	Versuche zur Darstellung der (6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl)-arsonsäure rac-7	57
5.1.3.3	Die Darstellung der (6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-arsonsäure rac-4	67
5.1.4	Darstellung der [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure rac-5	77
5.1.4 5.1.5	Darstellung der [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure <i>rac</i> - 5 Vergleich der röntgenspektroskopischen Daten der Arsonsäuren	77 83
5.1.4 5.1.5 5.2	Darstellung der [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure <i>rac</i> - 5 Vergleich der röntgenspektroskopischen Daten der Arsonsäuren Molybdän-Komplexe mit Organoarsenliganden	77 83 85

Inhalt

5.2.2 Der zweikernige Molybdänperoxokomplex $Bis(\mu-biphenyl-2-ylarsonato-1\kappa O:2\kappa O'')(\mu-biphenyl-2-ylarsonato-1\kappa O:2\kappa O'')$		
	biphenyl-2-ylarsonsäure-1:2 κ^2 O")- μ -oxobis[oxobis(η^2 -peroxo)dimolydbän] 123	85
5.2.3	Darstellung des einkernigen Molybdänkomplexes Bis(5-hydroxy-5H-benzo[b]ars-	
	indol-5-oxid-κΟ)oxobis(η²-peroxo)molybdän 125	94
5.3	Katalyseexperimente	99
5.3.1	Epoxidierungen	99
5.3.1.1	Epoxidierung im zweiphasigen System	101
5.3.1.2	Epoxidierung im einphasigen System	106
5.3.1.3	Diskussion der Ergebnisse	108
5.3.2	Alkoholoxidation	112
6	Ausblick	115
6.1	Vorschläge zur Synthese	115
6.2	Vorschläge zur Katalyse	116
7	Experimenteller Teil	118
7.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	122
7.2	Darstellung von 5-Oxo-5 <i>H</i> -5λ ⁵ -benzo[b]arsindol-5-ol 3	122
7.2.1	Versuche zur Darstellung von Biphenylyl-2-arsonsäure 2 mittels der Scheller-	
	Variante	122
7.2.2	Darstellung von Biphenyl-2-yl-arsonsäure 2 aus 2-Aminobiphenyl 1 mittels der Bart-	
	Reaktion	123
7.2.3	Darstellung von 5-Oxo-5 <i>H</i> -5 λ^5 -benzo[b]arsindol-5-ol 3 (Arsafluoren) aus Biphenyl-2-	
	yl-arsonsäure 2 mit konzentrierter Schwefelsäure	126
7.3	Darstellung der Peroxomolybdän(VI)-Komplexe	128
7.3.1	Darstellung der Katalysator-Stammlösung 1	128
7.3.2	Darstellung des zweikernigen Arsonsäure Komplexes	128
7.3.3	Darstellung des einkernigen Arsinsäure Komplexes	130
7.4	Darstellung der Peroxowolfram(VI)-Komplexe	131
7.4.1	Darstellung der Katalysator-Stammlösung 2	131
7.5	Aufbau der Alkoxybiphenylderivate durch direkte Lithiierung der 2,2'-	
	Dialkoxybiphenyle 64 und 65	132
7.5.1	Darstellung von 2,2'-Dimethoxybiphenyl 64 mittels der Ullmann-Kupplung von o-	
	Iodanisol 70	132
7.5.2	Darstellung von 2,2'-Dioctoxybiphenyl 65 mittels der Williamson-Synthese von 2,2'-	
	Dihydroxybiphenyl 71 und 1-Bromoctan	133
7.5.3	1. Versuch der Dilithiierung des <i>o,o'</i> -Dimethoxybiphenyls 64	134

Inhalt

7.5.4	2. Versuch der Dilithiierung des o,o'-Dimethoxybiphenyls 64	136
7.5.5	Versuch der Umsetzung des <i>o,o'</i> -Dioctoxybiphenyls 65 mit Arsentrichlorid unter <i>Friedel-Crafts</i> -Bedingungen	137
7.6	Aufbau des Alkoxybiphenylderivates über die 6,6'-Dialkoxy-biphenyl-2,2'-	
	dicarbonsäure rac-8 als Zwischenstufe	138
7.6.1	Darstellung von 3-Octoxybenzoesäure 78 aus 3-Hydroxy-benzoesäure 77 mittels der	
	Williamson-Ethersynthese	141
7.6.2	Darstellung von N-[2-(1-Hydroxy-2-methylpropyl)]-3-Octoxy-benzamid 80 aus 3-	
	Octoxybenzoesäure 78 mit 2-Amino-2-methyl-propanol 79	142
7.6.3	Darstellung von 4,4-Dimethyl-2-(3-octoxyphenyl)-4,5-dihydro-oxazol 81 aus N-[2-(1-	
	Hydroxy-2-methylpropyl)]-3-Octoxy-benzamid 80	143
7.6.4	Darstellung von 2-(2-lodo-3-octoxy-phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol 76 durch	
	lodierung von 4,4-Dimethyl-2-(3-octoxyphenyl)-4,5-dihydro-oxazol 81	145
7.6.5	Kupplung von 2-(2-lodo-3-octoxy-phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol 76 mit	
	Kupferpulver zum [2,2'-((RS)-6,6'-Dioctoxy-2,2'-biphenyldiyl)bis(4,4'-dimethyl-4,5-	
	dihydrooxazol)-N,N']iodokupfer <i>rac</i> - 82	148
7.6.6	Hydrolyse des Kupferkomplexes [2,2'-((RS)-6,6'-Dioctoxy-2,2'-biphenyldiyl)bis(4,4'-	
	dimethyl-4,5-dihydrooxazol)-N,N']iodokupfer rac-82 zur racemischen 6,6'-Dioctoxy-	
	biphenyl-2,2'-dicarbonsäure <i>rac</i> -8	151
7.6.7	Versuch der Umsetzung der Disäuren 6,6'-Dimethoxy-biphenyl-2,2'-dicarbonsäure	
	74 und 6,6'-Dioctoxy-biphenyl-2,2'-dicarbonsäure 8 zu den entsprechenden 2,2'-	
	Dibrombiphenylen <i>rac-72</i> bzw. <i>rac-73</i> .	153
7.6.7.1	Versuche zur Umsetzung mittels Barton-Reaktion	153
7.6.7.2	Versuche zur Darstellung von 6,6'-Dimethoxybiphenyl-2,2'-dicarbonsäure-bis(2-thioxo-2H-	
	pyridin-1-yl)-ester rac-140	154
7.6.7.3	Versuche mit Aza-bis-isobutyronitril als Katalysator bei Barton-Decarboxylierung	155
7.6.8	Darstellung des 6,6'-Dimethoxy-biphenyl-2,2'-dicarbonsäurediamid rac-84 aus der	
	6,6'-Dimethoxybiphenyl-2,2'-dicarbonsäure <i>rac</i> - 74	156
7.6.9	Anwendung der Hofmann-Reaktion am racemischen 6,6'-Dimethoxy-biphenyl-2,2'-	
	dicarbonsäurediamid <i>rac</i> -84 zur Darstellung des racemischen Diaminobiphenyls <i>rac</i> -	
	86	158
7.7	Aufbau des Octoxyderivates rac-7 mittels Suzuki-Kupplung	159
7.7.1	Darstellung des (3-Hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-tertbutylesters 90 aus 3-Amino-	
	phenol 89 und Di- <i>tert</i> butyl-dicarbonat (Boc ₂ O)	159
7.7.2	Darstellung des (3-Octoxy-phenyl)-carbaminsäure-tertbutylesters 91 mittels der	
	Mitsunobo-Ethersynthese von 1-Octanol und (3-Hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-	
	<i>tert.</i> -butylester 90	161

7.7.3	Darstellung des tertButyl-(2-lodo-3-octoxyphenyl)carbamat 11 durch lodierung von	
	(3-Octoxy-phenyl)-carbaminsäure-tertbutylester 91	163
7.7.4	Darstellung des 2-Bromoctoxybenzols 94 mittels Williamson-Ethersynthese	167
7.7.5	Darstellung der 2-Octoxyphenylboronsäure 10 aus 2-Bromoctoxybenzol 94	168
7.7.6	Suzuki-Kupplung des (2-lodo-3-octoxy-phenyl)-carbaminsäure-tertbutylesters 11	
	und der 2-Octoxyphenylboronsäure 10 zum racemischen (6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-	
	yl)-carbaminsäure- <i>tert</i> butylester rac-96	172
7.7.7	Darstellung des racemischen 6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl-amin rac-88 durch Ab-	
	spaltung der Schutzgruppe im racemischen (6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl)-carbamin-	
	säure- <i>tert.</i> -butylester rac-96	174
7.8	Darstellung des Binaphthylderivates rac-5	176
7.8.1	Darstellung des 1-Methoxy-naphthalin-2-carbonsäure-methylester 112 aus 1-Hy-	
	droxy-2-naphthoesäure 113	176
7.8.2	Darstellung des racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-carbonsäuremethylesters rac-114	
	aus 1-Bromnaphthalin 111 ⁴ und 1-Methoxy-naphthalin-2-carbonsäure-methylester	
	112	178
7.8.3	Darstellung der racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-carbonsäure rac-115 durch alkali-	
	scher Verseifung des racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-carbonsäuremethylesters rac-	
	114	180
7.8.4	Darstellung des [1,1']-Binaphthyl-2-yl-carbaminsäure-tertbutylester rac-116 aus	
	[1,1']-Binaphthyl-2-carbonsäure rac-115, Diphenylphosphorylazid (DPPA) 106 und	
	Triethylamin in <i>tert.</i> -Butanol	182
7.8.5	Darstellung des racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-yl-amins rac-6 aus [1,1']-Binaphthyl-	
	2-yl-carbaminsäure- <i>tert.</i> -butylester rac-116	184
7.8.6	Versuche zur Darstellung der racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-ylarsonsäure rac-5	
	ausgehend vom [1,1']-Binaphthyl-2-yl-amin <i>rac-</i> 6	186
7.9	Darstellung des Dimethylbiphenylderivates rac-4	188
7.9.1	Darstellung von 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester 98 aus o-Kresotin-	
	säure 100	188
7.9.2	Darstellung von N-(2-Hydroxy-1,1-dimethyl-ethyl)-2-methoxy-3-methyl-benzamid 102	
	durch Reaktion von 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester 98 mit 2-Amino-2-	
	methyl-1-propanol 79	190
7.9.3	Darstellung von 4,4-Dimethyl-2-(3-methyl-2-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-oxazol 103	
	aus N-(2-Hydroxy-1,1-dimethyl-ethyl)-2-methoxy-3-methyl-benzamid 102	192
7.9.4	Darstellung von racemischem 2-(6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-4,4-dimethyl-4,5-di-	
	hydro-oxazol rac-104 durch Kupplung von 4,4-Dimethyl-2-(3-methyl-2-methoxy-	
	phenyl)-4,5-dihydro-oxazol 103 und o-Bromtoluol 101	194

7.9.5	Darstellung der racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-carbonsäure rac-105 durch	
	Abbau des Oxazolins im racemischen 2-(6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-4,4-dimethyl-	
	4,5-dihydro-oxazol rac-104	196
7.9.6	Umsetzung der racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-carbonsäure rac-105 zum	
	racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl-carbaminsäure tert. butylester rac-107 mit	
	Diphenylphosphorylazid (DPPA) 106	199
7.9.7	Darstellung des 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl-amins rac-97 durch Entschützung des	
	racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl-carbaminsäure-tertbutylesters rac-107	201
7.9.8	Darstellung der racemischen (6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-arsonsäure rac-4 durch	
	Umsetzung des racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-ylamins rac-97	204
7.10	Katalyseexperimente	206
7.10.1	Versuche zur Epoxidierung von Olefinen	207
7.10.2	Versuche zur Alkoholoxidation	213
8	Literaturliste	216
9	Anhang	224
9.1	Abkürzungen	224
9.2	Zusammenfassung im Sinne der Prüfungsordnung - Abstract	225
9.3	Erklärung	227
9.4	Lebenslauf	228
9.5	Strukturtafel	229

1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein neues Katalysatorensystem für Oxidationsreaktionen an Olefinen und Alkoholen erarbeitet worden. Die Arbeit gliedert sich in drei Teile, wobei im ersten Teil die Synthese chiraler und achiraler Biaryl-2-yl-arsonsäuren im Mittelpunkt steht. Der zweite Teil befaßt sich mit der Darstellung von Oxobisperoxomolybdänkomplexen, die die im ersten Teil erhaltenen Verbindungen als Liganden tragen. Im dritten Teil werden die Organoarsenverbindungen und deren Molybdän- und Wolframkomplexe auf ihre katalytische Wirksamkeit hin überprüft.

Im ersten Teil wurden Syntheserouten gesucht, die einen Zugang zu chiralen Arsonbzw. Arsinsäuren mit Biarylgrundkörper geben sollten.

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 2-Aminobiphenyl **1** wurden die Biphenyl-2yl-arsonsäure **2** und das 5-Oxo-5*H*-5 λ^5 -benzo[b]arsindol-5-ol **3** (Arsafluoren) dargestellt. Durch die in Gleichung 1 beschriebene *Bart*-Reaktion konnte **2** in 35 % Ausbeute synthetisiert werden. ^[1] Die darauffolgende Kondensationsreaktion ergab in 64 % Ausbeute die Arsinsäure **3**. ^[2] Beide Substanzen konnten durch Röntgenbeugung analysiert und vollständig charakterisiert werden.



Gleichung 1 Darstellung der Biphenylderivate **2** und **3**.

Der Übergang zu chiralen Vertretern dieser Substanzklasse gelang durch die Synthese der (2,6'-Dimethyl)-biphenyl-2-yl-arsonsäure *rac*-4. Die Darstellung des dimethylsubstituierten Derivates erfolgte über eine nickelkatalysierte Kupplung nach *M. Kumada* und *K. Tamao* und den darauffolgenden Einsatz der *Bart*-Reaktion. ^[3, 4] Die insgesamt achtstufige Synthese erbrachte in einer Gesamtausbeute von 2 % eine racemische Mischung von *rac*-4 (Gleichung 2). Die Struktur von *rac*-4 konnte vollständig charakterisiert und durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.



Gleichung 2 Kumada-Tamao-Reaktion gefolgt von der Bart-Reaktion am Dimethylderivat.

Um einen weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse zu erhalten, wurde die [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure *rac*-**5** dargestellt. Das für eine *Bart*-Reaktion benötigte [1,1']-Binaphthyl-2-ylamin *rac*-**6** wurde nach *S. Miyano* et al. in einer Gesamtausbeute von 29 % dargestellt. ^[5] Das racemische Amin *rac*-**6** lieferte dann die entsprechende Arsonsäure *rac*-**5**, jedoch in sehr geringer und schlecht reproduzierbarer Ausbeute. Der Beweis für das Vorliegen dieser Verbindung wurde durch Röntgenstrukturanalyse erbracht.



Gleichung 3 Darstellung der [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure rac-5.

Um Substanzen mit Phasentransfer-Eigenschaften untersuchen zu können, wurde weiterhin versucht, die (2,6'-Bisoctoxy)-biphenyl-2-yl-arsonsäure *rac*-**7** darzustellen. Die erste Route befaßte sich mit der Darstellung der 2,2'-Dioctoxydiphensäure *rac*-**8**. Ausgehend von dieser Verbindung sollten dann per Säureabbau das Dibromid *rac*-**9** erhalten werden, das als Ausgangsverbindung für eine Vorschrift von *D. Hellwinkel* et

al. dienen sollte. ^[6] Der Säureabbau gelang jedoch trotz Einsatz mehrerer unterschiedlicher Reaktionsbedingungen nicht (Gleichung 4). Deswegen mußte eine zweite Route eingeschlagen werden (Gleichung 5).



Gleichung 4 Route nach Hellwinkel et al.

Die zweite Route beinhaltete die Darstellung der Boronsäure **10** und des (2-lodo-3octoxy-phenyl)-carbaminsäure-*tert.*-butylesters **11** in zwei bzw. drei Stufen. Diese beiden Komponenten wurden mittels einer palladiumkatalysierten *Suzuki*-Reaktion zum Biphenylderivat verknüpft. ^[7] Nach Abspaltung der Carbamatgruppe sollte dann die *Bart*-Reaktion die Arsonsäure *rac*-**7** ergeben, leider konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden.



Gleichung 5 Syntheseroute via Suzuki-Kupplung mit anschließender Bart-Reaktion.

Im zweiten Teil wurden mit den Verbindungen **2**, **3** und *rac*-**4** Oxobisperoxokomplexe von Molybdän dargestellt. Ihre Synthese ist in Gleichung 6 schematisch gezeigt. ^[8] Durch die Komplexierungsreaktion von Molybdän mit **2** und **3** konnten Kristalle er-

halten werden, die sich für kristallographische Untersuchungen eigneten. Ihre Strukturen sind in Abbildung 1 dargestellt.



Gleichung 6 Darstellung der Oxobisperoxometallkomplexe.



Abbildung 1 Röntgenkristallstrukturen von Bis(μ -biphenyl-2-ylarsonato-1 κ O:2 κ O")(μ -biphenyl-2-ylarsonsäure-1:2 κ^2 O")- μ -oxobis[oxobis(η^2 -peroxo)dimolybdän] und Bis(5-hydroxy-5*H*-benzo[*b*]arsindol-5-oxid- κ O)oxobis(η^2 -peroxo)molybdän.

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Prüfung der katalytischen Aktivität der Arsenverbindungen **2**, **3** und *rac*-**4** und der mit ihnen *in situ* erzeugten Molybdänbzw. Wolframoxobisperoxokomplexe in bezug auf die Epoxidierung von 1-Octen **12** und die Oxidation von 2-Pentanol *rac*-**14** mit Wasserstoffperoxid (Gleichung 7). ^[9, 10]



Gleichung 7 Modellreaktionen.

In den ersten Versuchen sollte die Sauerstoffübertragung auf 1-Octen **12** durch die Reaktion von Arson- und Arsinsäuren mit Wasserstoffperoxid erfolgen. Dabei konnte racemisches 1,2-Octenoxid *rac*-**13** in Ausbeuten von 13 bis 24 % erhalten werden (s. Einträge Nr.: 1 - 3 in Tabelle 1).

Mit den Metallkomplexen konnte u. a. mit Wolfram als Zentralatom und Biphenyl-2-ylarsonsäure **2** als Ligand 15 % 1,2-Octenoxid *rac*-**13** gewonnen werden (Eintrag Nr. 4 in Tabelle 1). Bei Versuchen mit Molybdän hingegen konnte bei Raumtemperatur kein Umsatz bei 1-Octen **12** gemessen werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C bewirkte rasche Wasserstoffperoxidzersetzung ohne Olefinumsatz. Bei der Anwendung der Verbindungen auf die Oxidation von 2-Pentanol *rac*-**14** konnte jedoch keine meßbare katalytische Aktivität beobachtet werden (Gleichung 7, Reaktion b)).

Nr.	Substrat	Katalysator (3.6 mol%)	Ausbeu (Zeit	ute [%] [h])	Umsa (Zeit	tz [%] [h])
1		2	13	(30.5)	25	(30.5)
2		3	24	(30.5)	24	(30.5)
3		rac- 4	24	(30.5)	32	(30.5)
4		2/"Wolfram"	15	(24.0)	32	(24.0)

Tabelle 1 Epoxidierungsversuch von 1-Octen 12 mit Verbindungen 2, 3 und rac-4.

Reaktionsbedingungen: 1.00 mmol 1-Octen, 4.00 mmol H_2O_2 (30 %), 1.00 mmol 1,2-Dibrombenzol, 3 – 5 ml Chloroform, 60 °C.

2 Einleitung

Stand in den Anfängen der organischen Synthesechemie die reine Darstellung von Substanzen im Mittelpunkt, so hat sich in Laufe der Zeit das Streben auf ökonomische und ökologische Verfahren fokussiert. Im Sinne einer ökonomischen Reaktionen wurden hier vor allem katalytische Verfahren entwickelt, die preiswert verfügbare Edukte unter Komplexitätsgewinn zu neuen Produkten umsetzen. Die eingesetzten Reagenzien sollten günstig darstellbar und die katalytischen Systeme recyclebar sein. Die Mengen an eventuellen Nebenprodukten müssen gering gehalten werden. Sie dürfen nicht schwer entfernbar sein oder müssen leicht abbaubar sein. Bei chiralen Produkten ist eine selektive Synthese des gewünschten Enantiomers erwünscht.

Als Beispiel für die Umsetzung dieser Vorgaben kann exemplarisch die Synthese des naturidentischen Aromastoffes (–)-Menthol **15** genannt werden. Durch die traditionelle, heterogen-katalytische Hydrierung von Thymol **16** wird ein Gemisch aus 8 möglichen Mentholisomeren erhalten (Gleichung 8). Das racemische (±)-Menthol *rac*-**15** kristallisiert aus dem Gemisch aus und muß dann in seine Enantiomere getrennt werden. Die übrigen Isomere können durch eine ebenfalls katalytisch verlaufende Reaktion wieder zu Thymol dehydriert und somit wieder dem Prozeß zugeführt werden.



Gleichung 8 Mentholsynthese.^[11]

Die Konfigurationen der einzelnen Stereozentren bedingen die Eigenschaften der Substanzen. Nur das reine natürliche (–)-Menthol **15** besitzt das gewünschte Aroma und die organoleptische Wirkung, also liegt das Ziel nahe, dieses selektiv darzustellen.

Die technische Umsetzung gelang 1984 der Takasago Corporation. ^[12] Dieses chirale Terpenderivat wird mittlerweile mit diesem Verfahren mit einem Jahresumsatz von 3500 Tonnen künstlich dargestellt. Diese Menge entspricht 30 % des Weltbedarfs. ^[12] Schlüsselschritt der Synthese ist die Isomerisierung des aus ß-Pinen **17** in zwei Stufen dargestellten Diethylgeranylamins **18**. Dieses wird bei 100 °C mit einer geringen Menge des chiralen [Rh(*(S)*-BINAP)(COD)]⁺ ClO₄⁻ Katalysators **19** selektiv zum Citronellalderivat **20** umgesetzt (Gleichung 9). In weiteren vier Stufen wird das (–)-Menthol **15** hergestellt.



Gleichung 9 Schlüsselschritt der Takasago-Synthese von (–)-Menthol; COD = Cyclooctadien.

Diese asymmetrische Isomerisierung des Enamins **18** wird durch das C_2 -symmetrische BINAP induziert. BINAP ist einer der vielseitigsten chiralen Liganden, der von *R. Noyori* entwickelt wurde. BINAP wurde außer als Rhodiumkomplex in der asymmetrischen Isomerisierung von allylischen Aminen zu Enaminen u. a. auch als Ruthenium-Komplex bei der asymmetrischen Hydrierung von Olefinen eingesetzt. ^[13, 14]

Es sind mittlerweile viele erfolgreiche katalytische Verfahren im Einsatz, die enantiomerenreine Verbindungen günstig und im großen Maßstab verfügbar machen. Hier können die Darstellung von Naturstoffen und deren Derivaten, wie Aminosäuren, Penicilline und Prostaglandine genannt werden. ^[15]

3 Kenntnisstand

Im folgenden soll ein kurzer Überblick der Themen gegeben werden, die in dieser Arbeit bearbeitet wurden.

Zum einen soll mit einigen Beispielen die Entwicklungen in der Olefinepoxidierung geschildert werden. In einem zweiten Abschnitt werden die Grundlagen der Alkoholoxidation erläutert. Abschließend soll noch ein Einblick in das Gebiet der Arsenchemie gegeben werden.

3.1 Epoxidierung von Olefinen

Olefine sind leicht zugängliche und günstige Vorläufer für eine Vielzahl wichtiger Substanzklassen. Abbildung 2 zeigt schematisch eine Auswahl möglicher Reaktionen.



Abbildung 2 Olefinreaktionen. [16]

Die wichtigsten Reaktionsprodukte sind die Epoxide, da sie als Bausteine für eine große Anzahl von Verbindungen Verwendung finden. Die am Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome sind für einen nukleophilen Angriff leicht zugänglich. Mit geeigneten Nukleophilen bilden sich dann Diole, Aminoalkohole, Halogenhydrine, etc. (Abbildung 3).



Abbildung 3 Epoxide als wichtige Bausteine in der Synthesechemie.^[17]

Aus endständigen Olefinen werden chirale Epoxide in racemischer Form erhalten. Verbindungen mit interner, unterschiedlich substituierter Doppelbindung ergeben Gemische aus diastereomeren Epoxiden. Die Stereoselektivität der Epoxidierungsreaktion läßt sich durch Verwendung enantiomerenreiner Reagenzien induzieren. Die Suche nach diesen Substanzen stellt eine der großen Herausforderungen der heutigen Chemie dar. Häufig sind diese Verbindungen chirale Metallkomplexe, die nicht nur Chiralität induzieren, sondern auch die Reaktion katalysieren.

Die ersten beschriebenen Epoxidierungen verliefen stöchiometrisch. Aufgrund des erhöhten Bedarfs an Epoxiden wurde dieser Reaktionstyp genauer untersucht und eine katalytische Reaktionsführung erarbeitet. Im folgenden soll die Entwicklung von den klassischen stöchiometrischen zu den moderneren katalytischen Reaktionsbedingungen erläutert werden.

3.1.1 Stöchiometrische Reaktionen

Die Prileschajew-Reaktion

Die erste Epoxidierung wurde 1909 von *N. Prileschajew* durch Oxidation von Olefinen mit Persäuren durchgeführt. ^[18] Nach dem *Bartlett*-Mechanismus greift die Persäure als Elektrophil intermolekular das als Nukleophil agierende Olefin an. ^[16a] Diese Reaktion verläuft stereospezifisch, d.h. *trans*-Olefine (*cis*-Olefine) ergeben *trans*-Epoxide (*cis*-Epoxide) (Gleichung 10).



Gleichung 10 Prileschajew-Reaktion.

Die sauren Bedingungen der *Prileschajew*-Reaktion führen oft zur Epoxidöffnung, so daß die Ausbeuten an Epoxid häufig nur als mäßig betrachtet werden können. Eine Verbesserung brachten die von *J. Payne* erarbeiteten Bedingungen. ^[19] Hierbei wird eine Mischung aus Benzonitril und Wasserstoffperoxid in schwach alkalischem Methanol verwendet. Eine weitere Schwierigkeit ist die Durchführung der Epoxidierung in Anwesenheit einer Ketofunktion, da sie dann mit der *Baeyer-Villiger*-Reaktion in Konkurrenz tritt (Gleichung 11).



Gleichung 11 Baeyer-Villiger-Reaktion mit Perameisensäure: Umlagerung eines Ketons zu einem Ester.

Asymmetrisch wurde die *Prileschajew*-Reaktion in den 60iger Jahren mit mäßigem Erfolg von *H. B. Henbest* et al. veröffentlicht. ^[20] Mit der eingesetzten (+)-Monopercamphersäure und diversen endständigen Olefinen wurden nie mehr als 5 %ee erzielt. Analog zu Percarbonsäuren können auch Perarsonsäuren und Perselensäuren aus Arsonsäuren und Selensäuren mit Hilfe von Wasserstoffperoxid dargestellt werden. Sie wurden von *S. E. Jacobson* et al. und *S. L. Peake* et al. zur Epoxidierung eingesetzt. ^[9, 21]

Die Darzens-Claisen-Glycidesterkondensation

 α , β -Epoxycarbonsäureester können durch die von *Darzens* und *L. Claisen* entwickelte Kondensationsreaktion aus einer Carbonylverbindung und einem α -Halogenester dargestellt werden (Gleichung 12).^[22]



Gleichung 12 Allgemeine *Darzens-Claisen*-Glycidesterkondensation (R, R⁺, R⁺ und R⁺⁺ sollen hier für frei wählbare Gruppen stehen).

Epoxidierung mit Dimethyldioxiran

Eine neuere stöchiometrische und selektive Epoxidierung von Olefinen wurde 1985 von *R. Murray* und *R. W. Jeyaraman* vorgestellt. ^[23] Als Oxidationsmittel wird hier das milde Dimethyldioxiran in Aceton verwendet.



Gleichung 13 Epoxidierung von *trans*-Stilben unter den Bedingungen nach *R. Murray* und *R. W. Jeyaraman.*

Eine asymmetrische Variante gelang 1999 *Y. Shi* et al. ^[24] *trans*-Methylstyrol konnte mit dem Keton **21** und Wasserstoffperoxid in Acetonitril zu 84 % und mit 92 %ee zum entsprechenden Epoxid oxidiert werden.



Gleichung 14 Epoxidierung nach Shi mit in situ dargestelltes Dioxiran.

3.1.2 Metallkatalysierte Reaktion

3.1.2.1 Mechanistische Betrachtung

Seit den Arbeiten von *N. Milas*, über die Oxidationen von Olefinen mit Vanadiumpentoxid bzw. Chromtrioxid, wurden die metallkatalysierten Varianten entwickelt. ^[25] Hierbei werden zwei grundlegende Mechanismen unterschieden. Zum einen wird von einem *Peroxo-* **23** und zum anderen von einem *Oxo*metall-Intermediat **24** ausgegangen. Bei hochvalenten Übergangsmetallen (Mo^{VI}, V^V, Ti^{IV}) wird den Mechanismus über die *Peroxo*-Stufe **23** bevorzugt. Diese werden durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid oder Alkylhydroperoxiden dargestellt.

Bei Metallen wie Chrom, Eisen und Mangan, sowie Ruthenium und Osmium hingegen wird eher der *Oxometallmechanismus* beobachtet. Dieser Mechanismus wird auch bei den enzymatisch-hämkatalysierten Epoxidierungen postuliert. Hierbei wird davon ausgegangen, daß der Metallkomplex direkt die aktive Spezies ist, und der Sauerstofftransfer über ein reversibel reduzierbares metallisches Zentrum erfolgt.

> [M(O₂R)L_n] [M(=O)L_n] 23 24

Abbildung 4 Intermediate bei der metallkatalysierten Epoxidierung.

Die *Peroxo*-Spezies kann entweder mit η^1 - **25** oder η^2 -gebundenem Disauerstoff **26** beschrieben werden (Abbildung 5). Es wird jedoch in der Regel davon ausgegangen, daß die η^2 -Form die reaktivere ist. Jüngere Arbeiten von *W. R. Thiel* et al. schlagen jedoch auch einen Mechanismus über die η^1 -Spezies vor. ^[26]



Abbildung 5 Formen von Peroxo-Metallkomplexen.

Für die Sauerstoffübertragung bei **26** werden zwei Mechanismen diskutiert. Zum einen der direkte Angriff des Alkens an einem der Peroxosauerstoffatome (Gleichung 15) und zum anderen die Peroxymetallierung (Gleichung 16). ^[8, 27]



Gleichung 15 Direkter Angriff des Alkens an einem Peroxosauerstoffatom nach K. B. Sharpless. [27]



Gleichung 16 Koordination des Alkens am Metall gefolgt von der Cyclisierung und Epoxidabspaltung nach *H. Mimoun*.^[8]

Die Sauerstoffübertragung beim *Oxo-Mechanismus* erfolgt durch eine direkte Abgabe des Sauerstoffatoms vom Metall, dabei wird dieses um zwei Oxidationsstufen reduziert. Daher ist dieser Mechanismus nur mit Metallen möglich, die reversibel ihre Oxidationsstufen ändern können. Die bekanntesten Katalysatoren dieser Klasse sind die Mangan-Salen-Komplexe von *E. N. Jacobsen* et al. und die Klasse der Metall-Porphyrine. ^[36] Ein schematischer Mechanismus der Ruthenium-Porphyrin katalysierten Epoxidierung nach *J. T. Groves* ist in Abbildung 6 dargestellt. ^[28]



O₂-Fixierung

Abbildung 6 Beispiel für den Oxo-Mechanismus.

3.1.2.2 Beispiele erfolgreicher katalytischer Epoxidierungen

Im folgenden sollen einige Beispiele zur katalytischen Epoxidierung dargestellt werden. Zuerst werden Reaktionen aufgeführt, die nach dem *Peroxo-Mechanismus* verlaufen, dann die, die dem *Oxo-Mechanismus* zugerechnet werden.

Der Peroxo-Mechanismus

Der Halcon-Prozeß

Beim *Halcon*-Prozeß werden Epoxide aus Olefinen und Alkylhydroperoxiden mittels löslicher Molybän(VI)katalysatoren hergestellt (Gleichung 17). Mit diesem Verfahren werden jährlich 25000 t Propenoxid dargestellt.



Gleichung 17 Halcon-Prozeß, molybdänkatalysierte Propenoxid-Synthese.

Die Katsuki-Sharpless-Epoxidierung von Allylalkoholen

Im Bereich der asymmetrischen Katalyse gelang *K. B. Sharpless* und *T. Katsuki* 1980 ein Durchbruch. ^[29] Sie verwendeten allylische Alkohole als Substrate und *tert.*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidationsmittel, sowie enantiomerenreines Diethyltartrat (DET) und Titantetra-*iso*-propylat (Ti(O-*i*Pr)₄) als Katalysator (Abbildung 7). Die Wahl des DET-Enantiomers bestimmt die Konfiguration des Epoxids. Es konnten hervorragende Ergebnisse (> 95 %ee) erzielt werden (Tabelle 2). Durch Zugabe von 4Å-Molsieb kann das Reaktionswasser gebunden werden und die Katalysatormenge auf 5 – 10 mol% verringert werden. ^[30]



* Die absolute Konfiguration wird durch die Auswahl des zugesetzten Diethyltartrats bestimmt. **Abbildung 7** Verlauf der *Katsuki-Sharpless*-Epoxidierung.

ene	file z beispiele für die enolgreiche Kalsuk-Sharpless-Epoxidierung							
	Allylalkohol:	Epoxyalkohol:	Ausbeute:	ee:	Konfiguration:			
	Ph Ph OH	Ph O Ph OH	87 %	> 95 %	(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)			
	CH ₂ OH	Н Н ОСУУОН	81 %	> 95 %	(2 <i>S</i>)			

Tabelle 2 Beispiele f
 Gil and a state
 Comparison
 <thComparison</th>
 <thComparison</th>

Epoxidierung mit anorganischen Peroxiden:

Die Übergangsmetalle Vanadium, Molybdän, Wolfram und Rhenium bilden Komplexe, die eine reversible Anlagerung von sauerstoffhaltigen Liganden ermöglichen. Dadurch werden diese Verbindungen aktiviert und können so den Sauerstoff auf Substrate übertragen. Kann durch erneute Zugabe des Sauerstoffspenders der Oxidationsschritt wiederholt werden, ist ein katalytischer Einsatz der Metallkomplexe möglich.

Molybän und Wolfram

Ende der 1960iger Jahre wurden von *H. Mimoun* et al. die Darstellung der Oxobisperoxo-Molybdän- und Wolfram-Komplexe 27a - c und 28a - c vorgestellt.^[8]



Abbildung 8 Allgemeine Struktur der von Mimoun et al. dargestellten Molybdän- und Wolfram-Komplexe.

Als Liganden dienten Dimethylformamid (DMF), Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und Pyridin (Py). Zur Darstellung wurde das jeweilige Metalloxid mit zwei Äquivalenten Wasserstoffperoxid und einem Äquivalent Ligand zur Reaktion gebracht (Gleichung 18).



Gleichung 18 Darstellung der Mimoun-Komplexe mit Molybdän als Zentralatom 27a - c.

Eine Reihe dieser Verbindungen konnte mittels Röntgenstruktur charakterisiert werden. So zeigte es sich, daß sie eine pentagonale-bipyramidale Struktur haben und die eingesetzten Liganden, wie DMF, HMPT und Py, äquatoriale Positionen einnehmen.^[31]

Das entwässerte MoO₅·HMPT erwies sich als sehr wirkungsvolles Reagens zur stereospezifischen Epoxidierung von Olefinen bei Raumtemperatur.^[16a]

Die Weiterentwicklung war dann der Einsatz chiraler Komplexe der Art **29**. Eine asymmetrische Epoxidierung einfacher Olefine konnte zunächst stöchiometrisch durch Komplexe mit zweizähnigen chiralen Liganden durchgeführt werden. Mit $MoO_5(+)$ -MeCHOH-CONMe₂ **29** konnte (*E*)-2-Buten mit Enantioselektivitäten von bis zu 35 %ee epoxidiert werden (Abbildung 9). ^[32]



29

Abbildung 9 Struktur des Peroxokomplexes $[MoO(O_2)_2(MeCHOHC-CONMe_2)]$ **29** und die stöchiometrische Epoxidierung von (*E*)-Buten.

Eine erfolgreiche katalytische Epoxidierung mit Wolframaten konnten *R. Noyori* et al. erzielen. ^[33] In Toluol und mit 30 %igem Wasserstoffperoxid, Natriumwolframatdihydrat, Aminomethanphosphonsäure und Methyl-*tri-n*-octylammoniumhydrogensulfat konnten endständige Olefine in bis zu 99 % Ausbeute epoxidiert werden (Gleichung 19).



Gleichung 19 Racemische Epoxidierung von 1-Decen nach R. Noyori. [33]

Styrolderivate konnten nur mit mäßigem Erfolg epoxidiert werden. Styrol selbst beispielsweise ließ sich zwar unter den gleichen Bedingungen zu 70 % umsetzen, jedoch konnten nur 2 % Styroloxid detektiert werden. Dieses läßt sich auf die gleichzeitig an der Phasengrenze (Wasser/Toluol) verlaufende Epoxidöffnungsreaktion zurückzuführen. Eine asymmetrische Variante dieses Systems ist noch nicht bekannt.

<u>Rhenium</u>

Die Arbeitsgruppe um *W. A. Herrmann* berichtete 1991 über die katalytische Olefinoxidation mit Methyltrioxorhenium (MTO) und Wasserstoffperoxid. ^[34] Diese Arbeit wurde von *K. B. Sharpless* weiter ausgebaut, so daß 1997 ein System publiziert werden konnte, das nicht nur interne und cyclische, sondern auch endständige und konjugierte Olefine zu den entsprechenden Epoxiden umsetzen konnte. Hierbei wird in Methylenchlorid mit 12 mol% Pyridin, 0.5 mol% MTO und 1.5 eq. Wasserstoffperoxid (30 %ige wäßrige Lösung) gearbeitet. Dihydronaphthalin kann mit 99 % Umsatz und 96 % Ausbeute epoxidiert werden (Abbildung 10). ^[35]



Abbildung 10 Epoxidierung mit MTO nach K. B. Sharpless et al.

Der Oxo-Mechanismus

Die chiralen Mangan(III)-Salen-Komplexe:

E. N. Jacobsen et al. berichteten 1990, daß chirale Mangan(III)-Salen-Komplexe **31** erfolgreich in der enantioselektiven Epoxidierung einsetzbar sind. ^[36] Mit Natriumhypochlorit als Oxidans konnten Ausbeuten von über 67 % und Enantiomerenüberschüsse von mehr als 86 % erzielt werden (Tabelle 3).

	Substrat:	Ausbeute an Epoxid [%]:	ee [%]:
		67	86 (1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>) [*]
$fBu \xrightarrow{H} Cl^{-} tBu$	CH ₃	81	92 (1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>) [*]
31		87	98 (3 <i>R</i> , 4 <i>R</i>) ^{**}
	*mit 31 , ** mit <i>ent</i> -3	31	

Tabelle 3 Enantioselektive Epoxidierung mit 31 bzw. ent-31. [36]

Eine Weiterentwicklung dieses Katalysatortyps wurde von *A. Berkessel* und *T.* Schwenkreis veröffentlicht. Sie veränderten ihn derart, daß ein fünfzähniger Mangan(III)-Dihydrosalenkomplex **32** entstand, der für eine Epoxidierung mit 1 %igem Wasserstoffperoxid einsetzbar wurde. ^[37] 1,2-Dihydronaphthalin konnte mit einer Ausbeute von 72 % und 64 %ee zum entsprechenden Epoxid umgesetzt werden (Tabelle 4).

 Tabelle 4 Mangan(III)-Dihydrosalen-Komplex 32 nach A. Berkessel et al.
 [37]



Die Übergangsmetall-Porphyrine

Die ersten Übergangsmetallporphyrine wurden von *J. T. Groves* et al. Ende der 70iger entwickelt und auf katalytische Aktivität überprüft. So konnte mit dem Eisen-Tetraphenylporphyrin (FeTPP) **33** *cis*-Stilben mit lodosylbenzol in 77 %iger Ausbeute epoxidiert werden (Abbildung 11). ^[38]



Abbildung 11 Eisen-Tetraphenylporphyrin 33 nach J. T. Groves.

Dieses System wurde verbessert, indem chirale Varianten entwickelt wurden. Generell werden drei Klassen der chiralen Porphyrine unterschieden:

- a) *D*₄-symmetrische Porphyrine mit chiralen (*meso*)-Substituenten
- b) chiral verbrückte Porphyrine
- c) C₂-symmetrische Porphyrine

Beispielhaft für Typ a) sollen hier die Katalysatoren von *Kodadek* **34** und *Haltermann* **35** aufgeführt werden. ^[39, 40]



Abbildung 12 Chirale Mangan(III)-Porphyrine.

Groves et al. konzipierten ein Vertreter des Typs b). Dieser ist durch zwei Binaphthylbrücken **36** ergänzt. ^[41]



Abbildung 13 Verbrückter Porphyrinkomplex nach J. T. Groves et al.

S. Inoue et al. stellten enantiomerenreine chirale Porphyrine wie **37** durch Racematspaltung dar. ^[42]



Abbildung 14 Mangan(III)-Komplex nach S. Inoue.

Die aufgeführten Arbeitsgruppen konnten unter anderem die in Tabelle 5 zusammengefaßten Ergebnisse veröffentlichen.
elle 5 Asymmetrische Epoxidierung mit chiralen Porphyrinkomplexen.								
	Substrat:	Katalysa	tor [mol%]:	Oxidans:	Ausbeute [%]:	ee [%]:		
		34	0.03	NaOCI	7	20		
		35	0.5 ^{a)}	NaOCI	90 (isoliert)	52		
		36	0.1	PhIO	67 ^{b)}	48		
		37	0.2	PhIO	14 ^{c)}	50		
_	~ ^	35	0.5 ^{a)}	NaOCI	97	56		
		36	0.1	PhIO	61	42		
	\checkmark \checkmark	37	0.2	PhIO	6 ^{d)}	52		

Tabelle 5 A

a) Die Reaktion wurde in Gegenwart von 0.075 mmol 4-tert.-Butylpyridin und 0.075 mmol $[n-C_{14}H_{29}(CH_3)_2(PhCH_2)N]^*Cl^{-}$ durchgeführt. b) Verh. Olefin : Oxidans : Kat = 1000 : 100 : 1. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf Iodosylbenzol. c) Zusatz von 10 eq. 1-Ethylimidazol bezüglich eingesetztem Mangankatalysator. d) Zusatz von 10 eg. Imidazol bezüglich eingesetztem Mangankatalysator.

3.2 Alkoholoxidation

Die Darstellung von Aldehyden und Ketonen erfolgt oft durch Oxidation von primären und sekundären Alkoholen. Eine Vielzahl von Verfahren wurde im Laufe der Zeit entwickelt und manche haben industriellen Maßstab erreicht. Der nachstehende Abschnitt soll einen Einblick in das weite Feld der Alkoholoxidation geben. Dabei werden zuerst einige der klassischen Verfahren beschrieben und dann werden Beispiele zur enzymatischen und zu metallkatalysierten Oxidation von Alkoholen aufgeführt. Bei allen Verfahren müssen Vorkehrungen getroffen werden, daß bei der Reaktion von primären Alkoholen die Oxidation nicht bis zur Carbonsäure erfolgt.

(I) Die klassischen Methoden lassen sich in folgende Teilbereich gliedern, wobei eine große Zahl spezieller Reaktionen hier nicht erwähnt werden soll.^[43]

- 1. Reaktionen mit Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen
- 2. Umsetzung von Alkoholen durch katalytische Dehydrogenierung
- 3. Darstellung von Aldehyden und Ketonen mit der Oppenauer-Oxidation
- 4. Reaktionen mit N-Bromsuccinimid und dessen Analoga

ad 1)

Ein häufig verwendetes Reagenz ist Kaliumdichromat, doch ebenso sind Reaktionen mit Kaliumpermanganat, Halogenen, Braunstein, Cer(IV)ammoniumnitrat und Rutheniumtetroxid beschrieben. Kaliumdichromat oxidiert primäre und sekundäre Alkohole.

Einige der chromhaltigen Oxidationsmittel haben sich in der Praxis bewährt, so daß sie unter den Namen *Jones-*, *Collins-* oder *Corey-*Reagenz bekannt sind. ^[44] Diese drei Reagenzien eignen sich für unterschiedliche Substrate.

ad 2)

Die katalytische Dehydrogenierung wird häufiger in der Industrie als im Labor verwendet. Dabei wird gasförmiger Alkohol über einen Katalysator bei 275 – 350 °C geleitet. Als Katalysatoren werden auf Asbest immobilisierte Oxidgemische von Kupfer, Kobalt und Chrom verwendet. Für den Labormaßstab sind Kupferoxid, *Raney*-Nickel und Palladiumacetat geeignet. ^[45, 46, 47]

ad 3)

Die *Oppenauer*-Reaktion bezeichnet die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen mit Aluminium-*tert.*-butylat in Aceton. Das Aceton wird dabei zu *iso*-Propanol reduziert. Die *Oppenauer*-Reaktion stellt die Rückreaktion der *Meerwein*-*Pondorf-Verley*-Reduktion dar. ^[48]



Gleichung 20 Oppenauer-Reaktion.

ad 4)

Mit Halogensuccinimiden können OH-Gruppen selektiv oxidiert werden. Mit N-Bromsuccinimid lassen sich nur sekundäre Alkohole oxidieren. Dagegen werden mit N-Chlorsuccinimid sowohl primäre wie auch sekundäre Alkohole oxidiert. Auch die Mischung aus N-lodsuccinimid und Tetrabutylammoniumiodid (Bu₄NI) oxidiert beide Alkoholarten.^[49] (II) Die enzymatische Alkoholoxidation

Neben diesen Methoden können Alkohole auch enzymatisch oxidiert werden. Beispielhaft hierfür ist die Alkoholdehydrogenase mit dem Coenzym NAD[⊕].



Abbildung 15 Nicotinamid-adenindinucleotid (NAD^{\oplus}).

Mit Hilfe des NAD[⊕] wird die Einstellung folgenden Gleichgewichtes katalysiert:

Alkohol + NAD^{\oplus} \longrightarrow Aldehyd + NADH + H^{\oplus}

Gleichung 21 NAD[⊕]/NADH-Gleichgewicht.

Die dabei zentrale Reaktion ist die reversible Wasserstoffübertragung in Form eines Hydridions, wobei der Pyridinring reduziert wird.



Gleichung 22 Aktive Stelle des Coenzyms.

Dieses Enzym wird zum quantitativen Nachweis des Blutalkohols benutzt. Bei der Reaktion werden äquimolare Mengen Acetaldehyd und NADH gebildet. Durch die Zugabe von Semicarbazid wird der Acetaldehyd abgefangen und die Reaktion verläuft quantitativ. Die Menge an NADH wird spektralphotometrisch (λ_{max} = 270 nm und 340 nm) bestimmt und auf die ursprünglich vorhandene Ethanolkonzentration umgerechnet. ^[50]

(III) Katalytische Systeme zur Alkoholoxidation

Die für die Epoxidierung schon länger bekannten Oxobisperoxomolybdate und -wolframate (s. S. 16) wurden in den 70iger Jahren auf das Gebiet der katalytischen Alkoholoxidation übertragen. *S. E. Jacobson* et al. berichteten, daß die von ihnen dargestellten Komplexe sekundäre Alkohol in Ketone umzusetzen vermochten. ^[51] Sie verwendeten die mit Picolinsäure komplexierten Metalle **38** und **39**. Komplexe mit einzähnigen Liganden, wie dem HMPT von *H. Mimoun,* und der Nicotinsäure zersetzten sich im Laufe der Reaktionszeit ohne die Substrate zu oxidieren. Auch dreizähnige Liganden erbrachten keine katalytische Wirkung.



Abbildung 16 Katalysatoren nach S. E. Jacobson et al.

Tabelle 6 Oxidation sekundärer Alkohole durch Wasserstoffperoxid mit Katalysator 39 bei 65 °C.

R'H			3.30 mol% 39	R'		
	+	H_2O_2		≻o	+	H_2O
R´ `OH				Ŕ		

Substrat:	mmol ^{a)} :	H ₂ O ₂ , mmol ^{b)} :	Zeit [h]:	Ausbeute [%] ^{c)} :
Cyclohexanol	1.82	1.80	4.25	50
1-Phenylethanol	1.79	1.94	1.5	48
2-Octanol	1.81	1.83	18	70

a) Verhältnis Alkohol : Katalysator = 30 : 1; b) eingesetzte Menge; c) Ausbeute an Keton bezogen auf umgesetzten Alkohol ca. 90 %.

Mit **39** konnten auch primäre Alkohole, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit, oxidiert werden. Katalysator **38** war bei den gewählten Substraten weitaus ineffektiver.

1986 stellte die Gruppe um *O. Bortolini* ein zweiphasiges System (Methylenchlorid/Wasser) vor, in dem die Oxobisperoxokomplexe **27** und **28** unter Phasentransferbedingungen (Aliquat 336) Alkohole oxidierten.^[52] Das Phasentransferreagenz dient hier gleichzeitig als Ligand im Metallkomplex. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

 Tabelle 7 Oxidation mittels Oxobisperoxokomplexen unter Phasentransferbedinungen.

			10.0 mol% Katalysator 20.0 mol%Aliguat 336	R'		
R'_⊓	+	H ₂ O ₂		∵≽o	+	H₂O
R´ `OH		2 - 2		R		2 -

Substrat:	mmol:	Katalysator:	H ₂ O ₂ , mmol:	Zeit [min]:	Ausbeute [%] ^{a)} :
Cyclohexanol	10.0	Mo(VI)	40.0	150	88
Cyclohexanol	10.0	W(VI)	40.4	49	97
Menthol	10.0	Mo(VI)	60.6	210	97
Menthol	10.0	W(VI)	50.5	120	89

Aliquat 336 (2.00 mmol), Katalysator (1.00 mmol), pH 3.0 für Mo(VI) und pH 1.4 für W(VI) (eingestellt mit Schwefelsäure). a) bezogen auf eingesetzten Alkohol.

C. Venturello et al. arbeiteten 1991 ebenfalls an einem zweiphasigen System und unter Phasentransferbedingungen. Sie verwendeten Methyl-tri-*n*-octylammonium-tetra-kis(oxodiperoxowolframato)phosphat $[(n-C_8H_{17})_3NCH_3]_3\{[PO_4(O)(O_2)_2]_4\}$ als Katalysator. ^[53]

Tabelle 8 Oxidation sekundärer Alkohole nach Venturello.

R', H		0.50 mol% Katal	ysator R'	-0 + 40
R ^C OH	Π ₂ Ο ₂ -	90 °C	→ /	—Ο τ Π ₂ Ο
Substrat:	mmol:	H ₂ O ₂ , eq.:	Zeit [min]:	Ausbeute [%] ^{a)} :
2-Octanol	25	1.5	90	96 (GC)
1-Phenylethanol	25	1.5	10	91 (isoliert)
(–)-Menthol	25	1.5	120	88 (isoliert)

Reaktionsbedingungen: 90 °C, 0.50 mol% Katalysator; a) bezogen auf eingesetzen Alkohol.

R. Noyori et al. gelang es 1997 mit Natriumwolframat, Methyl(tri-*n*-octyl)ammoniumhydrogensulfat (PTC) Alkohole nur durch Zusatz von Wasserstoffperoxid zu oxidieren. Dieses neue Verfahren hat zum Vorteil, daß keine zusätzlichen organischen Lösungsmittel eingesetzt werden müssen. ^[54]

93

Tabelle 9 Katalytische Alkoholoxidation nach R. Noyori.

Menthol

R'H ROH + F	[0 1 ₂ O ₂ —	Na₂WO₄ CH₃(<i>n</i> -CଃH₁ァ)₃N]HSO₄ ───── 90 °C, 4 h	R' R	=0	+	H ₂ O
Substrat:	mmol:	Na ₂ WO ₄ + PTC, mm	ol:	Aus	beut	te [%]:
2-Octanol	768	1.5			95	5
1-Phenylethanol	819	1.6			96	6

Reaktionsbedingungen: Verhältnis Alkohol : 30 % iges $H_2O_2 = 1 : 1.1; 90 \circ C, 4 h.$

1.3

3.3 Arsenverbindungen in der organischen Chemie

640

Eine noch wenig verwendete Klasse von Liganden sind die in dieser Arbeit eingesetzten Arsen(V)verbindungen. Historisch gesehen wurden Arsenverbindungen hauptsächlich Anfang des 20. Jahrhunderts dargestellt und untersucht. Erst die Arbeiten von *J. Sundermeyer* et al. brachten sie wieder ins Blickfeld aktuellerer Forschung.^[10]

3.3.1 Historischer Rückblick auf die Entwicklung der Arsenchemie

Die Chemie der Organoarsenverbindungen begann mit der Synthese von *L. C. Cadet* im Jahre 1760 durch Destillation von arseniger Säure mit Kaliumacetat. Diese rauchende, giftige Flüssigkeit, als Kakodyl **40** bezeichnet, wurde erst im Jahre 1804 von *L. J. Thénard* näher untersucht. In den dreißiger Jahren des 19. Jahrhunderts gelang es *R. Bunsen*, die Hauptbestandteile der *Cadet'schen* Flüssigkeit zu isolieren. Eine Charakterisierung wurde dann von *J. B. Dumas* erarbeitet, so daß die Summenformel als As₂C₄H₁₂ bestimmt werden konnte. *R. Bunsen* stellte durch Oxidation von Kakodyl **40** die Kakodylsäure (Dimethylarsinsäure) **41** und ein größere Anzahl ihrer Derivate dar.



Abbildung 17 Die ersten organischen Arsenverbindungen: Kakodyl 40 und Kakodylsäure 41.

1853 wurde durch Reaktion von Arsen und Iodmethan das As(CH₃)₄I von *A. A. J. Cahours* und *A. Riche* dargestellt. Neben den erwähnten Chemikern arbeiteten noch *H. Landolt, F. Wöhler, A. W. Hofmann* und *A. Baeyer* an der Darstellung und Charakterisierung weiterer organischer Arsenverbindungen.^[55]

Zu einem regen Aufschwung auf dem Gebiet der organischen Arsenchemie kam es, als die medizinische Wirkung einiger Verbindungen bekannt wurde. So konnten der Erreger der Syphilis, der 1905 von *F. Schaudinn* und *E. Hoffmann* entdeckt wurde, durch den Mediziner und Nobelpreislaureat *Paul Ehrlich* (Nobelpreis für Medizin von 1908) mit Arsenverbindungen bekämpft werden.^[56, 57] Seine Arbeiten mit *S. Hata* in Frankfurt legten den Grundstein zur modernen Chemotherapie. Die Früchte dieser Arbeit waren das *Arsphenamin* **42** und das *Neo-Arsaphin* **43**. Diese sollten dann später unter dem Handelsnamen *Salvarsan*[®] **42** und *Neosalvarsan*[®] **43** auf den Markt kommen.



Abbildung 18 Arsenhaltige Medikamente.

Erst die Entdeckung des Penicillins durch *Alexander Fleming* 1928 öffnete den Weg zu einer alternative Behandlung.^[58]

Ein heute noch gebräuchliches Medikament ist das Diaminotriazinylaminothioarsolan-4-methanol (Melarsoprol[®]) **44**. Es wird zur Behandlung der in Afrika durch die Tsetsefliege verbreiteten Schlafkrankheit (afrikanischen Trypanosomiasis) eingesetzt. Trotz des relativ niedrigen LD₅₀-Werts von 250 mg/kg wird üblicherweise eine Behandlung mit 2 x 16 mg pro Kilogramm und Tag in einem Zeitraum von 10 bis 20 Tagen verwendet. Heilungsraten von 85 - 90 % rechtfertigen jedoch diese Dosierung.^[59, 60] Dabei können akute Nebenwirkungen, wie Dermatitis, Lungenkrankheiten und Herzprobleme, und Langzeitnebenwirkungen, wie Hauttumore (Morbus Bowen) auftreten.

Bis 1932 sind rund 12500 Organoarsenverbindungen synthetisiert und auf ihre biologische Wirkung untersucht worden. ^[61] Die Kehrseite dieser Forschung war die gleichzeitige Entwicklung der militärisch genutzten Kampfstoffe. Der Einsatz dieser Stoffe im ersten Weltkrieg kann heute noch bei Bodenuntersuchungen nachgewiesen werden. ^[62]

Auch als Biozide und Herbizide wurden und werden Arsenverbindungen verwendet. So sind chromhaltige Kupferarsenate Bestandteile von Holzschutzmittel, und Bleiarsenat wird in Obstplantagen eingesetzt, um die Ausbreitung von Motten zu verhindern. Arsentrioxid war der Hauptwirkstoff in einem Maulwurfgift, während Natriumarsenat immer noch seinen Einsatz als Pilzbekämpfungsmittel im Weinbau findet. In handelsüblichen Insektenvernichtern wird Kupferacetoarsenit eingesetzt. ^[63, 59] Kupfer(II)acetoarsenit ist auch als "Schweinfurter Grün" bekannt und wurde als Anstrichfarbe und in der Tapetenindustrie eingesetzt. ^[64] Durch den vielfältigen Einsatz ist die Verbreitung von Arsen in der Umwelt nicht nur als Spurenelement evident.

3.4 Verwendung arsenhaltiger Verbindungen als Liganden in Metallkomplexen

3.4.1 Arsen(III)verbindung (AsR₃) als Lewis-Basen

Übergangsmetallkomplexe mit AsR₃-Liganden sind weit seltener als die mit PR₃. Dieses läßt sich darauf zurückführen, daß das Arsen eine relativ weiche Lewis-Base ist und daher schlechter an höher oxidierte Metalle koordiniert. Es sind dennoch einige Nickel(II)komplexe charakterisiert worden, wie das [(PMe₃)Ni(µ-As*t*Bu₂)]₂ **45** oder das Nil₃(AsMe₃)₂ **46**. ^[65, 66] Silberkomplexe des Typs [Ag(AsPh₃)₃]⁺NO₃⁻ **47** konnten von *M. Nardelli* et al., *C. Pelizzi* et al. und *M. Baudler* et al. dargestellt werden. ^[67, 68, 69]



Abbildung 19 Nickel(II)- und Silber(I)komplexe trivalenter Arsenorganyle.

3.4.2 Arsen(V)komplexe

Arsen(V)komplexe werden beispielsweise durch Koordination von Arson- und Arsinsäuren an Molybdat- und Wolframateinheiten erhalten. Exemplarisch sind die Verbindungen **48**, **49** und **50** in Abbildung 20 dargestellt. ^[70, 71, 72]



Abbildung 20 As(V)-Mo-Cluster nach Pope und Griffith.

Einkernige Komplexe mit nur einem Liganden sind kaum literaturbekannt. Zwei Beispiele sind die von *J. Sundermeyer* et al. veröffentlichten hochvalenten Molybdänkomplexe **51**und **52** mit Organoarsen(V)oxid-Liganden. ^[10]



Abbildung 21 Arsen(V)molybdänkomplexe. [10]

4 Konzeption

Die Entwicklung einer neuen Katalysatorenklasse für die enantioselektive Epoxidierung und die Alkoholoxidation mit Wasserstoffperoxid bzw. *tert.*-Butylhydroperoxid war die Zielsetzung dieser Arbeit.

Ausgehend von einer Arbeit von *S. E. Jacobson* et al. sollten Arson- bzw. Arsinsäuren in Analogie zur *Prileschajew*-Reaktion als Persäuren Sauerstoff auf Olefine übertragen können (Gleichung 23). ^[9] *S. E. Jacobsons* Arbeit beschreibt allerdings nur einfache achirale Arsonsäuren ohne die Möglichkeit, die Reaktionen asymmetrisch zu beeinflussen.



Gleichung 23 Prileschajew analoge Epoxidierung mit Arsonsäuren.

In einem ersten Projekt sollten chirale Arsonsäuren dargestellt werden. Um ein chirales System aufzubauen, wurde eine biarylische Grundstruktur gewählt, da diese Einheiten schon häufig in anderen Katalysatorsystemen gute chirale Induktionen erbracht haben.^[13] Somit sollte das erste Ziel die Darstellung der in Abbildung 22 gezeigten Moleküle sein. Dabei sollten die chiralen Verbindungen gegebenenfalls durch selektive Synthese oder Racematspaltung enantiomerenrein erhalten werden.



Abbildung 22 Zielmoleküle. Bei den chiralen Verbindungen sind beide Enantiomere gemeint.

Als nächstes sollte dann die katalytische Aktivität der Verbindungen anhand von zwei Modellreaktionen überprüft werden. Als Modellreaktionen wurden die Epoxidierung von 1-Octen **12** und die Oxidation von 2-Pentanol *rac*-**14** gewählt (Abbildung 23).



Abbildung 23 Modellreaktionen.

Neben ihrer katalytischen Aktivität als *in situ* dargestellte Persäuren sollten die Zielmoleküle auch als Liganden für die von *H. Mimoun* entwickelten Molybdän- und Wolframkomplexe eingesetzt werden. ^[8] Die nach *Mimoun* benannten Komplexe sind Oxobisperoxokomplexe des Molybdäns **27** bzw. Wolframs. Sie wurden seit den 1960iger Jahren erst stöchiometrisch, später auch katalytisch für Oxidationsreaktionen eingesetzt. ^[16] So veröffentlichten 1999 *J. Sundermeyer* et al. den erfolgreichen Einsatz von Tris(*n*-dodecyl)aminoxid (**d**), Tris(*n*-dodecyl)phosphinoxid (**e**) und Tris(*n*-dodecyl)arsinoxid (**e**) als Liganden in Komplexen diesen Typs bei der zweiphasigen Epoxidierung von 1-Octen **12** mit Wasserstoffperoxid (Abbildung 24). ^[10]



Abbildung 24 Epoxidierungskatalysatoren mit Phasentransfereigenschaften nach J. Sundermeyer.

Die Darstellung dieser Komplexe erfolgt durch Ligandenaustausch eines durch Perhydrolyse erhaltenen Diaquakomplexes (Gleichung 24).



Gleichung 24 Darstellung der Oxobisperoxokomplexe.

Als letztes Ziel sollten die Molybdän- und Wolframkomplexe anhand der Modellreaktionen (Abbildung 23) auf katalytische Aktivität überprüft werden.

Eine Betrachtung des allgemein akzeptierten Mechanismus nach *K. B. Sharpless* ließ die Annahme zu, daß ein Komplex des Typs **53** eine erhöhte Aktivität für die Oxidation von Olefinen besitzen sollte. Diese Annahme soll im folgenden erklärt werden. Geht man davon aus, daß die Sauerstoffübertragung vom Katalysator auf das Olefin über den von *K. B. Sharpless* postulierten Mechanismus verläuft, so sollte eine Polarisierung der Peroxofunktion eine Reaktionsbeschleunigung bewirken. ^[27] Durch die Polarisierung wird das eine Sauerstoffatom elektronenärmer und sollte somit Doppelbindungen gegenüber reaktiver sein.



Gleichung 25 Direkter Angriff des Alkens an einem Peroxosauerstoff nach K. B. Sharpless.

Diese Polarisierung würde bei Komplex **53** wegen der räumlichen Nähe des Säureprotons am Arsenliganden gegeben sein (Abbildung 25), das eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem der beiden Sauerstoffatome des Peroxo-Liganden ausbilden könnte.



Sauerstoff wird elektronenärmer

Abbildung 25 Hypothese zur Aktivierung der Peroxogruppe für die Epoxidierung.

Diese Polarisierung würde die Komplexe des Typs **53** auch für die Alkoholoxidation interessant machen. In einer Arbeit von *S. E. Jacobson* et al. wird postuliert, daß bei Oxobisperoxokomplexen säurekatalysiert leicht eine Koordinationsstelle frei wird und damit Alkohole koordinieren können (Abbildung 26). ^[51] Im nächsten Schritt soll die Oxidation erfolgen. Nach Abspaltung des Aldehyds bzw. des Ketons entsteht ein Dioxokomplex unter Freigabe eines Protons und eines Moleküls Wasser.



□ = freie Koordinationsstelle

Abbildung 26 Hypothese zur Aktivierung der Peroxogruppe für die Alkoholoxidation.

Die nach Abspaltung der Produkte erhaltenen Molybdänkomplexe sollten dann mittels Wasserstoffperoxid zu den Ausgangskomplexen des Typs **53** reoxidiert werden können. Somit wären sie erneut einsetzbar und der Katalysezyklus geschlossen.

Ein weiterer Vorteil dieser Liganden ist die Möglichkeit, chirale Informationen übertragen zu können. So sollte es möglich werden, die Katalysen asymmetrisch durchzuführen.

34

5 Durchführung und Ergebnisse

5.1 Darstellung von Biarylarson- und Biarylarsinsäuren

Eng verbunden mit der Darstellung der fünfwertigen Arson- und Arsinsäurederivate sind die Arbeiten von *H. Bart, E. Scheller, P. J. A. Béchamp* und *K. W. Rosenmund*. ^[73, 74] Die nächsten zwei Abschnitte sollen einen Abriß der bekannten Umsetzung von Aminen zu den Arsenderivaten geben.

Aromatische Arsonsäuren

Die sogenannte *Bart*-Reaktion ermöglicht das Umsetzen von Anilinderivaten, dabei wird analog zur *Sandmeyer*-Reaktion im ersten Schritt diazotiert. Die Diazoniumverbindung wird im basischen Milieu dann mit Natriummetaarsenit zur Reaktion gebracht (Gleichung 26). ^[1] Der pH-Wert der Reaktionslösung ist von wesentlicher Bedeutung für Erfolg oder Mißerfolg der Reaktion. Als günstig hat sich hierbei die Verwendung von Natriumcarbonat als Puffer erwiesen, da es bei allzu hohem pH-Wert nicht zur Stickstoffabspaltung kommt und die Reaktion gehemmt wird. Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist noch unbekannt, so daß auch die Wirkung des in manchen Fällen zugegebenen Kupferkatalysators nicht eindeutig geklärt ist.



* Je nach Autor wird entweder ein Kupfer(I)halogenid oder Kupfer(II)sulfat verwendet. **Gleichung 26** Grundschema der *Bart*-Reaktion.^[1]

Bei Substraten mit elektronenziehenden Substituenten sollte besser mit der Variante nach *E. Scheller* (Gleichung 27) gearbeitet werden. Dabei wird in ethanolischer Lösung mit konzentrierter Natriumnitrit-Lösung in Gegenwart von Arsentrichlorid diazotiert. ^[60] Für eine erfolgreiche Durchführung der Reaktion ist die Zugabe eines Kupfer(I)salzes als Katalysator notwendig. Es hat sich herausgestellt, daß Kupfer(I)chlorid bislang der beste Katalysator für diese Reaktion ist.



Gleichung 27 Grundschema der Scheller-Reaktion.^[60]

Eine dritte Möglichkeit ist die zur Sulfonierung analoge *Béchamp*-Reaktion (Gleichung 28). ^[73] Diese älteste Variante ist aber von geringerer Bedeutung, da nur reaktive Aromaten, wie Phenole und Amine, in Frage kommen und drastische Reaktionsbedingungen nötig sind.



Gleichung 28 Grundschema der Béchamp-Reaktion.^[73]

Aufbauend auf Arbeiten von *Meyer* aus dem Jahre 1883, die die Darstellung aliphatischer Arsonsäuren ermöglichen, entwickelte *K. W. Rosenmund* 1921 folgende Synthesereaktion (Gleichung 29).^[73] Natriummetaarsenit wurde dabei mit einem Halogenaromaten in äquimolaren Mengen in Ethanol mehrere Stunden erhitzt. Bei dieser Reaktion wurde das Natriumsalz der Arsonsäure erhalten.



Gleichung 29 Grundschema der Rosenmund-Reaktion.^[73]

Aromatische Arsinsäurederivate

Analog zu der Darstellung der Arsonsäuren lassen sich Arsinsäuren synthetisieren. Werden bei der *Bart*- bzw. *Scheller*-Reaktion anstelle des Natriummetaarsenits Arsonsäuresalze eingesetzt, so ist eine große Bandbreite an organischen Substituenten möglich (Gleichung 30).^[75]



Gleichung 30 Bart-Reaktion zur Darstellung von Phenyl-(4-methyl-phenyl)-arsinsäure.^[75]

Cyclische Arsinsäuren

Bei geeigneten Substraten können durch Kondensation in einer intramolekularen elektrophilen Substitution Arsonsäuren in Arsinsäuren überführt werden. So können aromatische Arsonsäuren, wie z. B. **2**, **54** und **55**, die in 2-Stellung geeignet substituiert sind, durch Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt werden. Es entstehen dabei fünf- (**3**) bzw. sechsgliedrige Heterocyclen (**56**, **57**).



Gleichung 31 Kondensationsreaktion zur Darstellung des unsubstituierten Arsafluorens. [76, 77, 78]



Gleichung 32 Kondensationsreaktion zur Darstellung heterocyclischer Arsinsäuren.

Besonders gut verlaufen die Reaktionen, wenn der Phenylrest aktivierende Gruppen trägt. Keine Cyclisierung hingegen wird bei Nitro-substituierten Derivaten beobachtet. ^[76]

Direkte Lithiierung

Ein Zugang zu den substitutierten Biarylarsenverbindungen könnte analog zu der von *D. Hellwinkel* beschriebenen Synthese möglich sein (Gleichung 33). ^[6] Die dilithiierte Stufe **58** kann in einem Schritt nach einer Vorschrift von *R. Schleyer* dargestellt

werden.^[81] Sie führen an, daß das unsubstituierte Biphenyl **59** selektiv mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zum gewünschten *o,o'*-dilithiierten Produkt **58** reagiert. Der Umweg über das Cadmiumorganyl **60** ist notwendig, um die Polymerisation zu verhindern und das monomere 5-Chloro-5*H*benzo[*b*]arsindol **61** zu erhalten.



Gleichung 33 Darstellung von 5-Chloro-5*H*-benzo[*b*]arsindol **61** nach *Schleyer* et al. und *Hellwinkel et al.* ^[6]

Als nächster Schritt sollte dann die Oxidation des Arsenchlorids erfolgen. Literaturbekannt sind die Verwendung von Halogenen, Wasserstoffperoxid, Quecksilberoxid, Sauerstoff, Salpetersäure oder Chloramin T als Oxidationsmittel.^[82] Als Beispiel ist die Reaktion in Gleichung 34 dargestellt.



Gleichung 34 Oxidation von 10-Chloro-5,10-dihydro-phenarsazin mit Chloramin T^[83]

5.1.1 Darstellungsversuche durch Substitution der *ortho*-ständigen Wasserstoffatome

5.1.1.1 Darstellungsversuche durch direkte Lithiierung

Die Darstellung der Dialkoxyderivate *rac*-62 und *rac*-63 sollten durch direkte Lithiierung von 64 bzw. 65 und Umsetzung mit Arsentrichlorid in Analogie zu den Arbeiten von *R. Schleyer* et al. und *D. Hellwinkel* et al. zu den Arsen(III)verbindung *rac*-66 bzw. *rac*-67 erfolgen. Für eine retrosynthetisch Betrachtung von *rac*-62 und *rac*-63 siehe Abbildung 27.

Durchführung und Ergebnisse – Syntheserouten



Abbildung 27 Retrosynthese zu den dialkyloxysubstituierten Biphenylarsinsäuren *rac*-**62** (R = CH₃) und *rac*-**63** (R = C₈H₁₇).

Dazu wurden zunächst die Dialkoxybiphenyle 64 und 65 dargestellt.

Das *o,o*⁺Dimethoxybiphenyl **64** wurde durch *Ullmann*-Kupplung von 2-Iodanisol **70** synthetisiert (Gleichung 35). ^[84]



Gleichung 35 Ullmann-Kupplung des 2-Iodanisols 70 zum 2,2'-Dimethoxybiphenyl 64.

Das *o,o*⁺Dioctoxybiphenyl **65** wurde durch eine doppelte *Williamson*-Veretherung von 2,2⁺-Hydroxybiphenyl **71** mit 1-Bromoctan dargestellt (Gleichung 36).



Gleichung 36 Veretherung des 2,2'-Dihydroxybiphenyls 71.

Beide Substanzen wurden mit *n*-Butyllithium und TMEDA versetzt. Jedoch konnte trotz eines Überschusses an *n*-Butyllithium nicht das gewünschte dilithierte Produkt erhalten werden. Die jeweiligen Edukte konnten nahezu quantitativ reisoliert werden.



Gleichung 37 Versuche zur Dilithiierung der Dialkoxybiphenyle 64 und 65.

5.1.1.2 Darstellungsversuche mittels Friedel-Crafts-Reaktion mit Arsentrichlorid

5-Chloro-5*H*-benzo[*b*]arsindol **61** kann neben der in Kapitel 5.1.1.1 beschriebenen Verfahren durch einfaches Erhitzen des Biphenyls **59** mit Arsentrichlorid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid im Sinne einer *Friedel-Crafts*-Reaktion synthetisiert werden (Gleichung 38). ^[85] Jedoch sind Reaktionsbedingungen drastisch und Ausbeuten gering und der Erfolg der Reaktion ist sehr vom Substitutionsmuster des Biphenyls abhängig.



Gleichung 38 Friedel-Crafts-Reaktion von Biphenyl 59 mit Arsentrichlorid.^[85]

Die Versuche zur Umsetzung der Dialkoxybiphenyle **64** und **65** mit Arsentrichlorid und Aluminiumchlorid als Katalysator erbrachte nicht das anvisierte Ergebnis, sondern lieferten undefinierbare Polymergemische.



Abbildung 28 Friedel-Crafts-Reaktion an 64 und 65.

5.1.2 Darstellungsversuche durch Substitution der *ortho*-ständigen Carbonsäuregruppen – Synthese via der "Bartonroute"

Da eine direkte Darstellung der dilithiierten Substrate bzw. die *Friedel-Crafts*-analoge Reaktion nicht zum Erfolg führten, wurde ein Umweg über die dihalogenierten Vorläufer *rac*-**72** und *rac*-**73** eingeschlagen. Gemäß einer retrosynthetischen Betrachtung des Problems sollten die Dicarbonsäuren *rac*-**74** und *rac*-**8** als mögliche Edukte verwendbar sein (Abbildung 29).



Abbildung 29 Retrosynthetische Betrachtung zur Synthese dilithierter Biphenylderivate.

Die Darstellung von Dicarbonsäuren der Art **74** wurde von *P. Schwarz* erarbeitet. Dabei werden die racemischen Dicarbonsäuren durch eine *Ullmann*-Kupplung erhalten und können dann mit (–)-Chinin durch fraktionierte Kristallisation in ihre diastereomeren Salze getrennt werden. ^[86]



Abbildung 30 Diphensäuren 74 und 8.

Die Substitution der Carbonsäurefunktion zur Halogenfunktion sollte dann mittels der *Barton*-Reaktion erfolgen. Die *Barton*-Reaktion ist der radikalisch verlaufende Abbau einer Carbonsäure in Gegenwart eines Halogenspenders, wie Bromtrichlormethan, mit Hilfe des Natriumsalzes von *N*-Hydroxy-2-thiopyridon **75**. Ähnlich wie bei der *Hunsdiecker*-Reaktion verkürzt sich dabei die Kohlenstoffkette um ein Kohlen-

stoffatom. Sie wurde schon erfolgreich an vielen aliphatischen Carbonsäurederivaten angewandt. ^[87]



R = Alkyl-, Aryl

Gleichung 39 Barton-Reaktion.

Aromatische Carbonsäuren sind schwieriger abzubauen, da sich hier stabile Radikale als Intermediate bilden können. Bei elektronenarmen Aromaten kann die Reaktion durch Zugabe von Azobisisobutyronitril (AIBN) erleichtert werden.

5.1.2.1 Synthese der 2,2'-Dioctoxydiphensäure rac-8

5.1.2.1.1 Darstellung der Kupplungskomponente – das 2-(2-lodo-3-octoxy-phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol **76**

In Anlehnung an Arbeiten von *P. Schwarz* für die 2,2'-Dimethoxydiphensäure *rac*-**74** wurde über eine *Ullmann*-Kupplung die 2,2'-Dioctoxydiphensäure *rac*-**8** dargestellt. Dabei wurde folgendes Reaktionsschema verfolgt, um das Kupplungsedukt 2-(2-lodo-3-octoxy-phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol **76** zu erhalten.

Durchführung und Ergebnisse – Syntheserouten



Gleichung 40 Darstellung des Kupplungseduktes für die Ullmann-Reaktion 76.

Aus 3-Hydroxy-benzoesäure **77** wurde mittels einer *Williamson*-Ethersynthese der Octylether **78** dargestellt. Aus diesem wurde über das intermediär synthetisierte Säurechlorid durch Zugabe des 2-Amino-2-methyl-propanols **79** das Amid **80** in 73 % Ausbeute gewonnen. Dieses konnte durch Kondensation mittels Thionylchlorid in das Oxazolinderivat 4,4-Dimethyl-2-(3-octoxyphenyl)-4,5-dihydro-oxazol **81** überführt werden. Deprotonierung und Iodierung an der 2-Position erbrachte das Kupplungs-edukt 2-(2-Iodo-3-octoxy-phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol **76**. Dies ist in einer Gesamtausbeute von 34 % über vier Stufen erhalten worden.

5.1.2.1.2 Kupplung des iodierten Oxazolinderivates 76

Als Reinstoff wurde 2-(2-lodo-3-octoxy-phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol **76** mit Kupferpulver bei 180 °C gekuppelt, wobei der kristalline Komplex (*RS*)-lodo-

[4,4,4',4'-tetramethyl-4,5,4',5'-tetrahydro-2,2'-(6,6'-dioctoxy-biphenyl-2,2'-diyl)-bisoxazol-N,N']-kupfer(I) *rac*-**82** erhalten wurde. ^[88]



Gleichung 41 Ullmann-Kupplung von 2-(2-lodo-3-octoxy-phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol 76.

Die aus Methanol umkristallisierten Kristalle konnten einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen werden, wobei die in Tabelle 10 angegebenen Bindungslängen und -winkel gemessen wurden.



Gleichung 42 Röntgenstruktur von 82; die Wasserstoffatome wurden vereinfachend weggelassen.



Bindungslänge [Å]		Bindungs	winkel [°]	Torsionswinkel [°]		
Cu-N1 1.9 Cu-N2 2.0 Cu-I 2.5	975 (4) 910 (4) 925 (7)	N1-Cu-l N2-Cu-l N1-Cu-N2	123.5 (1) 115.7 (1) 120.5 (2)	C6-C1-C20-C21 N2-C26-C25-C20 N1-C7-C6-C1	-75.8 -68.4 -69.6	
Raumgruppe:		C2/c	()			

Im Gegensatz zum analogen methoxysubstituierten Komplex *rac*-**83** kristallisiert diese Verbindung *rac*-**82** in der centro-symmetrischen Raumgruppe C2/c. Dies hat zur Folge, daß hier in jeder Elementarzelle beide Enantiomere enthalten sind, wovon nur eines der beiden abgebildet wurde.

Tabelle 11 Vergleichsdaten des methoxysubstituierten Komplexes ent-83^[84]



Bindungslänge [Å]		Bindungs	winkel [°]	Torsionswinkel [°]		
Cu-N1	1.985 (6)	N1-Cu-I	119.8 (2)	C6-C1-C20-C21	70.8	
Cu-N2	1.989 (6)	N2-Cu-I	114.4 (2)	N2-C26-C25-C20	72.6	
Cu-l	2.579 (1)	N1-Cu-N2	125.8 (2)	N1-C7-C6-C1	65.2	
Raumgruppe:		Pca2 ₁				

Ein Vergleich der gemessenen Werte mit denen des methoxysubstituierten Derivates *ent-***83** zeigt, daß die Bindungslängen zwischen Kupfer und Stickstoff bzw. Kupfer und lod sich maximal um 0.053 Å unterscheiden. ^[84] Auch hier ist das d¹⁰ Kupfer-zentralmetall trigonal-planar koordiniert.

Die Bindungswinkel zwischen N1-Cu-I und N2-Cu-I sind auch bei **82** und **83** unterschiedlich. Dabei ist jedoch festzuhalten, daß die Abweichung beim Octoxy-Derivat mit 7.9° um 1.5° größer ist.

Auch die Absolutwerte der Torsionswinkel entlang der Biphenylachse und der Oxazolin-Phenylachsen sind deutlich größer, was auf die längeren Substituenten an der o,o-Position zurückzuführen ist. Mit der sehr viel kleineren Differenz zwischen N2-C26-C25-C20 und N1-C7-C6-C1 von 1.2° kann eine nahezu vollkommene C_{2} -Symmetrie des Liganden angenommen werden.

5.1.2.1.3 Freisetzung der 2,2'-Dioctoxybiphenyldisäure rac-8

Der racemischer Komplex *rac*-**82** wurde in Salzsäure vier Tage erhitzt, dabei schied sich elementares lod ab, und die freie 2,2'-Dioctoxybiphenyldicarbonsäure *rac*-**8** fiel in 68 % Ausbeute aus.



Gleichung 43 Hydrolyse des Cu-l-Komplexes rac-82.

5.1.2.1.4 Die Barton-Reaktion

Alle Versuche, die racemisch eingesetzten Disäuren *rac*-**74** und *rac*-**8** umzusetzen, erbrachten nicht den erhofften Erfolg. Es wurden gelbe Gemische undefinierter Zusammensetzung erhalten.



Gleichung 44 Versuch der Umsetzung der Diphensäuren *rac*-74 und *rac*-8 mit dem Bartonreagenz 75.

5.1.2.1.5 Der Hofmann-Abbau

Da auch die Reaktion nach *C. Hunsdiecker* und die anderen literaturbekannte Umwandlungsreaktionen nur für aliphatische Verbindungen in guten Ausbeuten verlaufen, wurde eine weitere Route eingeschlagen.

Arylbromide können per *Sandmeyer*-Reaktion aus Aminen gewonnen werden. Diese Amine sollten aus den Carbonsäuren per *Hofmann*-Abbau erhalten werden (Abbildung 31).^[89]



Abbildung 31 Alternative zur Darstellung des dibromierten Biphenylderivates rac-72.

Das erforderliche Diamid *rac*-**84**, welches in 75 % Ausbeute über das intermediär gebildete Disäurechlorid mit Ammoniak aus der Disäure *rac*-**74** erhalten werden konnte, sollte zum Diamin abgebaut werden. ^[90]



Gleichung 45 Diamidbildung.

Leider konnte das freie Diamin nicht erhalten werden. Wahrscheinlich sind – Arbeiten von *R. Labriola* et al. folgend – *rac*-**85** und/oder *rac*-**93** entstanden, die jedoch nicht isoliert wurden. ^[91]



Gleichung 46 Produkte des Hofmann-Abbaus des racemischen Diamids rac-84.

Diskussion der Syntheseroute

Die Synthese des 6,6'-Dimethoxy-diphensäure *rac*-**74** wurde von *P.Schwarz* intensiv diskutiert. ^[86, 84] Der Umweg über die Disäuren war gut durchführbar, wobei alleine die lodierung des 4,4-Dimethyl-2-(3-octoxyphenyl)-4,5-dihydro-oxazol **81** unter Schutzgas ausgeführt werden muß. Etwas mühsamer ist die Aufarbeitung der 6,6'-Dioctoxy-biphenyl-2,2'-dicarbonsäure *rac*-**8**, da sich hier die für die Katalyse gewünschten Löslichkeitseigenschaft bemerkbar machen. Die Säurefunktion verhinderte eine Aufreinigung durch Säulenchromatographie und die hydrophoben Reste störten bei Kristallisationsversuchen. Vorläufige Versuche lassen den Schluß zu, daß eine Trennung der Enantiomere durch fraktionierte Kristallisation der diastereomeren Salze mit (–)-Chinin möglich ist. Leider endete diese Route auf dieser Stufe, da es nicht gelang, eine Umsetzung zum Dibromid durchzuführen.

5.1.3 Synthese ausgehend von o-Monoaminobiarylen

Da weder die Reaktionen aus Kapitel 5.1.1.1 noch die aus Kapitel 5.1.1.2 das anvisierte Ziel erreichten, wurde eine neue Synthesestrategie aufgenommen. Hierbei war die von *H. Bart* entwickelte Reaktion der Schlüsselschritt. Um eine *Bart*-Reaktion durchzuführen, werden *o*-Monoaminbiaryle als Edukte benötigt. Eine retrosynthetische Betrachtung ist in Abbildung 32 dargestellt.



Abbildung 32 Allgemeine retrosynthetische Betrachtung zur Bart-Reaktion.

5.1.3.1 Darstellung der Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** und des 5-Oxo-5*H*-5 λ^{5} benzo[b]arsindol-5-ols **3** (Arsafluoren)

Ausgehend von 2-Amino-biphenyl **1** wurde die Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** schon unter anderen von *J. Aeschlimann* et al., *B. N. Feitelson* et al. sowie *R. J. Garascia* et al. dargestellt. ^[76, 77, 78]



Gleichung 47 Umsetzung des 2-Amino-biphenyls 1 nach Bart.

Diese Reaktion konnte reproduziert werden und die Biphenyl-2-yl-arsonsäure 2 in Ausbeuten von 20 - 40 % erhalten werden.

Die *Scheller*-Variante der Reaktion mit Arsentrichlorid in Ethanol – obwohl mit der besseren Ausbeute beschrieben - konnte unter den Bedingungen von *J. F. Oneto* et al. nicht reproduziert werden. ^[92] Statt des gewünschten Produkts wurde ein Gemisch aus Biphenyl **59**, 2-Chloro-biphenyl, 2-Hydroxybiphenyl und Polymeren erhalten. Dieser Befund wurde auch von *R. C. Cookson* et al. bestätigt. ^[93]



Gleichung 48 Reaktionsprodukte der Scheller-Reaktion am 2-Amino-biphenyl 1.

Die Cyclisierung zum 5-Oxo-5*H*-5 λ^5 -benzo[b]arsindol-5-ol **3** (Arsafluoren) erfolgte problemlos in heißer, konzentrierter Schwefelsäure. Das Produkt kristallisiert aus 50 %iger Essigsäure aus.



Gleichung 49 Cyclisierung zum 5-Oxo-5H-5 λ ⁵-benzo[b]arsindol-5-ol **3** (Arsafluoren).

<u>Diskussion der Röntgenstrukturanalysen von Biphenyl-2-yl-arsonsäure 2 und 5-Oxo-</u> <u>5H-5 λ^5 -benzo[b]arsindol-5-ol 3 (Arsafluoren)</u>

Die Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** und das 5-Oxo-5*H*-5 λ^5 -benzo[b]arsindol-5-ol **3** (Arsa-fluoren) konnten in kristalliner Form erhalten werden. Beide Substanzen wurden röntgenographisch untersucht.

Die erhaltene Struktur der Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** wurde in Abbildung 33 dargestellt und die Daten wurden in Tabelle 12 zusammengefaßt.





Abbildung 33 Röntgenstruktur der Biphenyl-2-yl-arsonsäure 2.

ОН	Bindungslä	ange [Å]	H-Brücken [Å] (intermolekular)	Torsionswinkel [°	
	C1-C1' 1	.490 (4)	1.859	C2-C1-C1'-C2'	-56.4 (4)
C ₁ '=C ₂ ' C ₆ '	C2-As 1	.906 (3)	1.876	C2-C1-C1'-C6'	125.7 (3)
	As=O 1	.651 (2)		As-C2-C1-C1'	-1.0 (4)
2					

Tabelle 12 Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von 2.

Die Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** kristallisiert in der Raumgruppe $P_{2_12_12_1}$ aus. In der kristallinen Form liegt im Molekül das Arsenatom praktisch in der Ebene des Arylringes, mit dem es verknüpft ist. Der Torsionswinkel entlang der Biphenylachse liegt bei –56.4°.

Betrachtet man das Arsen als Zentralatom, so wird dieses nahezu tetraedrisch von einem Kohlenstoffatom (C2) und drei Sauerstoffatomen umgeben. Die Tetraederwinkel liegen bei C2-As-OH 105.7, 106.6 und C2-As=O 116.5°. Der Winkel HO-As-OH ist mit 102.8° kleiner als die Winkel O=As-OH 111.5° und 112.5°.

Aufgrund der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Arsonsäureeinheiten bildet sich die in Abbildung 34 dargestellte Kettenstruktur. In diesen Ketten liegen die Biphenyleinheiten abwechselnd rechts und links von der Kettenachse. Die verbrückten und verbrückenden Atome ("O-As-O-H"O-As-O-H") bilden verzerrte Achtecke. Die einzelnen Achtecke ergeben entlang der Kettenachse ein 52 röhrenartiges Gebilde. Die einzelnen C'-Arylringe (mit C' sind die Kohlenstoffatome des Arylrings ohne Arsonsäurefunktion bezeichnet; s. Tabelle 12) ordnen sich parallel zu denen des nächsten Moleküls der gleichen Seite an. Der Abstand zwischen den C1'-Atomen der Moleküle beträgt 6.01 Å. Dies entspricht genau der Größe der Gitterkonstante des Kristalls. Eine Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen der gestapelten Moleküle ist daher sehr unwahrscheinlich. Die C-Arylringe (mit C sind die Kohlenstoffatome des Arylrings mit Arsonsäurefunktion bezeichnet; s. Tabelle 12) liegen auch parallel (Abstand C1-C1 = 6.01 Å). Die Arylringe bilden wiederum Röhren entlang der Kettenachse (Abbildung 34).



Abbildung 34 Wasserstoffbrücken im Biphenyl-2-yl-arsonsäure-Kristall 2; Ansicht auf die Kettenachse und entlang der Kettenachse.

Das Rohprodukt der Cyclisierungsreaktion zum 5-Oxo-5*H*-5 λ^5 -benzo[b]arsindol-5-ol **3** (Gleichung 49) wurde aus 50 %iger Essigsäure auskristallisiert. Per Röntgenstrukturanalyse konnte die in Abbildung 35 dargestellte Struktur aufgeklärt werden. Ausgewählte Daten sind in Tabelle 13 angegeben.



Abbildung 35 Röntgenstruktur von 5-Oxo-5*H*-5 λ^5 -benzo[b]arsindol-5-ol **3** (Arsafluoren); in der Draufund Seitenansicht.

Tabelle	13 Daten	aus der	Röntaenstruk	turanalvse	von 3.
rasono	IC Duton	440 401	ronigonotian	ananyou	v on o .



Bindungslänge [Å]		H-Brücken [Å]		Torsionswinkel [°]	
C1-C1'	1.493 (5)	intermolekular	1.821	C2-C1-C1'-C2'	-1.2 (4)
C2-As	1.942 (7)	Bindungswinkel [°]		As-C2-C1-C1'	0.1 (7)
C2'-As	1.870 (8)	C2-As-C2'	90.8 (1)	As-C2'-C1'-C1	1.7 (8)
As=O	1.683 (6)	As-C2-C1	105.2 (6)	C2-As-C2'-C1'	-1.4 (1)
intermolekular		As-C2'-C1'	112.3 (7)		
C1-C1	8.373	C2-C1-C1'	118.6 (8)		
As-As	4.941	C2'-C1'-C1	112.9 (8)		
As-As'	8.373				

Die gewonnene Kristallstruktur ist der Struktur von Fluoren **87** sehr ähnlich. Die annellierten Ringe sind praktisch planar angeordnet, der Torsionswinkel entlang der Biphenylachse liegt bei –1.2°. Die Entfernung des Arsenatoms aus der bestangepaßten Ebene durch C2, C1, C1' und C2' beträgt 0.02 Å. Das Arsen ist näherungs-

weise tetraedrisch von zwei Kohlenstoffatomen und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Die Tetraederwinkel liegen zwischen 110.0 und 115.2°, mit Ausnahme des C2-As-C2'-Winkels, der aufgrund der Fünfringbildung mit 90.8° sehr viel kleiner ist. Der arsenhaltige Fünfring ist leicht verzerrt, was sich durch einen Unterschied in den berechneten Bindungslängen zwischen Arsen und Kohlenstoff von 0.071 Å und in den fünf unterschiedlichen Winkel- und Torsionswinkelgrößen belegen läßt. Im Gegensatz zum symmetrischen Fluoren **87** liegt hier eine leichte Abweichung von der Symmetrie vor. Die Daten des Fluorens **87** sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14	4 Kristallographische	Daten des	Fluorens	87.	[94]
	0,				



Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]		Max. Abweichung der Atome aus der Ebene [Å]	
C1-C1'	1.456	C2-C7-C2'	105.6	0.030	
C1-C2	1.410	C7-C2-C1	109.6		
C2-C7	1.465	C2-C1-C1'	109.6		

Wegen der Symmetrie des Fluorens sind die Daten der C'-Atome gleich denen der C-Atome.

Im Unterschied zur dimeren Dimethylarsinsäure liegt bei **3** eine in Abbildung 36 gezeigte kettenförmige Anordnung der Moleküle vor. ^[95] Die Moleküle sind über Wasserstoffbrücken an den Arsinsäureeinheiten verbunden, dabei sind zwei Reihen versetzt zueinander angeordnet. In jeder dieser Reihen liegen die Molkülebenen parallel. Der Abstand zwischen zwei C1-Atomen bzw. zwei Arsenatomen der gleichen Reihe beträgt 8.37 Å. In dieser Lücke liegt ein weiteres parallel angeordnetes Molekül, das um 180° gedreht ist und zur nächsten Kette gehört. Der Abstand zwischen den Ebenen der benachbarten Moleküle unterschiedlicher Ketten liegt bei 4.243 Å. Eine Wechselwirkung der π -Orbitale ist nicht wahrscheinlich. Die Arsenatome zweier verbrückter Moleküle haben ein Abstand von 4.941 Å. Die Längen der vernetzenden Wasserstoffbrückenbindungen liegen alle bei 1.821 Å (Abbildung 36).



Abbildung 36 Kettenstruktur der über Wasserstoffbrückenbindungen verketteten Moleküle 4.

Diskussion der Syntheseroute

Die Darstellung der Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** und des 5-Oxo-5*H*-5 λ^{5} -benzo[b]arsindol-5-ols **3** basiert auf einer relativ alten Reaktionsführung. Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionen sind kaum vorhanden. Allein die Arbeiten von *H. Bart* geben Aufschluß über eine große Abhängigkeit der erfolgreichen Durchführung vom pH-Wert des Reaktionsmediums. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß selbst bei identischen Reaktionsbedingungen die Reaktion sehr unterschiedliche Ausbeuten liefert. Diese Reaktion eignet sich im wesentlichen für günstige und leicht darstellbare Amine, da die Ausbeuten meistens als mäßig bezeichnet werden müssen. Auch ist der Einsatz an einem recht großen Überschuß an Arsenit kritisch zu betrachten.

Die Aufarbeitung der Arsonsäure und der folgende Cyclisierungsschritt in Schwefelsäure erfolgen problemlos. Die beiden kristallinen Feststoffe sind gut zu handhaben. Ihre Löslichkeit in Chloroform, Methanol, Alkalilösungen und Essigsäure eröffnet die Möglichkeit, sie in weiteren Reaktionen einzusetzen. Metalle wie Molybdän und Wolfram werden als Oxobisperoxoverbindungen komplexiert, sind aber dann nur bedingt stabil und zersetzen sich zu Metalloxidgemischen undefinierter Natur (s. S. 85 ff). 5.1.3.2 Versuche zur Darstellung der (6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl)-arsonsäure *rac-***7**

Im Gegensatz zum kommerziell erhältlichen *o*-Aminobiphenyl **1** mußte für die Darstellung der (6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl)-arsonsäure *rac*-**7** eine Syntheseroute für das entsprechende Amin *rac*-**88** gesucht werden. Eine retrosynthetische Betrachtung des Syntheseproblems ergibt folgende Einzelschritte (Gleichung 50).



Gleichung 50 Retrosynthese ausgehendend von den Grundstrukturen (hier sind jeweils beide Enantiomere gemeint).

Das Biarylgerüst läßt sich durch diverse Kupplungsreaktionen erhalten. Die Wahl der Kupplungsedukte bestimmt hier im Wesentlichen den Erfolg der Reaktion. Generell gilt, daß Biarylkupplungen mit elektronenarmen Aromaten die besten Ergebnisse bringen.^[96] Die freie Aminogruppe ist für die gängigsten Kupplungreaktionen hinderlich, so daß es sinnvoll ist, diese entweder durch Reduktion einer Nitrogruppe zu erhalten oder das *tert.*-butylcarbamatgeschützte Amin zu verwenden. Die *Ullmann*-Kupplung läßt sich nicht selektiv für Kreuzkupplungen von unterschiedlichen Komponenten einsetzten. Es sind jedoch vielfältige Kreuzkupplungen für Aromaten beschrieben. Je nach Wahl der Substiutenten X und Y sind unterschiedliche literaturbekannte Reaktionen denkbar.


Stille: X = SnMe₃, Y = Halogen

Abbildung 37 Retrosynthetische Betrachtung der Biarylformation (Moleküle sind hier vereinfacht planar gezeichnet, es sind gegebenenfalls beide Enantiomere gemeint).

Route a:

Verfolgt man die retrosynthetischen Schritte entlang des Weges a, so sollte es nach den Arbeiten von *T. Linker* et al. möglich sein, das Oxazolinderivat **81** \cong **A**^{\cdot} mit der *Grignard*-Verbindung von **B**^{\cdot} zu kuppeln. Diese Reakton wurde zur Darstellung von Dihydronaphthalinen verwendet (Gleichung 51). ^[97]



Gleichung 51 Kupplung eines Naphthyloxazolins mit Phenyllithium.

Im vorliegendem Fall müßte das erhaltene 1,4-Cyclohexadien mittels Chinon rearomatisiert werden. Durchführung und Ergebnisse – Syntheserouten



Gleichung 52 Kupplung nach der Methode von T. Linker et al.

Diese Synthesemöglichkeit schied aus, da sich der Kupplungsschritt nicht erfolgreich durchführen ließ.

Die Kupplung der Phenyloxazoline mit Arylhalogeniden hätte einen einfachen Zugang zum racemischen 6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl-amin *rac*-**88** eröffnet. Über die Gründe des Fehlschlagens der Kupplung kann nur spekuliert werden. Eine mögliche Erklärung könnte die Aufhebung der Aromatizität sein. Bei der literaturbeschriebenen Kupplung mit Naphthylderivaten wiegt diese Tatsache nicht so schwer, da die Aromatizität im annellierten Ring erhalten bleibt und alle Doppelbindungen in einer konjugierten Anordnung liegen.

Eine alternative Möglichkeit das biphenylische System darzustellen wäre es, von 2-(2-lodo-3-octoxy-phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol $\mathbf{A}^{\circ} \cong \mathbf{76}$ auszugehen. Mit einer nickelkatalystierten Kupplung sollte der iodierte Aromat $\mathbf{A}^{\circ} \cong \mathbf{76}$ mit der *Grignard*-Verbindung von \mathbf{B}° verknüpft werden können. Es ist bekannt, daß 2-Methoxy-substituierte Oxazoline sich unter *Grignard*-Bedindungen mit Arylhalogeniden nickelkatalysiert kuppeln lassen (Gleichung 53). ^[5]



Gleichung 53 Nickelkatalysierte Arylkupplung.

Versuche zur Übertragung der Reaktionsbedingungen auf lodderivate schlugen allerdings fehl (Gleichung 54). Es wurden die Edukte und hydrolysiertes *Grignard*-Reagenz nach Aufarbeitung identifiziert.



Gleichung 54 Nickelkatalysierte Arylkupplung mit 76.

Route b:

Experimente zur Route b:

Naheliegend sind die Kupplungsreaktionen nach *J. K. Stille* und *A. Suzuki*. ^[98, 7] Um die giftigen Zinnorganyle zu vermeiden, wurde die Kreuzkupplung nach *Suzuki* gewählt.



Gleichung 55 *Suzuki*-Kupplung der Komponenten **A**" = **11** und **B**" = **10** zum racemischen Biphenyl *rac*-**96**.

Die Kupplungskomponente **A**" wurde ausgehend von 3-Aminophenol **89** dargestellt. Der erste Schritt ist die Einführung einer Schutzgruppe für die freie Aminofunktion mit Di-*tert.*-butyl-dicarbonat (Boc₂O), dabei wurde der (3-Hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-*tert.*-butylester **90** in 76 % Ausbeute erhalten. Die Veretherung unter *Mitsunobo*-Bedingungen ergab den (3-Octoxy-phenyl)-carbaminsäure-*tert.*-butylester **91**. Diese gelang in 59 % Ausbeute mit Diethylazodicarboxylat (DEAD) und 1-Octanol. Mit Hilfe der dirigierenden Wirkung des Carbamats ließ sich das richtige lodderivat **11** gewinnen, das per präparativer HPLC von seinem Isomer **92** getrennt werden konnte (Gleichung 56).



68 %

A" = 11

Gleichung 56 Darstellung der einen Kupplungskomponente für die Suzuki-Reaktion.



92

Abbildung 38 Zweites iodiertes Isomer 92.

Aus Hexan konnte (3-Octoxy-phenyl)-carbaminsäure-*tert*.-butylester **91** umkristallisiert werden. Diese Kristalle konnten dann der Röntgenstrukturanalyse unterworfen werden. Die Struktur ist in Abbildung 39 dargestellt. Die wichtigsten Daten wurden in Tabelle 15 zusammengefaßt.



Abbildung 39 Röntgenstruktur von (3-Octoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester 91.

Tabelle 15 Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von (3-Octoxy-phenyl)-carbaminsäure-*tert*.-butylester 91.

	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
	C1-N	1.413 (3)	C1-N-C7	125.8 (2)	C1-N-C7-O1	5.5
, 03., 03., CH ₃	C7-N	1.363 (3)	N-C7-O1	124.9 (2)	N-C7-O2-C8	120.9
$\begin{array}{cccc} H_{17}C_8 & C_3 & C_1 & C_7 & C_7 \\ & & & I & I \\ & & & O_1 & CH_3 \end{array}$	C7-O1	1.207 (3)	N-C7-O2	108.6 (2)		
	C8-O2	1.479 (3)				
91	C3-O3	1.369 (2)				

Der Beweis, daß es sich bei dem iodierten Produkt A" um das gewünschte Isomer handelt, konnte durch die in Abbildung 41 dargestellte Röntgenstruktur der Substanz erbracht werden. Die Kristalle wurden aus Hexan isoliert. Das zweite entstehende Isomer war nicht kristallin zu erhalten. Es sollte sich jedoch aufgrund der Verschiebungen und der Kopplungskonstanten in den NMR-Spektren, um den (6-Iodo-3-octoxy-phenyl)-carbaminsäure-*tert.*-butylester **92** handeln (Abbildung 40).



Abbildung 40 Vergleich der ¹H-NMR-Spektren im aromatischen Bereich.

Im ¹H-NMR-Spektrum des **11** (schwarze Linie) ist das zu erwartende Kopplungsmuster zu sehen. Ein dublettiertes Dublett bei einer Verschiebung von 6.47 ppm stellt das Signal für das Proton 4-H (11) dar. Die Kopplungskonstanten liegen bei ³J = 8.22 Hz für die Kopplung zum Proton 5-H und ⁴J = 1.20 Hz für die Kopplungen zum Proton 6-H. Das entsprechende Signal für die Substanz 92 (graue Linie) ist verschoben und liegt als dublettiertes Dublett bei 6.37 ppm. Die Kopplungskonstanten geben mit ${}^{3}J = 8.79$ Hz und ${}^{4}J = 2.85$ Hz Hinweise auf einen 1,3,6-trisubstituierten Aromaten. Diese Vermutung wird durch das fehlende Pseudotriplett bei 7.20 ppm bestärkt. Die Lage des dublettierten Signals für das 5-H-Proton bei 7.53 ppm ist ein Hinweis dafür, daß es sich tatsächlich um die Verbindung 92 und nicht um das 1,3,4-Isomer handelt. Ein Vergleich der gemessenen Werte mit den durch Inkrementenberechnung erhaltenen bestätigen dies (Tabelle 16). [99] Für 92 stimmen zwei der berechneten Werte gut mit den experimentellen Daten überein. Der Wert für das 2-H-Proton weicht zwar stark von dem gemessen ab, zeigt aber, daß das Signal weiter tieffeldverschoben sein solte als das Signal für das 4-H-Proton. Für das 1,3,5-Isomer sind die Unterschiede sehr viel größer.

Tabelle 16 Vergleich der gemessenen und berechneten chemischen Verschiebungen in ppm.

0 0			<u> </u>
		92	1,3,4-Isomer
	gemessen:	berechnet:	berechnet:
H ²	7.75	6.71	6.71
H^4	6.37	6.31	-
H^5	7.53	7.48	7.48
H ⁶	-	-	6.83

Für die Berechnungen wurden die Inkremente für –OC₂H₅, –I und –NHCOR verwendet.



Abbildung 41 Röntgenstruktur von A" = 11.

Tabelle 17	Daten aus	der Rönte	genstruktura	nalyse von	A " = 1	11
------------	-----------	-----------	--------------	------------	----------------	----

	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
	C1-N	1.384 (7)	C1-N-C7	130.1 (7)	C1-N-C7-O1	7.0
	C2-I	2.098 (6)	N-C7-O1	122.5 (8)	N-C7-O2-C8	177.1
$H_{17}C_8 \xrightarrow{-0.3} c_3 \xrightarrow{-0.2} c_1 \xrightarrow{-0.4} c_7 \xrightarrow{-0.2} c_8 \xrightarrow{-0.4} CH_3$ $II \qquad I \xrightarrow{-0.4} CH_3$	C7-N	1.378 (8)	N-C7-O2	110.2 (6)	I-C2-C1-N	1.0
	C7-O1	1.317 (7)				
A" = 11	C8-O2	1.461 (7)				
	C3-O3	1.370 (6)				

Kupplungskomponente **B**" wird aus 2-Bromphenol **93** gewonnen. Der Ethersynthese zu **94** folgt die Umwandlung des Bromids zur Boronsäure **10** mit Hilfe von *n*-Butyllithium und Tri-*n*-butylborat (Gleichung 57).



Für analytische Zwecke wurde das in der Literatur benannte Verfahren verwendet. Die freie Boronsäure **B**" = **10** wird dabei mit Diethanolamin umgesetzt. Es kann dann einen watteartigen und farblosen Feststoff, das 2-(2-Octoxy-phenyl)perhydro-1,3,6,2-dioxazaborozin **95** erhalten werden. ^[100] Saure Hydrolyse in etherischer Schwefel-

säure bewirkt die Abspaltung des Aminoalkohols und die Freisetzung der Boronsäure.



Gleichung 58 Borozindarstellung.

Die Kupplung des Aryliodids $A^{"} = 11$ mit der Boronsäure $B^{"} = 10$ ergibt dann den (6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl)-carbaminsäure-*tert*.-butylester *rac*-96 (Gleichung 59). Gute Ausbeuten wurde bei einer Reaktionsführung bei 80 °C in Dimethoxyethan, in Anwesenheit von Kaliumtertiärbutylat (K*t*BuO) und mit Tetrakistriphenylpalladium (Pd(PPh₃)₄) als Katalysator erhalten.



Gleichung 59 *Suzuki*-Kupplung der Komponenten **A**" = **11** und **B**" = **10** zum racemischen Biphenyl *rac*-**96**.

Dieses dunkle Öl wurde dann in einer 1 : 1 – Mischung von Methylenchlorid und Trifluoressigsäure 3 Stunden gerührt, um das freie 6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl-amin *rac*-**88** zu erhalten. Das Vorliegen des *rac*-**88** wurde durch NMR und hochauflösende Massenspektroskopie belegt.



Gleichung 60 Darstellung des freien racemischen 6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl-amins rac-88.

Als vorletzter Schritt sollte jetzt die Diazotierung und Umsetzung mit Natriummetaarsenit erfolgen. Alle Versuche, das gewünschte Produkt zu erhalten, schlugen fehl, was wahrscheinlich auf das Löslichkeitsverhalten des Edukts und erwarteten Produkts zurückzuführen ist. Die Diazotierung in Wasser stieß auf Grenzen, da die hydrophoben Gruppen immer zu einem zweiphasigen Gemisch führten. Wurde unter diesen Bedingungen das Gemisch zur Arsenit-Lösung gegeben, konnte nur eine tiefrote ölige Mischung erhalten werden. Weder das Anion noch die freie Säure konnte mit den üblichen Aufarbeitungsmethoden isoliert werden.



*) rac. Gemisch

Gleichung 61 Bart-Reaktion am racemischen 6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl-amin rac-88.

Versuche, das Produkt mit der *Scheller*-Reaktion darzustellen, erbrachten auch kein zufriedenstellendes Ergebnis. Die Diazotierung in Ethanol erfolgt leichter, jedoch konnte bei der Umsetzung mit einer ethanolischen Arsentrichlorid-Lösung kein Produkt isoliert werden.





Diskussion der Syntheserouten

Dieser letztendlich eingeschlagene Weg war recht aufwendig und zeitintensiv. Fast alle Stufen mußten unter inerten Bedingungen durchgeführt werden. Die Aufarbeitungen erfolgten in zwei von sechs Stufen durch Säulenchromatographie und in einer weiteren durch präparative HPLC. Die Boronsäure **11** war nicht immer reproduzierbar rein darstellbar und mußte in einigen Fällen über das Borozin **95** gereinigt werden. Dieses Verfahren führte zu Ausbeuteverlusten. Ein direkter Einsatz der rohen Boronsäure – wie sie in der Literatur beschrieben wird – kann hier nicht empfohlen werden. Durchgeführte Experimente zeigten, daß sich dann die Ausbeute des darauffolgenden Kupplungsschrittes signifikant reduzierte. Die Kupplung ließ sich gut reproduzieren.

Das letzten Endes erhaltene racemische 6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl-amin *rac*-**88** konnte nicht zur Arsonsäure umgesetzt werden. Diese Verbindung ist nur unter inerter Atmosphäre, Lichtausschluß und Kühlung beständig, da sie sich rasch dunkel verfärbt. Mittels Dünnschichtchromatographie kann die Zersetzung nachgewiesen werden.

Die Synthese enantiomerenreiner 6,2'-Bisalkoxy-biphenyl-2-yl-amine sollte diese Route jedoch ermöglichen, da carbamatgeschützte Biarylamine sich häufig per präparativer HPLC in ihre Enantiomere trennen lassen. ^[105] Die Phasentransfereigenschaften machen Amine wie das **88** für die Katalyse in zweiphasigen Systemen interessant.

5.1.3.3 Die Darstellung der (6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-arsonsäure rac-4

Wie die Kristallstruktur des unsubstituierten Arsafluorens **3** zeigt, ist das Kohlenstoffgerüst planar. Deshalb wurden semiempirische Berechnungen (Macromodel) durchgeführt, um geeignete Substituenten ausfindig zu machen, die die Arylringe aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung zueinander verdrehen würden. Gute Ergebnisse wurden für ein o,o-dimethylsubstituiertes Derivat vorhergesagt. Die Synthese des nötigen Amins soll hier näher erläutert werden.

In Analogie zu einer von *S. Miyano* et al. durchgeführten Reaktion sollte das 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-ylamin *rac*-**97** dargestellt werden. ^[5] Dazu wurde der 2-Methoxy-3methyl-benzoesäuremethylester A = 98 und das kommerziell erhältliche *o*-Bromtoluol B = 99 als Edukte benötigt.



Gleichung 63 Retrosynthese des racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-ylamins rac-97.

Der *o*-Kresotinester **98** wurde durch eine doppelte Methylierung der *o*-Kresotinsäure **100** mit Natriumhydrid und Methyliodid in 81 % Ausbeute dargestellt (Gleichung 64).



Gleichung 64 Doppelte Methylierung der o-Kresotinsäure 100.

Die Kupplung sollte dann nach Darstellung des *Grignard*-Reagenzes **101** aus **99** in Diethylether erfolgen. ^[102] Das gewünscht Kupplungsprodukt entstand nicht. Die Hauptprodukte waren laut GC-MS die der *Grignard*-Addition an die Carbonylgruppe (s. Gleichung 65).



Gleichung 65 Reaktion nach S. Miyano et al. am 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester 98.

Das Ergebnis dieser Reaktion machte es notwendig, die Carbonylgruppe zu schützen. Dieses erfolgte durch Umwandlung der Esterfunktion in eine Oxazolingruppe. Hierbei führte die Synthese über das zuerst gebildete N-(2-Hydroxy-1,1-dimethyl-ethyl)-2-methoxy-3-methyl-benzamid **102**, das dann durch Kondensation zum Oxazolin **103** geschlossen wurde (Gleichung 66). ^[84, 101]



Gleichung 66 Bildung des Oxazolins 103.

Das Oxazolin **103** wurde in 81 % Ausbeute mit dem Grignard-Reagenz **101** in Tetrahydrofuran/Benzol mittels Bis(triphenylphosphin)-nickel(II)-dichlorid [NiCl₂(PPh₃)₂] zum Biphenyl *rac*-**104** gekuppelt. ^[4] Als Nebenprodukt entstanden geringe Mengen des 2,2'-Dimethylbiphenyls, welches durch Destillation abgetrennt werden konnte.



Gleichung 67 Darstellung des racemischen 2-(6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol *rac*-**104**. ^[4]

Dieses so erhaltene zähe, gelbe 2-(6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol *rac*-**104** wurde dann mittels saurer Verseifung oder basischer Oxazolinspaltung zur freien Säure *rac*-**105** umgesetzt.



Gleichung 68 Darstellung der freien racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-carbonsäure rac-105.

Durch Umkristallisation der freien Säure aus Ethanol konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Struktur ist in Abbildung 43 dargestellt. In Tabelle 19 sind die wesentlichen Strukturdaten zusammengefaßt.



Abbildung 42 Röntgenstruktur der racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-carbonsäure *rac*-**105**; es sind die beiden Enantiomere, die in einer Elementarzelle erhalten sind, angegeben; weitere Molekülfragmente sind weggelassen.

 Tabelle 18 Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von rac-105.

	Bindungslänge [Å]		H-Brücken [Å]	Torsionswinkel [°]	
	C2-C1'	1.513 (7)	intermolekular	C1-C2-C1'-C2'	97.1 (6)
$H_{3}C \sim H_{1}C^{C2} \sim H_{1}C^{C2} \sim H_{1}C^{C2} \sim H_{1}C^{C2} \sim H_{1}C^{C2}$	C1-C8	1.452 (5)	O1-H8* 1.557	C2-C1-C8-O1	164.7 (4)
105	Abstand zweier parallel liegenden Aryleinheiten [Å]				

Wie aus der Röntgenstruktur zu erkennen ist, enthält die Elementarzelle (Raumgruppe: *P*2₁/*n*) beide Enantiomere. Im Kristall bilden sich Paare aus zwei Enantiomeren, die über Wasserstoffbrücken verbunden sind. Das Säureproton ist jeweils das Brückenatom zum gegenüberliegenden Carbonylsauerstoff. Diese Säurefunktionen bilden verzerrte Sechsecke. Im Kristall kommen diese Sechsecke schichtweise übereinander zu liegen. Dadurch bilden sich parallele Ebenen zwischen den Aryleinheiten. Der Abstand zwischen den C1-Atomen zweier benachbarten Ebenen beträgt 11.436 Å.

Die Umwandlung der Säurefunktion in eine Aminofunktion bzw. in eine ihrer Vorstufen erfolgt mit Hilfe des Diphenylphosphorylazids **106** (DPPA). Diese Reaktion verläuft im Sinne eines *Curtius*-Abbaus, Reaktionsführung und Aufarbeitung sind sehr gut durchzuführen. ^[102] Einfaches Erhitzen der Säure mit Triethylamin (TEA) und DPPA in *tert.*-Butanol liefert direkt das carbamatgeschützte Amin *rac-107*, welches mittels Säulenchromatographie aus dem Reaktionsgemisch in 75 % Ausbeute isoliert werden kann.



Gleichung 69 Darstellung des carbamatgeschützten Amins rac-107. [102]

Durch Rühren des racemischen carbamatgeschützen Amins *rac*-**107** mit Trifluoressigsäure in Methylenchlorid konnte das freie 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl-amin *rac*-**97** in 76 % Ausbeute erhalten werden. *rac*-**97** ist bei Raumtemperatur eine klare, farblose Flüssigkeit, die im Kühlschrank bei 3 °C spontan zu milchigen, farblosen Kristallen erstarrt.



Gleichung 70 Darstellung des freien 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl-amins rac-97.

Die Umsetzung des racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl-amins *rac*-**97** zur korrespondierenden Arsonsäure konnte mit 10 % Ausbeute erfolgen. Hierbei wurden die Bedingungen für das unsubstituierte Derivat **1** der *Bart*-Reaktion übernommen. Das Weglassen des Kupfersalzes erbrachte keine isolierbare Ausbeute an *rac*-**97**.



Gleichung 71 Bart-Reaktion am racemischen dimethylsubstituierten Derivat rac-97.

Eine Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur bestätigen. Die bestimmte Struktur ist in Abbildung 43 dargestellt und die wichtigsten Daten sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.



Abbildung 43 Röntgenstruktur der racemischen (6,2⁻Dimethyl-biphenyl-2-yl)-arsonsäure *rac*-4. a und b dienen der Kennzeichnung der einzelnen Enantiomere.

	Bindungslänge [Å]		H-Brücken [Å]		Torsionswinkel [°]	
	C2-C1'	1.490 (2)	01 <i>(a)</i> -HO2	1.923	C1-C2-C1'-C2'	-101.3 (1)
	C1-As	1.929 (1)			C1-C2-C1'-C6'	79.5 (2)
H₂C' ^{,∿C2'} , O1	As=O1	1.669 (7)	O1 <i>(b)</i> -HO2	1.838	Tetraederwinkel	[°]
$H_{3}C_{C_{C_{1}}C_{2}}$ $A_{S}^{-}O2H$	As-O2	1.711 (9)			C1-As=O1	117.3 (4)
	As-O3	1.712 (9)			C1-As-O2	106.0 (4)
4	_				C1-As-O3	104.6 (4)

Tabelle 19 Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von rac-4.

Mit a und b sind die in Abbildung 43 gekennzeichneten Moleküle beschrieben.

Die (6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-arsonsäure *rac*-4 fällt als gelblicher kristalliner Feststoff aus. Dabei bilden sich dimere Einheiten die ähnlich zur Kakodylsäure 41 über Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. ^[95] Dabei fällt auf, daß die beiden Wasserstoffbrückenbindungen zwar unterschiedlich lang (O-H'-Abstand: 1.923 bzw. 1.838 Å und O-O'-Abstand 2.602 bzw. 2.643 Å), aber ähnlich wie bei der Kakodylsäure 41 (O-O'-Abstand: 2.75 Å) sind. Sie liegen bei vergleichbarer Länge wie bei der Biphenyl-2-yl-arsonsäure 2 (O-H'-Abstand: 1.859 bzw. 1.846 Å und O-O'-Abstand 2.601 bzw. 2.649 Å).

Alle weiteren Bindungslängen und -winkel sind bei beiden gezeigten Molekülen identisch, so beträgt der Torsionswinkel entlang der Biphenylachse –101.3°. Dieser ist betragsmäßig um 4° größer als bei der freien Carbonsäure *rac*-**105**. Das Arsenatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Winkel zwischen 104.6 und 117.3° liegen.

Die As=O Bindungen liegt mit 1.669 Å im Rahmen der Werten der Biphenyl-2-ylarsonsäure **2** (1.651 Å) und des Arsafluorens **3** (1.683 Å).

Diskussion des Ergebnisses der Syntheseroute

Insgesamt läßt sich die Synthese wie folgt zusammenfassen.

Die guten Ausbeuten der ersten sieben Schritte werden durch die mäßige im letzten Schritt relativiert. Über alle Schritte beträgt die Ausbeuten nach acht Stufen nur noch 2 %.

Die ersten sieben Syntheseschritte verlaufen glatt und sind problemlos reproduzierbar. Größere Ansätze lassen sich sehr gut durchführen. Die Aufarbeitungen sind einfache Destillationen oder Kristallisationen. Nur das Carbamat *rac*-**107** muß säulenchromatographisch gereinigt werden. Diese Verbindung läßt sich aber mühelos von den übrigen Bestanteilen der Reaktionsmischung abtrennen, da *rac*-**107** unter den gewählten Bedingungen als einzige Komponente eluiert wird. Das freie Amin *rac*-**97** läßt sich ausgehend von der *o*-Kresotinsäure **100** in 22 % erhalten. Der letzte Schritt ist durch feines Einstellen der Reaktionsbedingungen – wie pH und Konzentrationsverhältnisse – noch zu optimieren. Variation des Kupfersalzes könnten einen positiven Effekt auf die Ausbeute ausüben.



Gleichung 72 Komplette Syntheseroute zur Darstellung der racemischen (6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-arsonsäure *rac*-**4**.

Leider ist es in der vorliegenden Arbeit nicht gelungen, eine gut funktionierende Methode zu finden, um die konkurrierende *Sandmeyer*-Reaktion im letzten Schritt zu unterdrücken. Die Verwendung von Schwefelsäure verhindert zwar die Entstehung des (6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-chlorids **108**, aber nicht die des (6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-hydroxids **109** und die des 2,2'-Dimethyl-biphenyls **110** (Abbildung 44).



Abbildung 44 Nebenprodukte der Bart-Reaktion.

Das größte Problem allerdings stellt die Polymerisation der Biaryle dar. Die dunkeln und öligen Polymerisate entstehen durch Reaktion der Diazoniumverbindung mit den Produkten der *Sandmeyer*-Reaktion und/oder durch die unter ähnlichen Bedingungen ablaufende *Gomberg-Bachmann*-Arylierung. ^[103, 104] Diese Reaktionen sind schematisch in Gleichung 73 dargestellt.



Gleichung 73 Schema der Polymerisationsreaktionen. a) Arylkupplung zwischen Diazoniumsalzen und Arylhalogeniden b) *Gomberg-Bachmann*-Reaktion.

Diese Syntheseroute birgt die Möglichkeit einer Trennung der Enantiomere auf der Stufe des carbamatgeschützten Amins *rac*-**107** mittels präparativer HPLC. Bei Vorversuchen auf einer analytischen Säule *Chiralpak AD* mit einem *n*-Hexan/*i*-Propanol-Gemisch ließen sich die Enantiomere problemlos trennen.

5.1.4 Darstellung der [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure rac-5

Die Vorstufe zur [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure *rac*-**5** ist das [1,1']-Binaphthyl-2-ylamin *rac*-**6**. Dieses konnte durch das von *S. Miyano* et al. beschriebene Verfahren dargestellt werden. ^[5] Dabei wurde von der *Gringard*-Verbindung des 1-Bromnaphthalins **111** und dem 1-Methoxy-naphthalin-2-carbonsäure-methylester **112** ausgegangen (s. Gleichung 74).



*) rac. Gemisch

Gleichung 74 Retrosynthese des racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure rac-5.

Das Kupplungsedukt 112 wurde durch doppelte Methylierung der 1-Hydroxy-2naphthoesäure 113 erhalten in 80 % Ausbeute (Gleichung 75).



Gleichung 75 Doppelte Methylierung der 1-Hydroxy-2-naphthoesäure 113.

Der Ester 112 konnte mit dem Grignard-Reagenz 111 in 85 % Ausbeute zum [1,1']-Binaphthyl-2-yl-carbonsäuremethylester rac-114 gekuppelt werden. Mittels alkalischer Verseifung konnte in guten Ausbeuten die freie [1,1']-Binaphthyl-2-carbonsäure rac-115 erhalten werden. Der [1,1']-Binaphthyl-2-yl-carbaminsäure-tert.-butylester rac-116 wurde durch Umsetzten der Säure mit Diphenylphosphorylazid (DPPA) 106 und Triethylamin (TEA) in *tert.*-Butanol synthetisiert (Gleichung 76). ^[102]

Durchführung und Ergebnisse – Syntheserouten



Gleichung 76 Darstellung des racemischen carbamatgeschützten Binaphthylamins rac-116.

Nach Entschützen der Aminofunktion mit Trifluoressigsäure in Methylenchlorid sollte das freie Amin *rac*-6 diazotiert und mittels *Bart*-Reaktion zur [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure *rac*-5 umgewandelt werden.



*) rac. Gemisch

Gleichung 77 Entschützen der Aminfunktion und geplante *Bart*-Reaktion am racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-yl-amin *rac*-**6**.

In Abbildung 45 sind die Reaktionsbedingungen aufgeführt, die für die Umsetzung des racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-yl-amin *rac*-6 zur Arsonsäure *rac*-5 getestet wurden.



Ausbeute war nicht bestimmbar.

Abbildung 45 Bart-Reaktion am racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-yl-amin rac-6.

Die Standardbedingungen (I) erbrachten keinen sofortigen Erfolg, sondern ein undefinierbares orange-rotes Gemisch als Rohprodukt. Dieses wurde in Eisessig aufgenommen und das Lösungsmittel langsam verdunstet. Nach mehreren Wochen hatten sich sehr kleine gelbliche Kristalle gebildet. Eine Röntgenstrukturuntersuchung konnte durchgeführt, und damit ein Beweis der Bildung von *rac*-**5** erhalten werden. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 46 gezeichnet.

Die geringe Produktbildung (< 1 % Ausbeute) hatte zur Folge, daß keine weiteren analytischen Daten bestimmt werden konnten. Dieser Versuch war leider nicht reproduzierbar, so daß diverse literaturbekannte Varianten der *Bart*-Reaktion durchgeführt wurden (Abbildung 45). Weder die Variation der Säure noch der Base oder des Lösungsmittels erbrachte handhabbare Ausbeuten der [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure *rac*-**5**.

Diskussion der Röntgenstrukturanalyse der [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure rac-5



Abbildung 46 Röntgenstruktur der racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure rac-5.

Aus der Kristallstruktur wird deutlich, daß im kristallinen Zustand jeweils zwei unabhängige Moleküle [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure **5**, *ent-***5** und ein Molekül Essigsäure eine Einheit bilden. Jeweils zwei Moleküle [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure **5**, *ent-***5** und ein Molekül Essigsäure sind über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft (s. Tabelle 20). Die verknüpften Atome spannen zwei verzerrte Achtecke auf, die eine gemeinsame Kante As2=O4 teilen. Die Wasserstoffbrücken haben Längen von 1.71 bis 1.98 Å. Im folgenden wird den beiden Molekülen eine will-kürliche Konfiguration zugeordnet, diese stimmen mit der dargestellten Konfiguration überein (für die nähere Kennzeichnung s. Tabelle 20). Die Torsionswinkel entlang der Binaphthylachsen unterscheiden sich im Kristall in ihren Absolutbeträge um 9.8°. Die einzelnen Bindungslängen der beiden unabhängigen Moleküle sind annähernd gleich. Die Tetraederwinkel der Arsonsäurefunktionen variieren deutlich (s. Tabelle 20).



Tabelle 20 Ausgewählte Daten der Röntgenstrukturanalyse von *rac*-**5**. (Axiale Chiralitäten der Moleküle sind willkürlich gewählt).

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]		Torsionswinkel [°]	
(aR):		(aS):		(aR):	
C1-C1'	1.505 (5)	C1-C1'	1.504 (5)	C2-C1-C1'-C10'	94.4 (5)
C2-As2	1.913 (4)	C2-As1	1.903 (4)	C2-C1-C1'-C2'	-86.5 (5)
As2=O4	1.648 (2)	As1=01	1.648 (2)	(aS):	
As2-05	1.690 (3)	As1-02	1.694 (3)	C2-C1-C1'-C2'	75.1 (5)
As2-06	1.716 (3)	As1-03	1.711 (3)	C2-C1-C1'-C10'	-104.2 (4)
H-Brücken [Å]				Tetraederwinkel [°]	
07-H	1.753	01-H	1.711	(aS):	
O4-H _(aS)	1.985			C2-As1=O1	112.6 (1)
O4-H _{ac}	1.715			C2-As1-O2	110.7 (2)
				C2-As1-O3	106.8 (2)
				(aR):	
				C2-As2=O4	118.6 (1)
				C2-As2-O5	105.9 (2)
				C2-As1-O3	105.1 (2)

Diskussion der Syntheseroute

Die Durchführung der bis zur racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-carbonsäure *rac*-**115** bekannten Synthese erfolgte reproduzierbar und in guten Ausbeuten. Die auftretenden Probleme konnten durch Optimierung der Konzentrationsverhältnisse in den einzelnen Reaktionsschritten behoben werden.

Die Umsetzung der Säure zum carbamatgeschützten Amin *rac*-**116** war eine einfache und glatt verlaufende Reaktion. Das racemische Produkt konnte durch einfache Säulenchromatographie isoliert werden. Dieses konnte durch präparative chirale HPLC von *C. Haas* in seine Enantiomere getrennt werden. Die enantiomerenreinen Verbindungen konnten einer polarimetrischen und einer CD-Meßung unterworfen werden. ^[105] Bei diesen Untersuchungen konnte für *ent*-**116** in Tetrahydrofuran ein Drehwert von [α]²⁰_D = -38.1° (c = 1.025 g pro 100 ml) ermittelt werden.

Die CD-Meßung ergab in Methanol *Cotton*-Effekte bei λ_{ext} [$\Delta \epsilon$] = 283 nm (-4.68); 238 nm (+21.35): 222 nm (-3.76); 219 nm (-2.79) und 205 nm (-20.86).

Das Entschützen mit Trifluoressigsäure erfolgte nach dem üblichen Verfahren und das freie Amin konnte wie in der Literatur beschrieben durch Sublimation gereinigt werden. Dieses Amin ist lichtempfindlich und verfärbt sich mit der Zeit gelblich-grau. Der eigentliche Schlüsselschritt – die Synthese der Arsonsäure – scheiterte. Bis auf die röntgenstrukturanalytisch untersuchten Kristalle konnte keine präparativ nütz-lichen Mengen dargestellt werden. Gründe für das Scheitern sind zum einen die schlechte Löslichkeit des [1,1']-Binaphthyl-2-yl-amins *rac*-6 sowie dessen protonierter Form in Wasser. Der Zusatz von Dioxan, Ethanol oder Essigsäure konnte dieses Problem mindern. Mit Iod-Stärke-Papier wurde die Vollständigkeit der Diazotierung überprüft, doch der Umsatz mit Arsenit konnte nicht erreicht werden. Wahrscheinlich sind die Konkurrenzreaktionen sehr viel schneller und lassen sich nicht unterdrücken. So konnten folgende in Abbildung 47 dargestellten Produkte *rac*-117, *rac*-118, 119 und 120 mittels GC-MS identifiziert werden.



Abbildung 47 Nebenprodukte der *Bart*-Reaktion mit *rac*-6; die chiralen Produkte wurden natürlich als racemische Mischungen erhalten.

Die Nebenprodukte *rac*-**117** und *rac*-**118** sind die Produkte der *Sandmeyer*-Reaktion. **119**, **120** und die Polymere sind Produkte der gleichzeitig ablaufenden Arylkupplungsreaktionen (s. Gleichung 73 auf S. 77).

5.1.5 Vergleich der Röntgenstrukturdaten der Arsonsäuren

Zieht man einen Vergleich zwischen den drei Arsonsäurestrukturen Biphenyl-2-ylarsonsäure **2**, (6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-arsonsäure *rac*-**4** und [1,1']-Binaphthyl-2yl-arsonsäure *rac*-**5**, so werden einige Unterschiede und Gemeinsamkeiten deutlich. Der Übergang von der unsubstituierten Verbindung **2** zu den Racematen *rac*-**4** bzw. *rac*-**5** zeichnet sich dadurch aus, daß die Kettenstruktur in der intermolekularen Anordnung aufgegeben wird. Es bilden sich dimere Einheiten *rac*-**4** bzw. dimere Grundeinheit mit einem eingelagerten Essigsäuremolekül *rac*-**5**. Aufgrund der größeren geometrischen Ausdehnung der Substituenten und der zunehmenden intramolekularen Wechselwirkungen verändert sich außerdem der Betrag der Torsionswinkel entlang der Biarylachse, von 125.7° (56.4°) bei **2** über 101.3° (79.5°) bei *rac*-**4** auf 94.4° (86.5°) bei *ent*-**5** bzw. 75.1° (104.2°) bei **5**. Bei der racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-yl-arsonsäure *rac*-**5** sind für die zwei unabhängigen Molekülen unterschiedlicher Konfiguration zwei unterschiedliche Werte bestimmt worden (Abbildung 48). Dieser Unterschied könnte durch intermolekulare Effekte wie z. B. das eingelagerte Essigsäuremolekül verursacht werden.



Abbildung 48 *Newman*-Projektion der Biarylarsonsäuren. Es wurden gerundete und absolute Werte für die Winkel eingesetzt. Zu jeder Verbindung wurden beide Enantiomere gezeichnet, dabei ist zu beachten, daß die Strukturen aus racemischen Mischungen gewonnen wurden. **2** ist in kristalliner Form in zwei enantiomere Konformationen darstellbar.

5.2 Molybdän-Komplexe mit Organoarsenliganden

Bei der von *J. Sundermeyer* beschriebenen Epoxidierung von 1-Octen **12** werden *in situ* dargestellte Molybdänoxobisperoxokomplexe mit Arsenoxid-Liganden als Katalysatoren verwendet. ^[10] Um einen Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu gewinnen und die Struktur der eingesetzten Katalysatoren zu klären, wurde der Molybdänoxobisperoxogrundkörper **121** mit den in Kapitel 5.1.3.1 dargestellten Organoarsenverbindungen **2** und **3** komplexiert. Dabei konnten zwei kristalline Verbindungen isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Im folgenden soll die Synthese dieser Komplexe und die Beschreibung ihrer Struktur dargelegt werden.

5.2.1 Darstellung des Peroxomolybdängrundkörpers

Der Peroxomolybdängrundkörper **121** wird durch Perhydrolyse von Molybdän(VI)oxid **122** mit Wasserstoffperoxid in der Hitze in wäßriger Lösung erhalten. Die Darstellung ist aus Patentschriften und Veröffentlichungen bekannt. ^[106, 107] Diese gelbe Lösung ist im Kühlschrank bei 3 °C mehrere Tage stabil. Nach einiger Zeit bildet sich jedoch ein gelber Niederschlag des Molybdänoxids.

$$MoO_{3} \xrightarrow{H_{2}O_{2} (30 \%)} 40 \ ^{\circ}C, 4 - 6 h \xrightarrow{O_{1}, 0} H_{2}O = H_{2}O$$

Gleichung 78 Darstellung des Peroxomolybdängrundkörpers in wäßriger Lösung.

5.2.2 Der zweikernige Molybdänperoxokomplex Bis(μ -biphenyl-2-ylarsonato-1 κ O:2 κ O")(μ -biphenyl-2-ylarsonsäure-1:2 κ^2 O")- μ -oxobis[oxobis(η^2 -peroxo)dimolybdän] **123**

Der zweikernige Molybdänperoxokomplex Bis(μ -biphenyl-2-ylarsonato-1 κ O:2 κ O")(μ -biphenyl-2-ylarsonsäure-1:2 κ ²O")- μ -oxobis[oxobis(η ²-peroxo)dimolydbän] **123** wurde

durch Lösen der Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** in Methanol und Hinzufügen eines Äquivalents der Katalysatorstammlösung **121** erhalten. Alleiniges Verdunsten des Methanols bei 3 °C führte zu einem feinen gelben Pulver. Dieses wurde dann mit 50 %iger Essigsäure erneut gelöst und wieder bei 3 °C gelagert. Nach einigen Tagen konnten feine leuchtend gelbe Kristalle in einer Ausbeute von weniger als 1 % isoliert werden. Die Notwendigkeit, den pH-Wert der Mutterlauge zu verändern, um Kristalle zu erhalten, wurde auch in der Literatur beschrieben. ^[71] Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß sich hier Anstelle des erwarteten, einfach mit dem Arsen-Liganden komplexierten Molybdäns **124**, überraschenderweise ein Komplex **123** aus zwei Molybdäneinheiten und drei Biphenyl-2-yl-arsonsäure-Liganden **2** gebildet hatte (Gleichung 79).



Gleichung 79 Darstellung des Bis(μ -biphenyl-2-ylarsonato-1 κ O:2 κ O")(μ -biphenyl-2-ylarsonsäure-1:2 κ^2 O")- μ -oxobis[oxobis(η^2 -peroxo)dimolybdän] **123**.

Aus den Messungen konnten die in Abbildung 49 gezeigte Struktur und die in Tabelle 21 zusammengestellten Daten bestimmt werden.



Abbildung 49 Röntgenstruktur des Bis(μ -biphenyl-2-ylarsonato-1 κ O:2 κ O")(μ -biphenyl-2-ylarson-säure-1:2 κ^2 O")- μ -oxobis[oxobis(η^2 -peroxo)dimolybdän] **123**; Es wurden die Wasserstoffatome der Arylringe der Übersicht wegen weggelassen. (Pro Elementarzelle sind zwei Moleküle **123**, ein Molekül Wasser und zwei Moleküle Essigsäure eingebunden).



Abbildung 50 Schematische Darstellung der Kristallstruktur 123 und des Molybdän-Sauerstoff-Gerüst 123'.

 Tabelle 21 Daten aus der Röntgenstrukturanalyse.



1. Wichtige Atomabstände.

Bindungs	länge [Å]	Bindungslänge [Å]		
Mo1-O1	1.672 (2)	As1-04	1.674 (2)	
Mo1-O3	1.953 (2)	As1-09	1.723 (3)	
Mo1-O4	2.347 (2)	As1-O10	1.705 (3)	
Mo1-O5	1.920 (2)	As2-011	1.702 (2)	
Mo1-O6	1.894 (2)	As2-012	1.722 (2)	
Mo1-O13	2.060 (2)	As2-013	1.666 (2)	
Mo1-O14	2.116 (2)	As3-014	1.689 (2)	
Mo2-O2	1.655 (2)	As3-O15	1.697 (2)	
Mo2-O3	1.938 (2)	As3-O16	1.715 (2)	
Mo2-O4	2.333 (2)	C1-C1' (Ø)	1.494	
Mo2-O7	1.940 (2)	As1-C2	1.884 (4)	
Mo2-O8	1.964 (2)	As2-C2	1.912 (3)	
Mo2-O11	2.060 (2)	As3-C2	1.914 (3)	
Mo2-O15	2.074 (2)			

H-Brückenbindungen [Å]				
intermolekula	ar			
O11-H₂O	1.875			
H ₂ O-O10	1.825			
O17-HO16	1.834			
O15-HO18	1.751			
intramolekular				
O8-HO9	1.850			

2. Berechnete Wasserstoffbrückenbindungen

3. Wichtige Bindungs-und Torsionswinkel.

Bindungsw	/inkel [°]	Torsionswinkel [°]		
Mo1-O3-Mo2	123.6 (1)	entlang der Bi	ohenylachsen	
Mo1-O4-Mo2	94.2 (1)	Biphenyl1	- 55.4 (5)	
O1-Mo1-O3	101.8 (1)	Biphenyl2	50.0 (5)	
O1-Mo-O4	77.8 (8)	Biphenyl3	- 68.0 (5)	
O3-Mo2-O4	171.3 (9)			
As2-O11-Mo2	120.1 (1)			
As2-O13-Mo1	122.9 (1)			
As3-O14-Mo1	117.3 (1)			
As3-O15-Mo2	119.1 (1)			
O4-As1-O9	106.6 (1)			
O4-As1-O10	110.6 (1)			
O11-As2-O13	109.5 (1)			
O14-As3-O15	111.4 (1)			

Diskussion der Röntgenstrukturanalyse

Aus der Lösung, in der eine 1 : 1 Mischung des Peroxomolybdats und des Liganden **2** vorgegeben war, kristallisierte ein zweikerniges System mit drei Liganden aus. Die Kondensation der Zentralteilchen entspricht der der Polymolybdatbildung. Schaut man sich vereinfachend nur das Molybdän-Sauerstoff-Gerüst **123**' an, erhält man folgende Informationen. Beide Molybdäneinheiten sind verzerrt pentagonal-bipyramidal durch insgesamt 12 Sauerstoffatome koordiniert (Abbildung 50). Die Pyramidenachsen werden durch die doppelt gebundenen Sauerstoffatom O1 und O2, sowie das μ -Sauerstoffatom O4 gebildet. Diese beiden Achsen stehen in einem Winkel von 94.3° zueinander. Die beiden pentagonalen Flächen (blau und rot gekennzeichnet) um die Molybdänatome teilen sich das μ gebundene O3. Werden die Liganden außer Acht gelassen und eine gedachte Ebene durch O3 und O4, die senkrecht zur Mo1-Mo2-Verbindungslinie ist, gelegt, so werden annähernd zwei symmetrische Hälften erhalten. Die beiden Polyeder teilen sich eine Kante zwischen O3 und O4.

Die Atomabstände und –winkel lassen folgende Aussagen über die Verzerrung der Polyeder zu. Betrachtet werden soll als erstes die Koordinationssphäre des Mo1-Atoms (blaue Grundfläche). Die Spitze O1 spannt eine weitaus flachere Polyederhälfte auf als O4. O1, Mo1 und O4 liegen nicht genau auf einer Geraden. Es bildet sich ein Winkel um Mo1 von 172.6°. Die äquatorial angeordneten Atome liegen nicht genau auf einer Ebene. Spannt man zwischen O3, O5 und O6 eine Ebene, so liegen O13 und O14 um jeweils 0.29 Å außerhalb von dieser. Das Zentralatom liegt um 1.40 Å versetzt zur gedachten Ebene in Richtung von O1. Die Werte der zweiten pentagonalen Bipyramide sind wie folgt; nimmt man O3, O7 und O8 als Ebene, so weichen O11 und O15 um 0.36 und 0.21 Å und Mo2 um 0.41 Å von ihr in Richtung O2 ab.

Wird die Betrachtung zusätzlich auf die Liganden mit As2 und As3 ausgedehnt, so verschiebt sich die verzerrte σ -Symmetrie zu einer verzerrten axialen C_2 -Symmetrie. Die C_2 -Achse verläuft dann zwischen O3 und O4. Die mit den Arsenatomen As2 und As3 verbundenen Arylringe der Biphenyleinheiten Biph2 und Biph3 kommen dabei fast parallel zu liegen. Die Abstände ihrer C-Atome zueinander liegen in einem Bereich von 4.94 bis 4.16 Å. Vergleicht man die Torsionswinkel entlang der Biphenylachsen in Biph2 (66.0°) und Biph3 (-68.0), so erhält man eine absolute Abweichung von 2.0°. Beide Liganden sind koordinativ über zwei As-O-Sauerstoffatome mit jedem Molybdän verbunden. Die Arsen-Sauerstoffbindungenlängen sind bei As3 mit As3-O14 (1.69 Å) und As3-O15 (1.70 Å) ähnlich, bei As2 sind sie leicht unterschiedlich und betragen As2-O11 1.70 Å und As2-O13 1.67 Å. Wird von äquivalenten Bindungsverhältnissen ausgegangen, muß ein über die Arsonsäurefunktion delokalisiertes Elektronenpaar angenommen werden. Diese Sauerstoffatome nehmen eine äquatoriale Position in der Koordinationssphäre eines Molybdäns ein. Alle koordinierenden Sauerstoffatome O11, O13, O14 und O15 tragen keine Protonen. Die nicht koordinierenden Sauerstoffatome O12 und O16 sind protoniert, wobei das Proton an O16 eine Wasserstoffbrückenbindung von 1.83 Å zum eingelagerten Essigsäuremolekül bildet. Dieses Essigsäuremolekül ist durch eine weitere Wasserstoffbrücke mit O15 verknüpft. Die O⁻⁻⁻H-Bindungslänge beträgt 1.75 Å.

Der dritte Ligand unterscheidet sich dadurch, daß hier nur ein Sauerstoffatom als Koordinationsstelle angeboten wird. Das am Arsen doppelt gebundene Sauerstoffatom O4 verbrückt die Molybdänatome. Diese Koordination verkleinert die As1-O4-Bindung nur um 0.022 Å im Vergleich zum As=O-Abstand im freien Liganden **2**. Eine der beiden OH-Funktionen bildet eine Wasserstoffbrückenbindung von 1.83 Å zum eingelagerten Kristallwasser aus. Das zweite Säureproton verbrückt den Raum zur Peroxofunktion O8 des Mo2. Hier beträgt die Bindungslänge 1.85 Å.

Pro Elementarzelle findet man sich zwei unabhängige Moleküle, die nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Die intermolekularen Abstände zwischen gleichen Molybdänatome betragen Mo1-Mo1' = 13.55 Å bzw. Mo2-Mo2' = 9.90 Å. Weiterhin befinden sich in der Elementarzelle noch zwei Moleküle Essigsäure und ein Molekül Wasser.

Der zweikernige Molybdänkomplexe **123** ist der erste untersuchte Komplex diesen Typs. Ähnliche Systeme, jedoch ohne die Diperoxofunktionen, aber mit mehreren Molybdateinheiten wurden von *K. Y. Matsumoto, M. T. Pope* et al., *W. Ming* et al. und *J. Zubieta* et al. dargestellt. ^[108, 70, 109, 110] Allerdings sind die Molybdänatome oktaedrisch koordiniert.

K. Y. Matsumoto arbeitete in basischem Milieu und erhielt dann aus dem Phenylarsonat bzw. Methylarsonat, Molybdänoxid und Guanidin Hexamolybdobis(phenylarsonate) bzw. Hexamolybdo(methylarsonate) als Guanidiniumsalze. ^[108] Hierbei sind ein oder zwei Arsonsäureanionen über alle Sauerstoffatome mit einem Hexamolybdatgerüst verbunden. Analog dazu sind die Arbeiten von *M. T. Pope* und *W. Ming.* ^[70, 109] Hier wurde Methylarsonat bzw. *n*-Propylarsonat eingesetzt. Im Kristall befinden sich zwei Arsonate und 6 bzw. 5 Molybdateinheiten, die ein kugelförmiges Gerüst bilden.

J. Zubietas Arbeiten zeigen Kristallstrukturen von Dimolybdaten bis Hexamolybdaten, die zusammen mit Arsonaten halbkugelförmige und kugelförmige Gebilde ergeben. Im Gegensatz zu den obengenannten Molekülen könnnen hier auch gemischtvalente Molybdänkomplexe entstehen, wobei Triethylammonium das Kation bildet. Exemplarisch ist in Abbildung 51 das Anion des Molybdän(VI)-Komplexes $(Et_3NH)_4[Mo_4O_{10}(C_6H_5AsO_3)_4]_4H_2O$ dargestellt.



Abbildung 51 Oxomolybdänkomplexanion von J. Zubieta et al.

Neben diesen Arbeiten mit organischen Arsonaten gibt es noch diverse veröffentlichte Kristallstrukturen mit der anorganischen Arsensäure. Mit Pyridinium bzw. Tetramethylammonium als Kationen werden Dimolybdate, Tetramolybdate und Hexamolybdate dargestellt. ^[111, 112]

W. P. Griffith et al. haben mehrere Polyoxoperoxokomplexe von Molybdän und Wolfram untersucht. Als Liganden setzten sie Phosphonsäurederivate und Arson- bzw. Arsinsäuren ein. In Abbildung 52 sind exemplarisch zwei zweikernige Kakodylsäurekomplexe gezeigt. Die Metalle sind jeweils pentagonal bipyramidal von sieben Sauerstoffatomen umgeben. **49** ist ein 1 : 2-Komplex mit einfacher negativer Ladung. Die Molybdäneinheiten sind axial-äquatorial koordinativ miteinander verbunden. Die freien äquatorialen Koordinationsstellen werden durch ein Kakodylsäuremolekül besetzt. **50** hat eine analoge Struktur zu **123** mit zwei deprotonierten Kakodylsäure-Liganden und einen µ-verbrückenden Kakodylsäure-Liganden.

Ein genauerer Vergleich des erhaltenen Komplexes **123** mit den von *W. P. Griffith* et al. zeigt, daß die erhaltenen Werte ähnlich sind (Tabelle 22 und Tabelle 23). ^[71, 72] Nur der Wert der Mo2-O4-Bindung in **123** weicht etwas ab, was auf die sterische

Wechselwirkungen des Biph1-Liganden mit den Molybdateinheiten zurückzuführen sein könnte.



Abbildung 52 Zweikernige Komplexe von Griffith et al.

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å] in der Literatur		
	123		49 ^{* [71]}	50 ^{† [72]}
	Oxobindung	(Mo=O):		(W=O)
	Mo1-O1 Mo2-O2	1.672 1.655	1.653 – 1.671	1.666 – 1.702
	η ² -Peroxogr	uppe (Мо<́ <mark>О</mark>):	(W)
	Mo1-O5 Mo1-O6 Mo2-O7 Mo2-O8	1.920 1.894 1.938 1.964	1.915 –2.005	1.931 –2.045
	05-06 07-08	1.446 1.455	1.457 –1.480	1.462 – 1.470
	η ¹ -Sauersto Mo1-O13	ffbindung 2.061	en (Mo-O):	(W-O-W)
	Mo1-O14 Mo2-O11 Mo2-O15	2.116 2.060 2.074	2.007 – 2.020	2.029 –2.056
	μ-Sauerstoff	bindunge	en (Mo-O-Mo):	(W-O-W)
	Mo1-O3 Mo2-O3	1.953 1.938		1.923 –1.970
	Mo1-O4 Mo2-O4	2.345 2.333		2.056 –2.279

Tabelle 22	Veraleich der	Bindungslängen	in der Permo	lyhdateinheit
I abelle ZZ	vergieich der	Diriuuriysiariyeri	III UEI FEIIIIC	nybualennien.

* [NMe₄][(Me₂AsO₂){MoO(O₂)₂}₂] **49**

 $^{\dagger} [(Me_{2}AsO_{2})_{2}\{Me_{2}AsO(OH)\}\{WO(O_{2})\}_{2}O]^{\bullet}H_{2}O \ \textbf{50}$
Bindungswinke	Bindungswinkel [°]		[°] in der Literatur
123		49 ^{* [71]}	50 ^{† [72]}
Winkel von Achse z	ur µ-Oxobrü	icke	(O-W-O)
O1-Mo1-O3 100.9 O2-Mo2-O3 101.8			101.9 – 102.5
Achsenwinkel			
O2-Mo2-O4 O1-Mo1-O4	172.5 171.6	168.1 –170.7	172.5 – 172.6
Winkel von der Achse zur η^2 -Pe		eroxogruppe	(O-W-O)
O1-Mo1-O5	O1-Mo1-O5 103.6 O1-Mo1-O6 104.0		101.0 –102.4
O2-Mo2-O7 103.9 O2-Mo2-O8 101.5			101.4 – 102.9
Winkel von der Achse zum äqua		atorialen	(O-W-O)
01-Mo1-O13	93.5 93.0		
O2-Mo2-O11 O2-Mo2-O15	O1-MO1-O14 93.0 O2-Mo2-O11 94.1 O2-Mo2-O15 92.8		93.3 –95.6
Winkel der Peroxofu	Inktion		(W)
Mo1-O5-O6 O5-O6-Mo1	66.8 68.6		67.3
Mo2-O7-O8 O7-O8-Mo2	69.0 67.2		66.6
O6-Mo1-O5 O8-Mo2-O7	44.5 43.7		44.4 44.3
Winkel der µ-Oxobri	ücken		(W-O-W)
Mo1-O3-Mo2	123.6		123.0
M01-04-M02	94.3		96.0

 Tabelle 23
 Vergleich der Bindungswinkel in der Permolybdateinheit

5.2.3 Darstellung des einkernigen Molybdänkomplexes Bis(5-hydroxy-5*H*-benzo[*b*]arsindol-5-oxid- κ O)oxobis(η^2 -peroxo)molybdän **125**

Der einkernige Molybdänperoxokomplex wurde durch Lösen von 5-Oxo-5*H*-5 λ^{5} benzo[b]arsindol-5-ol **3** (Arsafluoren) in Methanol und Hinzufügen eines Äquivalents der Katalysatorstammlösung erhalten. Nach wenigen Tagen bei 3 °C wurden kleine leuchtend gelbe Kristalle erhalten.





Im Gegensatz zu der erwarteten Struktur **126** oder dem mit der Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** erhaltene Komplextyp **123** wurde mit dem Arsafluoren **3** eine zweifach komplexierte Oxobisperoxomolybdän Verbindung erhalten. Die gemessenen Werte ergaben die in Abbildung 53 gezeigte Struktur. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 24 zusammengefaßt.



Abbildung 53 Röntgenstruktur von Bis(5-hydroxy-5*H*-benzo[*b*]arsindol-5-oxid- κO)oxobis(η^2 -peroxo)-molybdän **125**.

	Bindungsl	länge [Å]	Bindungsl	änge [Å]	Bindungswinkel Torsionswinkel	[°] bzw. [°]
	Mo-O1	1.674 (2)	As1-06	1.677 (2)	O1-Mo-O2	99.9 (9)
	Mo-O2	1.963 (2)	As1-07	1.711 (2)	O1-Mo-O3	101.0 (9)
	Mo-O3	1.927 (2)	As2-08	1.660 (1)	O1-Mo-O4	99.3 (9)
	Mo-O4	1.975 (2)	As2-09	1.728 (2)	O1-Mo-O5	102.9 (1)
	Mo-O5	1.919 (2)			O1-Mo-O6	92.4 (8)
	Mo-O6	2.039 (2)			O1-Mo-O8	170.5 (8)
	Mo-O8	2.268 (2)	Ligand1:			
	02-03	1.470 (3)	C1-C1'	1.490 (3)	C2-C1-C1'-C2'	-0.2 (3)
	04-05	1.477 (3)	Ligand2:			
_			C1-C1'	1.480 (4)	C2-C1-C1'-C2'	-2.3 (3)

Tabelle 24 Daten aus der Röntgenstrukturanalyse.

Diskussion der Röntgenstrukturanalyse

Aus der Reaktionslösung entstand ein einkerniger Komplex **125** mit zwei Liganden **3**. Diese Liganden nehmen die axiale und eine der äquatorialen Koordinationsstellen des pentagonal-bipyramidalen Komplexes ein. Sie koordinieren über die am Arsenatom doppelgebundenen Sauerstoffatome O6 und O8. Die pentagonale Bipyramide ist verzerrt, wobei die Pyramidenachse O1-Mo-O8 leicht gewinkelt vorliegt (170.5°). Die Oxofunktion O1 spannt mit 1.674 Å die kleinere Polyederhälfte auf. Wird eine Ebene durch O2, O3 und O5 gelegt, so beträgt der Abstand von Mo in Richtung O1 zur Ebene 0.38 Å. Von dieser Ebene weichen die Atome O4 und O6 um 0.11 und 0.38 Å ab.

Die Torsionswinkel entlang der Biphenylachse der Liganden unterscheiden sich geringfügig. In Ligand1 (-0.2°) ist dieser kleiner als in Ligand2 (-2.30°). Die Länge der C1-C1'-Achse unterscheidt sich um 0.01 Å. Ein Vergleich mit den Werten des freien Arsafluorens (Torsionswinkel entlang der Biarylachse: -1.2°) zeigt einen deutlichen Einfluß der Komplexierung. In Ligand1 wird der Torsionswinkel um ca. 1° kleiner und in Ligand2 um 1.09° größer.

Die Arsenatome werden annäherungsweise tetraedrisch von zwei Kohlenstoffatomen und zwei Sauerstoffatomen umgeben, wobei die Winkel zwischen 108.5 und 120.5° liegen.

Im Kristall bilden die einzelnen Moleküle Schichten. Diese Schichten werden abwechselnd von axialen und äquatorialen Liganden aufgebaut. Der Abstand dieser beiden Schichten liegt alternierend bei 7.54 und 4.95 Å (C3₁-C3₂-C3₁).





Einkernige Peroxomolybdate sind seit längerem bekannt, es sind bereits sehr viele kristallographische Daten veröffentlicht worden. ^[8, 9, 10, 32]

Mit Arsinsäuren als Liganden sind jedoch bisher nur mehrkernige Oxo-Komplexe wie die in Abbildung 52 bekannt. Als weiteres Beispiel wurde 1975 und 1980 von *Pope* et al. das Tetramolybdo-dimethylarsinat als Guadiniumsalz beschrieben. ^[113a), 113b)] Hier sind die Molybdänatome octaedrisch koordiniert.

Ein Vergleich der Mo-O-Bindungslängen der beiden Molybdänkomplexe **123** und **125** führt zu folgenden Ergebnis. Die Mo=O-Bindungslängen liegen bei einem Wert von 1.66 Å und liegen damit auch in einem vergleichbaren Rahmen zu den literaturbekannten Bindungslängen. Bei den Bindungslängen der koordinativ gebundenen Arsen-Ligand-Sauerstoffe muß zwischen den axialen und äquatorialen Koordinationsstellen unterschieden werden. Die äquatorial liegenden Sauerstoffe sind zwischen 1.94 und 2.03 Å vom Molybdänatom entfernt. Die axialen Sauerstoffatome sind naturgemäß weiter vom Zentralatom entfernt. Die Bindungslängen liegen zwischen 2.27 und 2.35 Å. Die Die Mo-O-Abstände der Peroxofunktionen sind im Rahmen der Fehlergrenzen von gleicher Größenordnung (ca. 1.9 Å). Beide Strukturen zeigen, daß die gewählten Organoarsen-Liganden nahezu keinen Einfluß auf die Peroxofunktionen ausüben, da sie sich nicht gravierend von literaturbekannten Werte unterscheiden. Bei **125** konnten keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Liganden und den Peroxofunktionen zugeordnet werden. Diese Tatsache widerspricht der Annahme (s. S. 34), daß ein Arsinsäureligand der Art von **3** die Peroxogruppe für die Olefinoxidation aktivieren könnte. Beim Komplex **123** dagegen bildet sich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem einfach koordinierten und verbrückenden Liganden Biph1 und einer der vorhandenen Peroxofunktionen aus. Diese Polarisierung der O-O-Gruppe sollte sich positiv auf die katalytische Aktivität bezüglich der Olefinepoxidierung auswirken.

Eine Durchsicht der Literatur ergab, daß einkernige Oxoperoxomolybdänkomplexe meistens von einem organischen Liganden koordiniert werden. ^[114, 115] Dabei nehmen einzähnige Liganden die äquatoriale Position ein und die Koordinationslücke wird von einem Molekül Wasser ausgefüllt. Zweizähnige Liganden nehmen beide Positionen ein, wobei beobachtet wurde, daß sich bei unsymmetrischen Liganden zwei Isomere bilden, die ineinander überführt werden können. ^[114]

Ein Beispiel für die selteneren 2 : 1 – Komplexe stellt das $[MoO(O_2)_2(pyO)_2]$ dar. ^[116] Hierbei werden beide Koordinationsstellen von dem einzähnigen Pyridin-N-Oxid besetzt **127**. Die Bindungsabstände ähneln den bei **125** gemessenen (Mo=O 1.676 Å, Mo-O_{Ligand} 2.245 Å). Die Pyramidenachse der auch bei diesem Komplex gebildeten pentagonalen Bipyramide bildet durch die Liganden einen Winkel von 164.8°.



Abbildung 55 $[MoO(O_2)_2(pyO)_2] - 2 : 1$ Komplex von *W. P. Griffith* et al. ^[116]

5.3 Katalyseexperimente

Die Überprüfung der katalytischen Aktivität der dargestellten Organoarsenverbindungen **2**, *rac*-**4** und **3** und deren mit Molybdän und Wolfram *in situ* synthetisierten Komplexe bezüglich der Epoxidierung von Olefinen und der Oxidation von sekundären Alkoholen soll im folgenden Kapitel beschrieben werden.

Die Aktivität von einfachen Arsonsäuren für die Epoxidierung von Olefinen ist von *S. E. Jacobson* et al. beschrieben. Die neuen Derivate sollten getestet werden. ^[9]

Die Epoxidierung mit Oxobisperoxokomplexen des Molybdäns und des Wolframs sind seit den Arbeiten von *H. Mimoun* bekannt.^[8, 16a] Der Einsatz arsenhaltiger Liganden wurde durch *J. Sundermeyer* eingeführt. Die *in situ* hergestellten Komplexe mit den Organoarsenverbindungen **2**, **3**, *rac*-**4** sollten katalytisch wirksam sein.

5.3.1 Epoxidierungen

Aufbauend auf den Arbeiten von *S. E. Jacobson* et al. und *J. Sundermeyer* et al. wurden folgende Epoxidierungsexperimente durchgeführt.^[9, 10] In den Versuchen wurde 1-Octen **12** bzw. Cycloocten **128** als Substrat und Wasserstoffperoxid oder *tert.*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidationsmittel verwendet.



Gleichung 81 Testreaktionen für die katalytische Epoxidierung; Substrate a) 1-Octen **12**, b) Cycloocten **128**.

Die Katalysen nach *S. E. Jacobson* wurden mit den in den Kapiteln 5.1.3.1 und 5.1.3.3 dargestellten Organoarsenverbindungen **2**, **3** und *rac*-**4**, sowie der Phenylarsonsäure **129** und dem Tri-*n*-dodecylarsenoxid **130** durchgeführt (Abbildung 56). Die Arsenverbindungen sollten den Sauerstoff vom Wasserstoffperoxid zum Olefin übertragen.

Die Katalysen nach *J. Sundermeyer* erfolgten mit den *in situ* erzeugten Peroxokomplexen des Molybdäns und Wolframs. Als Liganden wurden wiederum die in Abbildung 56 gezeigten Verbindungen eingesetzt.



Abbildung 56 Eingesetzte arsenhaltige Verbindungen.

Die Oxobisperoxomolybdat- **121** bzw. Oxobisperoxowolframatlösungen **132** wurden, wie in Kapitel 5.2.1 für die Oxobisperoxomolybdatlösung **121** beschrieben, dargestellt. Dazu wurden Molybdän(VI)oxid (MoO₃) bzw. Monowolframsäure (H₂WO₄) mit 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung mehrere Stunden erwärmt und die klaren Lösungen bekannter Konzentration *in situ* mit den Liganden eingesetzt.



Abbildung 57 Oxobisperoxogrundkörper, als Stammlösung eingesetzt.

5.3.1.1 Epoxidierung im zweiphasigen System

Bei den Versuchen im zweiphasigen System wurden die wäßrigen Katalysatorstammlösungen **121** und **132** und wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen und Chloroform als Reaktionsmedium eingesetzt.

5.3.1.1.1 Reaktionen mit Wasserstoffperoxid in Chloroform/Wasser

Versuche mit Organoarsenverbindungen als Katalysatoren

1. Versuchsreihe:

In dieser Versuchsreihe wurden 160 µmol der Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** bzw. des Arsafluorens **3** in 3.00 ml Chloroform gelöst. Mittels Ultraschall konnten anfängliche Löslichkeitsprobleme behoben werden. Zu dieser Lösung wurde jeweils 4.45 mmol Substrat und Standard (1,2-Dibrombenzol) zugegeben. Die Reaktionen wurden ab dem Zeitpunkt der Zugabe von 17.8 mmol Wasserstoffperoxids (30 %) bei Raumtemperatur zeitabhängig gaschromatographisch überwacht.

Die Katalyseergebnisse (Tabelle 25) zeigen, daß 1-Octen **12** sich nicht umsetzen ließ. Cyclooctenoxid **131** wurde in nur unbefriedigenden 4 - 5 % Ausbeute erhalten.

	-				
Nr.:	Substrat:	Katalysator (3.6 mol%):	Ausbeute [%]:	Umsatz [%]:	
1.		2	0	0	
2.		3	0	0	
3.		2	4	28	
4.		3	5	38	

Tabelle 25 Ergebnisse der Katalyseexperimente bei Raumtemperatur nach 24 Stunden.

Reaktionsbedingungen: 4.45 mmol Substrat, 17.8 mmol H_2O_2 (30 %), 4.45 mmol 1,2-Dibrombenzol, 3 ml Chloroform.

2. Versuchreihe:

In einer 2. Versuchsreihe wurden die Konzentrationen gesenkt und die Reaktionstemperatur erhöht, um die Löslichkeit der Arsenverbindungen zu erhöhen. Es wurden daher 36.0 µmol Katalysator, jeweils 1.00 mmol Substrat und Standard (1,2-Dibrombenzol) und 3.00 ml Chloroform verwendet. Die Reaktionen verliefen bei 60 °C und wurden ab der Zugabe von 4.00 mmol Wasserstoffperoxids (30 %/50 %) zeitabhängig gaschromatographisch überwacht.

Tabelle 26	6 Ergebr	nisse der Katalyseexp	erimente bei 60 °	C.	
Nr.:		Substrat:	Katalysator	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
			(3.6 mol%):	(Zeit [h]):	(Zeit [h]):
-	1.		2	13 (30.5)	25 (30.5)
2	2.		3	24 (30.5)	24 (30.5)
3	3.		rac- 4	24 (30.5)	32 (30.5)
2	1. ^{*)}		2	7 (48)	24 (48)
5	5. *)		3	5 (48)	30 (48)
6	δ. ^{*)}		rac- 4	12 (48)	26 (48)
7	7. *)		129	0 (48)	0 (48)
8	3. ^{*)}		130	0 (48)	0 (48)

Reaktionsbedingungen: 157 µl (1.00 mmol, 1.00 eq.) 1-Octen, 444 µl (4.00 mmol, 4.00 eq.) H₂O₂ (30 %), 119 µl (1.00 mmol, 1.00 eq.) 1,2-Dibrombenzol, 3 ml Chloroform, 60 °C, *) 228 µl (4.00 mmol, 4.00 eq.) 50 % iges H₂O₂

Beim Vergleich der Katalyseergebnisse der beiden Versuchsreihen ist eine deutlich Temperaturabhängigkeit festzustellen. Selbst das oxidationsunempfindliche 1-Octen 12 ließ sich mit bis zu 24 % epoxidieren. Es wird auch deutlich, daß das Arbeiten mit 50 %iger Wasserstoffperoxidlösung die Ausbeuten verringert. Dies könnte auf den niedrigeren pH-Wert dieser Oxidationslösung zurückzuführen sein.

Versuche zur metallkatalysierten Epoxidierung

1. Versuchsreihe (Sundermeyer-Bedingungen):

In dieser Versuchsreihe wurden 160 µmol der Biphenyl-2-yl-arsonsäure 2 bzw. des Arsafluorens 3 in 3.00 ml Chloroform gelöst. Mittels Ultraschall konnten anfängliche Löslichkeitsprobleme behoben werden. Eine äguimolare Menge der Katalysatorstammlösung **121** wurde zugetropft und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Lösung wurde jeweils 4.45 mmol Substrat und Standard (1,2-Dibrombenzol) zugegeben. Die Reaktion wurde ab dem Zeitpunkt der Zugabe von 17.8 mmol Wasserstoffperoxids (30 %) bei Raumtemperatur zeitabhängig gaschromatographisch überwacht.

Nr.:	Substrat:	Katalysator (3.6 mol%):	Ausbeute [%]:	Umsatz [%]:
1.	$\sim\sim\sim$	2/121	0	0
2.		3/121	0	0
3.		2/121	58	77
4.		3/121	72	88
5.	~~~~	121	0	0
6.			0	0
7.		130/121	77 (Lit.: 80% ^[10])	
8.		121	0	0

Tabelle 27 Ergebnisse der Katalyseexperimente nach 24 Stunden bei Raumtempera	atur
-------------------------------------------------------------------------------	------

Reaktionsbedingungen: 4.45 mmol Substrat, 17.8 mmol H₂O₂ (30 %), 4.45 mmol 1,2-Dibrombenzol, 3 ml Chloroform; Einträge Nr. 5 - 8 sind Kontrollexperimente.

Unter diesen Bedingungen konnte Cycloocten 128 mit dem Komplex aus Arsafluoren 3 und der Molybdänstammlösung 121 zu 88 % und mit dem Komplex aus Biphenyl-2-yl-arsonsäure 2 und 121 zu 77 % umgesetzt werden. Die Ausbeuten lagen mit 3/121 bei 72 % und mit 2/121 bei 58 %. 1-Octen 12 ließ sich dagegen nicht umsetzen. Das Kontrollexperiment mit Tri-n-dodecyl-arsanoxid konnte erfolgreich mit 77 % Ausbeute durchgeführt werden – der Literaturwert liegt bei 80 %.

2. Versuchsreihe:

Da bei den Versuchen mit Arson- und Arsinsäuren eine Temperaturabhängigkeit der Reaktionen beobachtet wurde, wurde die Epoxidierung von 1-Octen 12 mit den in situ dargestellten Molybdaten bei 60 °C durchgeführt. Dabei wurden 5.00 mol% Katalysator, jeweils 1.00 mmol 1-Octen 12 und 1,2-Dibrombenzol als Standard und 4.00 mmol Wasserstoffperoxid (30 %) eingesetzt

bell	elle 28 Ergebnisse der Katalyseexperimente bei 60 °C.							
	Nr.:	Substrat:	Katalysator (5.00 mol%):	Bec	bbachtung:			
	1.	~~~~	2/121	٦	innerhalb von 4 Stunden			
	2.		3/121	}	Zersetzung des eingesetzten			
	3.		rac- 4/121	J	H_2O_2 .			

Tabelle 28 Ergebnisse der Katalvse wine easter la si co oo

Reaktionsbedingungen: 1.00 mmol Substrat, 4.00 mmol H₂O₂ (30 %), 1.00 mmol 1,2-Dibrombenzol, 3 ml Chloroform, 60 °C.

Während der Reaktion konnte ein Farbwechsel der Lösungen beobachtet werden. Die anfangs zweiphasigen Systeme hatten zunächst eine nahezu farblose organische und eine klare gelbe wäßrige Phase. Innerhalb von vier Stunden bildete sich tiefblaue Feststoffe und beide flüssigen Phasen nahmen eine dunkelgrüne bis dunkelblaue Färbung an. Beim Vorbereiten der gaschromatographischen Proben wurde festgestellt, daß kein Wasserstoffperoxid mehr in den Lösungen vorhanden war. Bei der erneuten Zugabe von 4.00 mmol Wasserstoffperoxid konnte wiederholter Verbrauch an Wasserstoffperoxid festgestellt werden, wobei sich die Lösungen wieder zu gelb entfärbten und der Feststoff sich auflöste. Diese Prozesse der Wasserstoffperoxidzersetzung konnten mehrmals wiederholt werden.

Im nächsten Absatz soll ein mechanistischer Vorschlag zur katalytischen Wasserstoffperoxidzersetzung gegeben werden.



Abbildung 58 Möglicher Mechanismus der Wasserstoffperoxidzersetzung

Anstelle einer Spezies, die die Epoxidierung katalysiert, bildet sich hier eine Verbindung, die die Zersetzung von Wasserstoffperoxid beschleunigt. Es wird davon ausgegangen, daß sich zunächst ein Komplex des Typs I bildet. Die Bildung des zweikernigen Komplextyps I bei Raumtemperatur ist kristallographisch (123) bewiesen.

Aus Komplex I könnte durch Anlagerung des Wasserstoffperoxids der Komplex II entstehen. Die jetzt benachbarten zwei Hydroperoxidgruppen könnten ein Molekül Wasser und ein Molekül Sauerstoff abspalten und Komplex III bilden. Die Schritte A und B sind die Teile einer Disproportionierungsreaktion des Wasserstoffperoxids.

Der beobachtete Farbwechsel legt die Vermutung nahe, daß sich eine Art Molybdänblau bildet. Molybdänblau wird als Polymolybdatgemisch in der Literatur beschrieben, die Bildung erfolgt normalerweise säurekatalysiert. Das Entstehen von Molybdänblau wird durch die Zugabe von Phosphaten und Hitze beschleunigt. ^[117] In diesem Fall sind Arsenate zugegen, die eine ähnliche Wirkung auf die Polymerisation haben sollten.

Über den genauen Mechanismus der hier stattfindenden Polymolybdatbildung kann nur spekuliert werden, sollte allerdings mit der Disproportionierung von Wasserstoffperoxid einhergehen. Aufgrund der Rückbildung der gelben Farbe unter weiterem Wasserstoffperoxidverbrauch kann ein reversibler Mechanismus postuliert werden.

3. Versuchsreihe:

In einer weiteren Versuchsreihe wurde anstelle der Molybdatlösung **121** die entsprechende Wolframatlösung **132** eingesetzt. Es wurden zuerst die Organoarsenverbindungen in 5 ml Chloroform gelöst und mit einem Äquivalent der Wolfram-Stammlösung **132** versetzt. Zu dieser Mischung wurden bei 60 °C jeweils 1.00 mmol 1-Octen **12** und 1,2-Dibrombenzol (Standard) und 4.00 mmol Wasserstoffperoxid (50 %) gegeben. Die Reaktionen wurden zeitabhängig gaschromatographisch überwacht.

Durchführung und Ergebnisse – Katalyseexperimente

le 2	e 29 Ergebnisse der Katalyseexperimente nach 24 Stunden bei 60 °C							
	Nr.:	Substrat:	Katalysator	Ausbeute [%]:	Umsatz [%]:			
			(3.6 mol%):					
	1.	$\sim\sim\sim$	2/132	15	32			
	2.		3/132	5	23			
	3.		rac- 4/132	0	0			
	4.		129/132	0	0			
	5.		130/132	50	50			

Tabelle 29 Ergebnisse der Katalyseexperimente nach 24 Stunder	n bei 60 °C
---------------------------------------------------------------	-------------

Reaktionsbedingungen: 1.00 mmol Substrat, 4.00 mmol H₂O₂ (50 %), 1.00 mmol 1,2-Dibrombenzol, 5 ml Chloroform, 60 °C.

Der Einsatz von Wolframaten unter den Bedingungen, bei denen Molybdate die Wasserstoffperoxidzersetzung katalysieren, erbrachte keine bis eine mäßige Ausbeuten an Epoxid. 1-Octen konnte mit dem Komplex aus Biphenyl-2-yl-arsonsäure 2 und Wolframat 132 innerhalb von 24 Stunden zu 32 % umgesetzt werden. Es konnte eine Ausbeute von 15 % erzielt werden. Das beste Ergebnis lieferte die Verwendung des Arsanoxids 130 als Liganden, hier konnten 50 % Umsatz und 50 % Ausbeute gemessen werden.

5.3.1.2 Epoxidierung im einphasigen System

Da die Katalysen im zweiphasigen System recht unbefriedigende Ausbeuten brachten, wurden Versuch mit Biphenyl-2-yl-arsonsäure 2, Arsafluoren 3 und der Molybdän-Stammlösung 121 in einphasigen Systemen durchgeführt. Durch Aufheben der Phasengrenze sollten Probleme des ungenügenden Phasentransfers beseitigt werden.

5.3.1.2.1 Reaktionen mit tert.-Butylhydroperoxid (TBHP) in Chloroform/Decan

Die Katalysen wurden wie in den vorangegangenen Versuchen durchgeführt, wobei die Wasserstoffperoxidlösung durch organische tert.-Buthylhydroperoxid-Lösung ersetzt wurde.

d	abelle so katalyseergebhisse hach 24 Stunden bei 60 °C.							
	Nr.:	Substrat:	Ausbeute [%]:	Umsatz [%]:				
	1.		2	0	59			
	2.		3	0	67			
	3.		rac- 4	0	69			

Tabelle 30 k	Catalyseergehnisse	nach 24	Stunden	hei 60	•٢
I abelle SU r	lalaiyseeiyebiiisse	3 Haun 24	Sunuen		ι C

Reaktionsbedingungen: 1.00 mmol 1-Octen, 4.00 mmol H_2O_2 (30 %), 1.00 mmol 1,2-Dibrombenzol, 3 ml Chloroform.

5.3.1.2.2 Reaktionen mit tert.-Butylhydroperoxid (TBHP) in Acetonitril/Decan

Die Katalysen wurden wie in den vorangegangenen Versuchen durchgeführt, wobei die Wasserstoffperoxidlösung durch organische *tert.*-Buthylhydroperoxid-Lösung ersetzt wurde.

Nr.:	Substrat:	Katalysator (3.60 mol%):	Beo	bachtung:
1.		2/121	٦	nach 40 Minuten bildete
2.		3/121	}	sich ein unlöslicher, gelber Niederschlag

Reaktionsbedingungen: 1.00 mmol 1-Octen, 4.00 mmol *t*-BuOOH (in Decan), 1.00 mmol 1,2-Dibrombenzol, 3 – 5 ml Acetonitril, Raumtemperatur.

Bei diesen Experimenten fiel nach einer Reaktionszeit von ca. 40 Minuten ein leuchtend gelber Niederschlag aus, der in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Wahrscheinlich handelte es sich hierbei um Molybdäntrioxid/Arsenverbindung-Gemische.

5.3.1.2.3 Reaktionen mit Wasserstoffperoxid in Dioxan/Wasser

Um eine höhere Reaktionstemperatur einstellen zu können, wurde für dis Biphenyl-2yl-arsonsäure **2** und dessen Molybdänkomplex **2/121** Dioxan als Lösungsmittel ausgewählt. Außerdem waren die Katalysatoren in diesem Medium besser löslich als in Chloroform.

Es wurden drei Versuchsbedingungen getestet, bei denen Temperatur und Konzentrationsverhältnisse variiert wurden. Die einzelnen Bedingung sind in den nächsten drei Tabellen angegeben.

abelle 3	abelle 52 Katalyseergebhisse hach 24 Stunden ber 100 °C.					
Nr.:	Substrat:	Katalysator (0.67 mol%): Ausbeut	te [%]:	Umsatz [%]:	
4.	$\sim\sim\sim$	2		0	0	
5.		2/121		0	0	
Reaktion	sbedingungen: 1.00	mmol 1-Octen 4 00 mmol H	1 ₂ O ₂ (30 %) ⁻	1 00 mmol	1 2-Dibrombenzol	

Taballa 22 Katalyaaaraabajaaa naab 24 Stundan baj 100 °C

Reaktionsbedingungen: 1.00 mmol 1-Octen, 4.00 mmol H₂O₂ (30 %), 1.00 mmol 1,2-Diprompenzoi, 5 ml Dioxan.

Nr.:	Substrat:	Katalysator (5.00 mol%):	Ausbeute [%]:	Umsatz [%]:
1.		2	0	0
2.		2/121	0	0

Reaktionsbedingungen: 1.00 mmol Substrat, 4.00 mmol H₂O₂ (30 %), 1.00 mmol 1,2-Dibrombenzol, 5 ml Dioxan.

Tabelle 34	Ergebnisse	der Katalysee	xperimente nach	24 Stu	nden bei 90 °C.
	J				

Nr.	: Substrat:	Katalysator (5.00 mol%):	Ausbeute [%]:	Umsatz [%]:
1.		2	0	0
2.		2/121	0	0

Reaktionsbedingungen: 1.00 mmol Substrat, 4.00 mmol H₂O₂ (30 %), 1.00 mmol 1,2-Dibrombenzol, 5 ml Dioxan.

Weder 1-Octen 12 noch Cycloocten 128 konnten bei 90 bzw. 100 °C epoxidiert werden. Auch die Erhöhung der Katalysator Konzentration erbrachte keinen meßbaren Erfolg.

5.3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Epoxidierungsversuche mit Organoarsenverbindungen

Der Sauerstofftransfer auf 1-Octen 12 durch Arson- bzw. Arsinsäuren ließ sich unter den gewählten Bedingungen mit mäßigem Erfolg durchführen. Die maximale Ausbeute lag bei 24 %. Auch der Einsatz von Arsanoxiden wie 130 brachte keinen meßbaren Olefinumsatz. Dieses Ergebnis kann durch den angenommen Mechanismus erklärt werden. Es wird davon ausgegangen, daß die Arson- bzw. Arsinsäuren durch das Wassertoffperoxid zu den entsprechenden Persäuren oxidiert werden. Diese Persäuren reagieren dann analog zu der Prileschajew-Reaktion. Arsanoxide können zu keinen reaktiven Spezies oxidiert werden und sind daher inaktiv. Die Ergebnisse von S. E. Jacobson et al. können nicht ohne Einschränkung mit den erhaltenen Werten verglichen werden. ^[9] In den veröffentlichten Versuchen wurde unter sehr viel drastischeren Bedingungen gearbeitet. So wurde ein Reaktionssystem bestehend aus einer Mischung von 150 Äquivalenten Olefin, 30 Äquivalenten 90 %iger Wasserstoffperoxidlösung und einem Äquivalent Arsonsäure verwendet. Die Reaktionstemperatur betrug 90 °C. Das beste Ergebnis wurden mit *p*-Toluolarsonsäure als Katalysator und Cyclohexen als Substrat erzielt (nach 2 Stunden, 78 % bezüglich des Wasserstoffperoxidverbrauchs).

Versuche zur metallkatalysierten Epoxidierung

Das in Abbildung 59 auf Seite 111 gezeigte Schema basiert auf dem mechanistischen Vorschlag von *J. Sundermeyer* et al.^[10] Reaktion (1) ist die Perhydrolyse des Molybdänoxids zum Oxobisperoxokomplex **A**. Durch Zugabe des Liganden L wird ein Molekül Wasser aus der Koordinationssphäre verdrängt und der Komplex **B** wird in der organischen Phase löslich. Dissoziation des axialen Wassers hinterläßt eine freie Koordinationsstelle **C**. Komplex **C** stellt eine der reaktiven Spezies dar. Durch Dimerisierung sollte der ebenfalls aktive Komplex **D** entstehen können. Strukturen dieses Dimerentyps sind kristallographisch schon untersucht worden. Allerdings waren die Liganden relativ kleine Arson- bzw. Arsinsäuren. Der Einsatz von [NMe₄][(Me₂AsO₂){MoO(O₂)₂] **49** (Abbildung 52) bei der Epoxidierung von 1-Octen **12** ergab Ausbeuten unter 23 %. ^[71]

Die hier eingesetzten Liganden sind sehr voluminös, so daß die Dimerisierung möglicherweise aus sterisch Gründen verhindert wird. Im Falle der Biphenylarsonsäure **2** bildet sich unter anderem der zweikernige Komplex **G.** Beim Einsatz des Arsafluorens **3** entsteht unter anderem ein zweifach koordinierter einkerniger Komplex der Art **F**. Komplexe des Typs **F** werden von *Sundermeyer* als inaktiv beschrieben. ^[10] Die Komplextypen **F** und **G** konnten kristallographisch als **123** und **125** nachgewiesen werden. Sie konnten durch Komplexierung bei Temperaturen unter Raumtemperatur erhalten werden. Die erhofften 1 : 1 – Komplexe **E** konnten als Feststoffe nicht isoliert werden, was das Vorhandensein eines Komplexes des Typs **E** in Lösung jedoch nicht ausschließt. Ausgehend davon, daß die in der Konzeption der Arbeit dargestellte Annahme richtig ist, kann der Komplex **E** in Lösung allenfalls nur in sehr geringem Maße vorliegen, da nur geringe katalytische Aktivität beobachtet werden konnte. Somit erscheint eine Polarisierung der Peroxofunktion durch ein über Wasserstoffbrückenbindung verbundenes Säureproton mit den gewählten Liganden und damit die Beschleunigung der Reaktion auf diesen Weg unmöglich.

Wird die Reaktiontemperatur in Chloroform auf 60 °C erhöht, so wird ebenfalls das verwendete Olefin nicht umgesetzt. Jedoch setzt ein anderer Redoxprozeß unter Wasserstoffperoxidverbrauch ein. Die Sauerstofftransfer-Reaktion zum Olefin sollte im besten Fall auf dem Weg (8) von Komplex **C** erfolgen. Wird angenommen, daß auch in Lösung die Komplexe **F** bzw. **G** als Intermediate gebildet werden, könnte der weitere Verlauf der Reaktion wie folgt beschrieben werden. Während der Reaktion kann parallel zum Wasserstoffperoxidverbrauch eine farbliche Veränderung der Lösungen beobachten werden. Die im Reaktionssystem vorhandene organische Phase ist anfangs klar und farblos. Die wäßrige Phase ist gelblich gefärbt. Innerhalb von vier Stunden bei 60 °C entstand eine trübe Suspension aus einem blauen Feststoff und einer grünlich-blauen Lösung. Diese Beobachtung könnte von der Bildung von Polymeren hervorgerufen worden sein (Reaktionen 9a und 9b). Diese Polymolybdatbildung verläuft augenscheinlich wasserstoffperoxidkatalysiert. Diese Polymolybdate werden durch einen großen Überschuß an Wasserstoffperoxid wieder in die Monomereinheiten unter Rückbildung des zweiphasigen farblosen/gelben Systems oxidiert (Reaktionen 10a - 10c).



Abbildung 59 Übersicht zu möglichen Reaktionen der Peroxomolybdänkomplexe.

Der Schritt (11) dient bei *J. Sundermeyer* zur Regenerierung des Bisoxokomplexes in seine Oxobisperoxoform **B**. Da hier kaum Olefinoxidation beobachtet wurde, kann bei der Rückoxidation davon ausgegangen werden, daß sie über inaktive Spezies verläuft.

5.3.2 Alkoholoxidation

Viele Katalysatoren der Epoxidierung konnten auch für die Alkoholoxidation verwendet werden. So sind *Mimoun-*artige Komplexe von mehreren Arbeitsgruppen erfolgreich in der katalytischen Alkoholoxidation eingesetzt worden. ^[51, 52, 53, 54] Folgt man dem von *S. E. Jacobson* et al. in 1979 vorgeschlagenen Mechanismus, so müßte der als Katalysator eingesetzte Metallkomplex in der Lage sein, eine Peroxogruppe säurekatalysiert zu eine Hydroperoxidgruppe zu öffnen (Abbildung 60). ^[51] Damit wäre eine freie Koordinationsstelle vorhanden, die der Alkohol einnehmen kann. Der koordinierte Alkohol würde dann durch die Hydroperoxidgruppe oxidiert. Die entstehende Dioxoverbindung würde dann mittels Wasserstoffperoxid regeneriert und der Kreislauf geschlossen. Wie in der Konzeption erklärt, sollte es bei den Komplexen mit Arson- bzw. Arsinsäureliganden zu einer Reaktionsbeschleunigung kommen, da die Säureprotonen direkt in Nachbarschaft zu den Peroxogruppen vorhanden sind.



□ = freie Koordinationsstelle **Abbildung 60** Mechanismus nach *S. E. Jacobson*.

In Anlehnung an Experimente von *A. Berkessel* et al. und *R. Noyori* et al. wurde versucht, 2-Pentanol *rac*-**14** mittels Wasserstoffperoxid mit den Organoarsenverbindungen **2**, **3** und *rac*-**4** und den *in situ* generierten Molybdänkomplexen katalytisch zu 2-Pentanon **133** zu oxidieren. ^[118, 54]



Gleichung 82 Testreaktion zur Alkoholoxidation.

1. Versuchreihe:

In 5.00 ml Chloroform wurden 36.0 µmol der Organoarsenverbingung gelöst und im Falle der metallkatalysierten Reaktion ein Äquivalent **121** zugetropft. Zu dieser Mischung wurde jeweils 1.00 mmol 2-Pentanol *rac*-**14** und *n*-Nonan (Standard) gegeben. Zu Reaktionsbeginn wurden 4.00 mmol Wasserstoffperoxid (30 %) hinzugefügt und der Reaktionsverlauf bei Raumtemperatur sowie bei 0 °C gaschromatographisch verfolgt.

υ	elle 55	Elgebhisse dei	Nalaryseexperimente nach 24 St		
	Nr.:	Substrat:	Katalysator (3.6 mol%)	Ausbeute [%]:	Umsatz [%]:
			Organoarsenverbindung mit und ohne 121 :		
	1.	ÕН	2	0	0
	2.	\rightarrow	3	0	0
	3.		rac- 4	0	0
	4.		129	0	0
	5.		130	0	0

 Tabelle 35 Ergebnisse der Katalyseexperimente nach 24 Stunden.

Reaktionsbedingungen: 1.00 mmol Substrat, 4.00 mmol H₂O₂ (30 %), 1.00 mmol *n*-Nonan, 5 ml Chloroform, 0 °C oder 20 °C.

2. Versuchsreihe:

In dieser Versuchsreihe wurde die Katalysatorkonzentration auf 20.0 mol% erhöht und als Reaktionsmedium Toluol verwendet. Die Versuchsdurchführung war analog zu der der ersten Versuchsreihe. Die Reaktionstemperatur betrug 90 °C.

Nr.:	Substrat:	Katalysator (20.0 mol%)	Ausbeute [%]:	Umsatz [%]:		
		Ligand mit und ohne 121:				
1.	ÓН	2	0	0		
2.	\rightarrow	3	0	0		
3.		rac- 4	0	0		
4.		129	0	0		
5.		130	0	0		

	Tabelle 36 Ergebnisse der Kat	alyseexperimente nach 24	4 Stunden bei 90 °C.
--	-------------------------------	--------------------------	----------------------

Reaktionsbedingungen: 0.20 mmol Substrat, 0.22 mmol H_2O_2 (30 %), 0.20 mmol *n*-Nonan, 3 ml Toluol.

Diskussion der Katalyseergebnisse

Bei den gewählten Bedingungen konnte in keinem Fall das eingesetzte Substrat oxidiert werden. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die hier verwendeten Arsenverbindungen nicht in der Lage sind, mit Wasserstoffperoxid 2-Pentanol *rac*-14 zu 2-Pentanon 133 umzusetzen. Die *in situ* erzeugten Oxodiperoxokomplexe sind weder bei 0 ° bzw. 20 °C in Chloroform noch bei 90 °C in Toluol geeignete Katalysatoren für die Alkoholoxidation von 2-Pentanol *rac*-14 zu 2-Pentanon 133.

Wird auf den von *Jacobson* postulierten Mechanismus aufgebaut (s. Abbildung 60), so kann angenommen werden, daß bei den in dieser Arbeit eingesetzten Organoarsenliganden entweder der Schritt der Peroxidöffnung oder der Alkoholkoordination gehemmt ist. Eine erfolgreiche Oxidation wird damit ummöglich.

6 Ausblick

6.1 Vorschläge zur Synthese

Um das gewünschte Binaphtylderivat zu erhalten, gäbe es noch die Möglichkeit die Synthese nach *A. A. Watson* und *D. Sartain* weiterzuführen. ^[119] Sie stellten in drei Stufen das Arsen(III)derivat *rac*-**134** dar. Die bromierte Form des dreiwertigen Arsins *rac*-**134** müßte in einem Oxidationsschritt zur Arsinsäure *rac*-**135** umgesetzt werden.



Gleichung 83 Synthese nach *A. A. Watson* et al. die zu den atropisomeren Binaphthylarsafluorenen führt.^[119]

Um enantiomerenreine Verbindungen zu erhalten, stehen neben der säulenchromatographischen Trennung per HPLC noch weitere Möglichkeiten offen.

So könnten die Arson- oder Arsinsäuren mit Weinsäure umgesetzt und die dann diastereomeren Arson- oder Arsinsäureester fraktioniert kristallisiert werden. Die genauen Bedingungen müßten noch ausgearbeitet werden. Anhaltspunkte geben die Arbeiten von *B. Englund* und *R. P. van Oosten* et al. Sie haben Arsonessigsäure (Gleichung 84) bzw. 3-Arsonocrotonsäure (Gleichung 85) mit Weinsäure zur Reaktion gebracht. ^[120, 121] Die entstandenen Verbindungen sind alle kristallin und gut charakterisierbar.



Gleichung 84 Darstellung von 2-Carboxymethyl-2-oxo- $2\lambda^5$ -[1,3,2]dioxarsolan-4,5-dicarbonsäure nach *B. Eglund.*



Gleichung 85 Darstellung von von 2-(2-Carboxy-1-methyl-vinyl)-2-oxo- $2\lambda^5$ -[1,3,2]dioxarsolan-4,5-dicarbonsäure nach *R. P. van Oosten.*

6.2 Vorschläge zur Katalyse

Da die Epoxidierungen und Alkoholoxidationen unter den gewählten Bedingungen, nur unzufriedenstellend verliefen, sollte der Fokus auf andere Reaktionen oder Reaktionsbedingungen gerichtet werden.

Als erfolgreich haben sich der Einsatz der Arsenverbindungen bei der katalytischen *Baeyer-Villiger*-Reaktion gezeigt. ^[122]

Bei der Epoxidierung von Cycloocten **128** in fluorierten Lösungsmittel konnte die Gruppe um *R. A. Sheldon* et al. 1999 mit fünfwertigen Arsenverbindungen Ausbeuten von bis zu 95 % erzielen. ^[123] Sie verwendeten Arsanoxide in Trifluorethanol als Katalysatoren und 60 %iges Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Einige der Ergebnisse sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

Fabelle 37 Epoxidierung von Cycloocten 128 in Trifluorethanol.					
	Katalysator (5.00 mol%):	Ausbeute an Epoxid [%] (nach 1 h; GC):			
	Ph ₃ AsO	93			
	(4-MeO-3,5-Me ₂ C ₆ H ₃) ₃ AsO	95			

5.00 mmol **128** wurden mit 0.25 mmol Katalysator und 10.0 mmol H_2O_2 (60 %) unter Schutzgas zum Rückfluß erhitzt.

Neben den Arsanoxiden wurde auch Phenylarsonsäure **129** als Katalysator bei der Epoxidierung von Cyclohexen verwendet. Beim Einsatz von 2.00 mol% **129** und zwei Äquivalenten Wasserstoffperoxids konnte innerhalb von 10 Minuten 48 % Epoxid dargestellt werden. Die hohe katalytische Aktivität ist allerdings mit einer geringen Selektivität gepaart, so daß die Ausbeute innerhalb einer Stunde auf 6 % sank und die Bildung des Cyclohexandiols (60 % bezogen auf das Olefin) detektiert werden konnte.

Der Einsatz der in dieser Arbeit dargestellten Organoarsenverbindungen sollte unter ähnlichen Bedingungen eine katalytische Wirkung haben. Vorteilhaft wäre hierbei die Möglichkeit die Katalysatoren chiral zu gestalten. Dieses würde einen asymmetrischen Verlauf der Reaktionen ermöglichen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schmelzpunkte (Smp.):

Alle Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli der Firma *Büchi* bestimmt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

Dünnschichtchromatographie (DC):

Es wurden Fertigfolien POLYGRAM Sil G/UV mit einer Schichtdicke von 0.25 mm Kieselgel und Fluoreszensindikator der Firma *Macherey-Nagel* verwendet.

Die Detektion erfolgte mittels UV (λ = 254 nm) und/oder Iod. Lösemittelgemische sind in Volumenanteilen angegeben.

Säulenchromatographie:

Verwendet wurde folgendes Kieselgel der Firma *Macherey-Nagel*: MN-Kieselgel 60, 0.040-0.063 mm / 230-400 mesh ASTM. Die Lösemittelgemische sind in Volumenanteilen angegeben.

Kernresonanzspektroskopie (NMR):

Die Kernresonanzspektren wurden an einem AC 300 der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen (δ) sind relativ zu TMS als internem Standard und alle Kopplungen in Hz angegeben. Für die Feinstruktur der Signale gilt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett. Die ¹³C-Kernresonanzspektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalmultiplizität der ¹³C-Spektren wurde mittels DEPT-Experiment ermittelt; s = quartäres C, d = tertiäres C, t = sekundäres C, q = primäres C. Alle Spektren wurden nach erster Ordnung interpretiert, die Zuordnung der ¹H- und der ¹³C-Signale erfolgte mittels Literatur. ^[99]

FT-Infrarotspektren (FT-IR):

Für die Messungen der Infrarot-Spektren wurde ein FT-IR 1600 der Firma *Perkin-Elmer* verwendet. Die Positionen der Banden wurden in Wellenzahlen [cm⁻¹] 118

angegeben, die Intensitäten der Banden wurden mit s = sehr intensiv, m = mittelmäßig intensiv, w = wenig intensiv, br = breit bezeichnet. Für die Art der Bande gilt: v = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingung (oop = out of plane). Die Signalzuordnung erfolgte mittels Literatur.^[99]

Elemementaranalysen (EA):

Die Proben wurden, soweit nicht anders beschrieben, nach Destillation oder Umkristallisieren und Trocknung im Hochvakuum (<10⁻³ mbar) zur Analyse gegeben und mittels einem Vario EL der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* auf den Masseprozentgehalt der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff untersucht.

Gaschromatographie (GC):

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurde ein HP 5890 Series II Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor der Firma *Hewlett-Packard*, sowie die Software HP-ChemStation: Rev. Version A.05.01 von *Hewlett-Packard* verwendet.

Als Säule wurde benutzt:

"HP1": Crosslinked Methyl Silicone Gum Kapillarsäule, 25 m, 0.2 µm, 0.33 µm Schichtdicke, Säulenvordruck 95 kPa.

Als Trägergas diente Helium. Temperaturprogramme und Details der Meßungen wurden jeweils angegeben.

Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Die Chromatogramme und Spektren wurden mit einem Hewlett-Packard HP 6890 Series Gaschromatographen mit HP 5973 Mass Selective Detektor aufgenommen. Als Trägergas wurde Helium 4.8 verwendet.

Säulenmaterial HP-1: Crosslinked Methyl Silicone Gum Kapillarsäule, 25 m, 0.2 μm, 0.33 μm Schichtdicke.

Soweit nicht anders beschrieben wurde folgendes Standardprogramm bei den Messungen verwendet.

Injektortemperatur:

Temperaturprogramm: 100 °C für 5 Minuten; 20 °C/Minute auf 200 °C für 15 Minuten; 20 °C/Minute auf 280 °C für 10 Minuten (ausheizen) Detektortemperatur:

Massenspektrometrie (MS)

Gerät: Finnigan MAT HSQ 30 Verfahren: Elektronenstoßionisation (EI) Meßbedingungen: Direct Inlet, Ionisierungsenergie 70 eV

Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS)

Gerät: Finnigan MAT 900 ST, Bremen.

Verfahren: Peak matching, Elektrospray Ionisation (ESI) mit Polypropylenglycol 425 als Standard.

Meßbedingungen: 50 nmol/ml Probe in Methanol, Wasser, Essigsäure 50:50:0.1%, 2 µl Injektionsvolumen ohne sheathgas, 10 µl Injektionsvolumen mit sheathgas (Synthetische Luft), Sprayspannung 3.6 kV, Kapillartemperatur 230 °C.

Analytische Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC):

Es wurde ein HPLC-System bestehend aus einer *Merck* Lichrograph L-6200A Gradienentenpumpe und einem *Merck* L-4500 Diodenarray Detektor verwendet. Die Anlage wurde mit der Software D-6500 DAD System-Manager Rev. Version 02 gesteuert.

Als Säule wurde verwendet: "LiChrospher[®] Si-60" von *Merck* (Kieselgel), 250 mm x 4.0 mm, Partikelgröße: 5 μm.

Eluent und Flußrate sind jeweils nach Angabe des verwendeten Säulentyps angeführt. Die Lösemittelgemische sind in Volumenanteilen angegeben.

Präparative Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (präp. HPLC):

Es wurde eine NovaPrep 5000 mit zwei Pumpen ST140, Fluidics Part, 5 ml Probenschleife mit dem Controller GP-900 (*Merck-Sep Tech*) mit einem UV-Detektor L-4000 mit präparativer Durchflußzelle (0.3 mm) (*Merck-Hitachi*) verwendet. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte rechnergesteuert mittels der Software "TurboPrep" der Firma SepTech.

Als Säule wurde eine "LiChrosorb[®] Si-60", $12 \mu m$, $250 \times 50 mm$, von *Merck* (Kieselgel) verwendet.

Röntgenstrukturanalyse (XRAY):

Die Röntgenstruktur-Daten wurden mit einem *Nonius* KappaCCD-Vierkreisdiffraktometer mit dem Steuerprogramm Denzo der Firma *Nonius* gemessen. Die Strukturberechnungen wurden mit dem Programm ShelXS86 durchgeführt, verfeinert wurden sie mit dem Programm ShelXL93.

Inertgasatmosphäre:

Für Reaktionsführungen unter Inertgasatmosphäre wurde Argon der Firma *Linde*, getrocknet mit Blaugel und Phosphorpentoxid sowie desoxygeniert mit BTS-Katalysator der Firma *BASF* verwendet.

Lösemittel:

Alle verwendeten Lösemittel wurden destilliert. Wasserfreie Lösemittel wurden unter Inertgasatmosphäre wie folgt erhalten: Diethylether, Benzol und Toluol wurde über Natrium mit Zusatz von Benzophenon; Tetrahydrofuran und1,2-Dimethoxyethan über Lithiumaluminiumhydrid mit Triphenylmethan; Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril und Essigester über Phosphorpentoxid, Methanol über Magnesiumspänen und Ethanol über Natrium unter Rückfluß erhitzt und destilliert. Dimethylformamid wurde über Calciumhydrid unter vermindertem Druck (20 mbar) zwei Tage unter Rückfluß erhitzt und anschließend bei 20 mbar abdestilliert, wobei 20 Volumenprozent als Vorfraktion verworfen wurden. Pentan, Hexan und Triethylamin wurde über Calciumhydrid getrocknet und anschließend destilliert. *Tert.*-Butanol wurde über Calciumoxid getrocknet und dann destilliert.

7.2 Darstellung von 5-Oxo-5*H*-5 λ ⁵-benzo[b]arsindol-5-ol **3**.

7.2.1 Versuche zur Darstellung von Biphenylyl-2-arsonsäure 2 mittels der Scheller-Variante



In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 3.00 g (17.7 mmol, 1.00 eq.) 2-Aminobiphenyl 1 in 80.0 ml absolutem Ethanol gelöst und mittels Eis/Kochsalzmischung auf unter 5 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 1.40 ml konzentrierte Schwefelsäure gegeben und unter Temperaturkontrolle mit einer gesättigten Lösung von 1.24 g (17.9 mmol, 1.01 eq.) Natriumnitrit in Wasser diazotiert. Diese tieforange Lösung wurde 2 Stunden im Kältebad nachgerührt. 2.60 ml (30.9 mmol, 1.75 eq.) Arsentrichlorid wurden in 20.0 ml absolutem Ethanol gelöst und zu der diazotierten Verbindung gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die nun braune Lösung eine Stunde bei 5 °C gerührt. Eine Spatelspitze Kupfer(I)bromid wurden zugegeben und die Lösung für 30 Minuten auf 70 °C erhitzt. Mittels einer Wasserdampfdestillation wurden die nahezu farblosen Nebenprodukte der Sandmeyerreaktion abdestilliert. GC-MS-Untersuchungen ergaben, daß es sich hierbei um Hydroxybiphenyl und 2-Brombiphenyl handeln mußte. Anders als bei Oneto et al. [94] blieb kein Feststoff, sondern eine dunkele ölige Substanz zurück, daher wurde diese mit Hexan extrahiert und die organische Phase eingeengt. Der immer noch ölige Rückstand wurde in Natronlauge gelöst und mit Aktivkohle für 20 Minuten erhitzt. Nach heißer Filtration wurde die Lösung in der Hitze mit Salzsäure angesäuert. Die immer noch orange Lösung wurde mittels Destillation etwas eingeengt und stehen gelassen.

III-45 Es wurde nur öliges orangefarbenes uneinheitliches Produkt erhalten.III-46 Nach zwei Wochen fielen minimale Mengen einer farblosen Substanz aus.

Ausbeute:	III-45 Null
	III-46 nicht bestimmbar
Bemerkung:	R. C. Cookson, F. G. Mann, <i>J. Chem. Soc.</i> 1949 , 2895 - 2898.
	S. 2897: "An attempted preparation of the acid by Scheller's
	method (Oneto et al.) was <u>un</u> successful."

7.2.2 Darstellung von Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** aus 2-Aminobiphenyl **1** mittels der *Bart*-Reaktion



In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 3.00 g (17.7 mmol, 1.00 eq.) 2-Aminobiphenyl **1** in 25.0 ml Wasser und 4.43 ml konzentrierter Salzsäure unter starkem Rühren mittels Eis/Kochsalzmischung auf unter 5 °C gekühlt. Diese Suspension wurde unter Temperaturkontrolle (T < 5 °C) mit einer Lösung von 1.35 g (19.5 mmol, 1.10 eq.) Natriumnitrit in 2.50 ml Wasser diazotiert. Die entstandene braune Lösung wurde 20 Minuten im Kältebad nachgerührt und dann kalt filtriert. In einem zweiten 100 ml Dreihalskolben wurde eine Mischung aus 4.60 g (35.4 mmol, 2.00 eq.) Natriummetaarsenit, 2.90 g (27.2 mmol, 1.50 eq.) Natriumcarbonat und 83.0 mg (0.33 mmol, 0.02 eq.) Kupfersulfat-Pentahydrat in 23.0 ml Wasser vorgelegt und auf 80 °C im Ölbad gewärmt. Mittels eines Teflonschlauchs, der an jedem Ende mit einem Septum versehen war, wurde die "Diazolösung" mit Hilfe von Druckluft in den zweiten Kolben überführt. Dabei schäumte die Reaktionslösung und ein schwarzes Öl schied sich ab. Es wurde noch eine Stunde bei 80 °C nachgerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde filtriert, wobei eine klare blaue Lösung erhalten wurde. Diese wurde mit Salzsäure auf pH 1 gebracht, wobei unter Schaumbildung farblose Flocken ausfielen. Nachdem sich der Schaum gesetzt hatte, wurde ein weiteres Mal filtriert und der nun erhaltene Feststoff wurde aus 50%iger Essigsäure in der Hitze umkristallisiert. Es wurden 1.50 g (30 %) eines beigen Feststoffes erhalten. UV-VIS-Spektroskopie ergaben zur Literatur identische Extinktionscoeffizienten.

Einige dieser Kristalle konnten der Röntgenstrukturanalyse unterworfen werden.

Ausbeute: 1.50 g (30%)

 $C_{12}H_{11}O_3As$

Schmelzpunkt:

205 °C (Eisessig/Wasser) (Lit.: 206 °C) [125]

Molmasse:

278.129 g/mol

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	51.82	51.56
H:	3.99	4.17



¹**H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d₆) δ = 7.31 - 7.46 (m; 4H, arom. H); 7.46 - 7.55 (m; 3H, arom. H), 7.61 - 7.66 (m, 1H, arom. H), 7.94 (d, ³J = 6.75 Hz; 1H, arom. H).

Die Protonen der Arsonsäure waren nicht erkennbar.

¹³C-NMR: (75 MHz, DMSO-d₆) δ = 128.45 (s; C-2 oder C-2'); 128.67 (d; C-2 oder C-2'); 128.80 (d; C-4'); 130.02 (d; C-5); 132.58 (d; C-3); 132.65 (d; C-3'); 133.51 (d; C-4); 133.53 (s; C-1'); 140.77 (d; C-6); 145.63 (s; C-1).

IR:	(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm ⁻¹] = 2852 [br., m; v(OH)]; 2322 [br., m;
	v(Aryl-CH)]; 1467 [m; (As-Aryl)]; 1249 [w; (As=O)]; 1167 [w;
	v(As=O)]; 1079 [w]; 1008 [w]; 906 [s]; 781 [s]; 755 [s]; 703 [s];
	460 [w].
UV-VIS:	c = 0.14 mmol/l in Ethanol
	$λ_{max}$ = 276 nm, ε = 2.859 (Lit.: $λ_{max}$ = 276 nm, ε = 2.890) ^[127]
	λ_{max} = 239 nm, ϵ = 8.835 (Lit.: λ_{max} = 239 nm, ϵ = 8.510)

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus 50 %iger Essigsäure erhalten.

Summenformel	$C_{12}H_{11}O_3As$	i		Molekulargewicht [g/mol]	278	.13
Kristallgröße [mm]	0.15 x 0.15	x 0.10)	Kristallform	beig	ge Nadeln
Kristallisation	S. O.		I	Kristallklasse	orth	orhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁			Z	4	
Gitterkonstanten	a = 6.011 (1)		V [Å ³]	114	4.7 (2)
[Å]	b = 9.247 (1)		D _{calc} [Mg / m ³]	1.6 [°]	14
	c = 20.595 ((1)				
Meßdaten:						
Meßtemperatur [K]		293 (2)	Meßdaten von/bis Θ	2.4	41 – 27.51°
Absorptionskorrektur		keine	•	gemessene Reflexe	44	49
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]		2.957	7	unabhängige Reflexe	26	26
				beobachtete Reflexe	22	77 [l>2σ(l)]
Lösung und Verfein	erung					
Lösungsverfahren	direkte Meth	ode	Ve	rfeinerung (F ²)		full matrix
S	1.020		An	zahl Variable		190
R(F)	0.0292		ma	x. neg. Restelektronen-	-	-0.391
	0.0551		dic	hte [eA ⁻³]		
<i>w</i> R(F ²)	-		ma	x. Restelektronendichte	9	0.297
			[eA	\ ⁻³]		

7.2.3 Darstellung von 5-Oxo-5H-5 λ^5 -benzo[b]arsindol-5-ol **3** (Arsafluoren) aus Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** mit konzentrierter Schwefelsäure



1.00 g (3.60 mmol, 1.00 eq.) Biphenyl-2-yl-arsonsäure **2** wurden in 7.50 ml konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde lang auf 50 – 60 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Mischung wurde auf 50.0 ml Eiswasser gegeben, wobei spontan ein milchiger Niederschlag ausfiel. Nach 30 Minuten wurde der Feststoff abfiltriert und aus 40.0 ml 50%iger Essigsäure in der Hitze umkristallisiert. Es wurden 600 mg (64 %) eines kristallinen Feststoffes erhalten. Diese gelbstichigen Kristalle konnten einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen werden.

Ausbeute:	600 mg (64 %)				
Schmelzpunkt:	> 300 °C (Eisessig/Wasser) (Lit.: > 300 °C) ^[77]				
Molmasse:	C ₁₂ H ₉ O ₂ As 260.124 g/mol				
Elementaranalyse:		Berechnet:	Gefunden:		
	C:	55.41	55.46		
	H:	3.49	3.33		



¹ H-NMR:	(300 MHz, DMSO-d ₆) δ = 7.51 (ddd; ³ J _{2H-1H} = ³ J _{2H-3H} = 7.40 Hz,
	${}^{4}J_{2H-4H}$ = 0.87 Hz; 2H, 2-H); 7.66 (ddd; ${}^{3}J_{3H-4H}$ = ${}^{3}J_{3H-2H}$ =
	7.61 Hz, ${}^{4}J_{3H-1H}$ = 1.44 Hz; 2H, 3-H); 7.77 (dd; ${}^{3}J_{1H-2H}$ =
	7.37 Hz, ${}^{4}J_{1H-3H}$ = 1.57 Hz; 2H, 1-H); 8.10 (d; ${}^{3}J_{4H-3H}$ = 7.80 Hz;
	2H, 4-H).
	Das Arsinsäure-Proton war nicht erkennbar.
¹³ C-NMR:	(75 MHz, DMSO-d ₆) δ = 123.65 (d; C-4); 130.14 (d; C-1);
	130.85 (s; C-b); 131.26 (d; C-3); 134.62 (d; C-2); 138.87 (s; C-
	a).
IR:	(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm ⁻¹] = 3062 [w]; 2201 [br., w; OH]; 1594
	[m]; 1472 [m; As-Aryl]; 1442 [m; (As=O)]; 1287 [m; v(As=O)];
	1124 [w]; 1054 [w]; 890 [m]; 867 [s]; 839 [m]; 770 [s]; 751 [s];
	710 [m].

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Eisessig erhalten.

C ₁₂ H ₉ O ₂ As Mo	olekulargewicht [g/mol]	260.12
0.20 x 0.20 x 0.15	Kristallform	farblose Nadeln
S. O.	Kristallklasse	monoklin
Сс	Z	4
a = 16.054 (1)	V [Å ³]	1000.1 (2)
b = 7.975 (1)	D _{calc} [Mg / m ³]	1.728
c = 8.374 (1)		
$\beta = 111.12^{\circ}$ (1)		
	$\begin{array}{ll} C_{12}H_9O_2As & Mc\\ 0.20 \ x \ 0.20 \ x \ 0.20 \ x \ 0.15\\ s. \ o.\\ Cc\\ a = 16.054\ (1)\\ b = 7.975\ (1)\\ c = 8.374\ (1)\\ \beta = 111.12^\circ\ (1) \end{array}$	$\begin{array}{ll} C_{12}H_9O_2As & \mbox{Molekulargewicht [g/mol]} \\ 0.20 \times 0.20 \times 0.15 & \mbox{Kristallform} \\ s. o. & \mbox{Kristallklasse} \\ Cc & \mbox{Z} \\ a = 16.054 \ (1) & \mbox{V [Å^3]} \\ b = 7.975 \ (1) & \mbox{D}_{calc} \ [\mbox{Mole} \ / \mbox{m}^3] \\ c = 8.374 \ (1) \\ \beta = 111.12^{\circ} \ (1) \end{array}$

Meßdaten:

Meßtemperatur [K]	273 (2)	Meßdaten von/bis Θ	2.72 – 30.47°
Absorptionskorrektur	keine	gemessene Reflexe	5116
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.371	unabhängige Reflexe	2727
		beobachtete Reflexe	2494 [l>2σ(l)]

Lösung und \	/erfeinerung
--------------	--------------

Lösungsverfahren	direkte Methode	Verfeinerung (F ²)	full matrix
S	0.445	Anzahl Variable	173
R(F)	0.0380	max. neg. Restelektronen-	-0.529
	0.0949	dichte [eA ⁻³]	

<i>w</i> R(F ²)	-	max. Restelektronendichte	3.032
		[eA ⁻³]	

7.3 Darstellung der Peroxomolybdän(VI)-Komplexe

7.3.1 Darstellung der Katalysator-Stammlösung 1

	Lit.: [126]	[III-May-64]
MoO ₃	0	
122	H ₂ O 121	
122	$\begin{array}{c} H_2O_2 \\ \hline \\ 40 \ ^\circ\text{C}, \ 7 \ \text{h} \end{array}$	121

6.00 g (41.7 mmol, 1.00 eq.) Molybdäntrioxid **122** wurden in 21.6 ml (190 mmol, 4.58 eq.) 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung unter Rühren suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 7 Stunden auf 40 °C erwärmt. Aus der hellgrünen Suspension wurde eine hellgelbe Lösung, die bei 2 °C aufbewahrt wurde. Die Lösung aus **121** in Wasser hatte eine Konzentration von 1.39 mmol/ml.

7.3.2 Darstellung des zweikernigen Arsonsäure Komplexes

[III-May-65]



144 µl (200 µmol, 1.00 eq.) der Katalysator-Stammlösung 1 **121** wurden auf 10 °C gekühlt und mit einer Lösung von 55.6 mg (200 µmol, 1.00 eq.) Biphenyl-2-ylarsonsäure **2** in 1.00 ml Methanol versetzt. Die Mischung wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt und für 10 Tage im Kühlschrank gelagert. Es wurde einen gelber amorpher Feststoff erhalten, der nach Filtration in 50 %iger Essigsäure aufgelöst und einige Tage zur Kristallisation im Kühlschrank aufbewahrt wurde. Es wurden gelbe Kristalle erhalten, die röntgenographisch untersucht werden konnte. Diese Kristalle zersetzten sich bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen.

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Essigsäure erhalten.

Summen-	$C_{76}H_{72}O_{37}As_6Mc$	D 4	Molekulargewicht	2410.62
formel	(2x 123 , 2HOAc,	1/2H2O) [g/mol]	
Kristallgröße [m	im] 0.20 x 0.20	x 0.15	Kristallform	gelbe Würfel
Kristallisation	S. 0.		Kristallklasse	triklin
Raumgruppe	PĪ		Z	2 (4)
Gitterkonstante	n a = 13.711	(1)	V [Å ³]	4253.6 (5)
[Å]	b = 15.493	(1)	D _{calc} [Mg / m ³]	1.882
	c = 21.282	(1)		
	$\alpha = 96.57^{\circ}$	(1)		
	β = 97.81°	(1)		
	γ = 105.76°	[°] (1)		
Meßdaten:				
Meßtemperatur	[K]	293 (2	2) Meßdaten von/bis Θ	1.56 – 30.84
Absorptionskori	rektur	keine	gemessene Reflexe	47513
Absorptionskoe	ffizient µ [mm ⁻¹]	2.983	unabhängige Reflexe	24733
			beobachtete Reflexe	19223 [l>2σ(l)]
Lösung und Ve	rfeinerung			
Lösungsverfahr	en direkte Meth	node '	Verfeinerung (F ²)	full matrix
S	0.963		Anzahl Variable	1159
R(F)	0.0337	I	max. neg. Restelektronen-	-0.882
	0.0754	(dichte [eA ⁻³]	
7.3.3 Darstellung des einkernigen Arsinsäure Komplexes

[III-May-66] (III-May-66] (III-May-66) (III

144 µl (200 µmol, 1.00 eq.) der Katalysator-Stammlösung 1 **121** wurden auf 10 °C gekühlt und mit einer Lösung von 52.0 mg (200 µmol, 1.00 eq.) 5-Oxo-5*H*-5 λ^{5} - benzo[b]arsindol-5-ol **3** (Arsafluoren) in 1.30 ml Methanol versetzt. Die Mischung wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt und zur Kristallisation für 6 Tage bei 4 °C aufbewahrt. Die erhaltenen Kristalle konnten röntgenographisch untersucht werden. Sie waren in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzten sich bei Raumtemperatur innerhalb von einigen Tagen zu einem grau-grünen Pulver undefinierter Zusammensetzung.

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Methanol/Wasser erhalten.

Summenformel	$C_{24}H_{18}O_9As_2Mo$	Molekulargewicht [g/mol]	696.16
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.15	Kristallform	gelbe Würfel
Kristallisation	S. O.	Kristallklasse	monoklin

Raumgruppe Gitterkonstanten	P2 ₁ /n a = 8.693 (1	1)		Z V [Å ³]	4 20	652.7 (4)
[Å]	b = 147.829)) (1)		D _{calc} [Mg / m ³]	1.	743
	c = 17.127	(1)				
	eta = 92.11 $^\circ$ ((1)				
Meßdaten:						
Meßtemperatur [K]		293	(2)	Meßdaten von/bis Θ	1.6	5 – 60.52
Absorptionskorrektur		keine	Э	gemessene Reflexe	148	309
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]		3.019	9	unabhängige Reflexe	707	77
				beobachtete Reflexe	662	23 [l>2σ(l)]
Lösung und Verfein	erung					
Lösungsverfahren	direkte Meth	ode	Ve	rfeinerung (F ²)		full matrix
S	1.053		An	zahl Variable		426
R(F)	0.0274		ma	x. neg. Restelektronen-		-0.622
	0.0680		dic	hte [eA ⁻³]		
wR(F ²)	-		ma	x. Restelektronendichte		0691
			[eA	\ ⁻³]		

- 7.4 Darstellung der Peroxowolfram(VI)-Komplexe
- 7.4.1 Darstellung der Katalysator-Stammlösung 2

138	$H_2O_2 \longrightarrow$	132
138	132	2
	H ₂ O	H ₂ O
WO₃ H₂O	0, 0, 	
	Lit.: [126]	[IV-May-81]

In 24.0 g (212 mmol, 6.63 eq.) 30 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung wurden unter kräftigem Rühren 8.00 g (32.0 mmol, 1.00 eq.) WO₃•H₂O suspendiert und 6 Stunden auf 40 °C erhitzt. Aus der gelben Suspension bildete sich eine milchige Lösung.

40 °C, 7 h

Nach Filtration wurde eine klare farblose Lösung erhalten, die bei 2 °C aufbewahrt wurde. Die Lösung aus **132** in Wasser hatte eine Konzentration von 1.01 mmol/ml.

7.5 Aufbau der Alkoxybiphenylderivate durch direkte Lithiierung der 2,2'-Dialkyloxybiphenyle 64 und 65

7.5.1 Darstellung von 2,2'-Dimethoxybiphenyl **64** mittels der *Ullmann*-Kupplung von *o*-lodanisol **70**

[II-May-82]



	Kupferpulver	
70	\longrightarrow	64
	180 °C, 4 h	

5.00 g (21.4 mmol, 1.00 eq.) *o*-lodanisol **70** wurden mit 13.6 g (214 mmol, 10.0 eq.) Kupferpulver vermischt und im Ultraschallbad für 3 Minuten homogenisiert. Die Mischung wurde anschließend 4 Stunden auf 180 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die zähe Masse mit 50.0 ml Methylenchlorid aufgenommen und 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde filtriert und eingeengt, wobei ein Feststoff ausfiel, an dem ein farbloses Öl haftete. Diese Mischung wurde in 200 ml Methanol aufgenommen, erneut zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Beim Einengen der Lösung fielen 1.40 g (61 %) eines farblosen Feststoffes aus. Dieser konnte mittels Kugelrohrdestillation gereinigt werden (300 °C bei Normaldruck).

Ausbeute:	1.40 g (61 %)	
Schmelzpunkt:	154 °C (Lit.: 154 – 156 °C) [[]	89]
R _f -Wert:	0.57 (Methylenchlorid : Hexan =	5 : 1; Kieselgel)
Molmasse:	$C_{14}H_{14}O_2$	214.264 g/mol



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.76 (s; 6H, 2xOCH₃); 6.95 (d; ³J_{3H4H} = 8.57 Hz, 2H, 3-H); 7.00 (ddd; ³J_{5H6H} = 7.41 Hz, ³J_{5H4H} = 7.47 Hz, ⁴J_{5H3H} = 1.11 Hz, 2H, 5-H); 7.23 (dd; ³J_{6H5H} = 7.47 Hz, ⁴J_{6H4H} = 1.54 Hz, 2H, 6-H); 7.32 (ddd; ³J_{4H3H} = 8.78 Hz, ³J_{4H5H} = 6.91 Hz, ⁴J_{4H6H} = 1.84 Hz; 2H, 4-H).

- ¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 55.61 (q; O<u>C</u>H₃); 111.01 (d; C-3); 120.27 (d; C-5); 127.74 (s; C-1); 128.54 (d; C-4); 131.40 (d; C-6); 156.96 (s; C-2).
- IR: (KBr-Preßling): \tilde{v} [cm⁻¹] = 3027 [w; v(ArylC-H)]; 2964, 2837 [beide w; v(CH₃), v(O-CH₃)]; 1592 [m; v(ArylC-H)]; 1506 [s; v(ArylC-H)]; 1483 [s; δ (CH₃)]; 1430 [s]; 1359 [s; δ _{sym}(CH₃)]; 1300 [s]; 1285 [s]; 1256 [s; v(C-O-C)]; 1238 [s]; 1174 [m]; 1166 [m; v(C-O-C)]; 1127 [m]; 1113 [s]; 1056 [s; v(C-O-C)]; 1049 [m]; 1023 [s]; 1002 [s]; 937 [w]; 865 [w]; 811 [w]; 786 [m; 4 benach. arom. H]; 768 [s]; 743 [w]; 713 [w]; 614 [w].

GC-MS: $\tau = 10.8 \text{ min}$

7.5.2 Darstellung von 2,2'-Dioctoxybiphenyl **65** mittels der *Williamson*-Synthese aus 2,2'-Dihydroxybiphenyl **71** und 1-Bromoctan

Lit.: [130] [III-May-48]





	 NaOEt/EtOH 1-Bromoctan 	
71	────→ EtOH, Rückfluß, 12 h	65

In 150 ml absolutem Ethanol wurden 2.70 g (118 mmol; 2.20 eq.) Natrium gelöst und nach Abkühlen mit einer Lösung von 10.0 g (53.7 mmol, 1.00 eq.) 2,2'-Dihydroxybiphenyl **71** in 50 ml absolutem Ethanol versetzt. Die Lösung verfärbte sich dunkel. Anschließend wurden 20.6 ml (118 mmol; 2.20 eq.) 1-Bromoctan wurden zugetropft, wobei sich die Lösung aufhellte und ein farbloser Niederschlag entstand. Die Mischung wurde 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt und danach heiß filtriert. Das Filtrat wurde eingeengt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Nach erneuter Filtration wurde mit 50 ml 2 M Natronlauge ausgeschüttelt und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen (Silbernitrat-Test negativ). Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Laut GC-MS bestand der Rückstand aus Mono- und Dioctoxyether. Die beiden Komponenten konnten an Kieselgel mit einem Lösemittelgemisch aus Hexan : Essigsäureethylester (30:1) chromatographisch getrennt werden. Es wurden 6.00 g (27 %) 2,2'-Dioctoxybiphenyl und 6.72 g (42 %) 2-Hydroxy-2'-octoxybiphenyl erhalten. Beide Substanzen lagen als farblose Öle vor.

Ausbeute:

R_f-Wert:

Molmasse:

6.00 g (27 %) 2,2'-Dioctoxybiphenyl **65** 6.72 g (42 %) 2-Hydroxy-2'-octoxybiphenyl Hexan : Essigsäureethylester = 30 : 1; Kieselgel 0.54 2,2'-Dioctoxybiphenyl **65** 0.09 2-Hydroxy-2'-octoxybiphenyl C₂₈H₄₂O₂ 410.478 g/mol (2,2'-Dioctoxybiphenyl **65**)



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 0.81 - 0.85 (m; 6H, CH₃); 1.13 - 1.24 (m; 20H, CH₂(c-g)); 1.49 - 1.59 (m; 4H, CH₂(b)); 3.84 (t; ³J_{CH2(a)-CH2(b)} = 6.60 Hz, 4H, CH₂(a)); 6.87 - 6.94 (m; 4H, arom. H); 7.19 - 7.21 (m; 4H, arom. H).

¹³ C-NMR:	(75 MHz, CDCl ₃) δ =	= 14.52 (q; CH ₃); 23.08, 26.36, 2	29.66,
	29.68, 32.18 (alle t; 0	CH ₂ (b-g) zum Teil überlagert); 68	.81 (t;
	CH ₂ (a)); 112.55 (d; C	C-3); 120.36 (d; C-5); 128.62 (d;	C-4);
	128.76 (s; C-1); 131.96	6 (d; C-6); 157.02 (s; C-2).	
IR:	NaCI-Film \tilde{v} [cm ⁻¹] =	3023 [w]; 2925 [s; v(ArylC-H)]; 28	55 [s;
	v(AlkylC-H)];, 1594 [w	; v(ArylC=C)]; 1504, 1467, 1443 [alle s;
	δ(CH ₂)], 1379 [w; δ(C	H ₃)], 1262, 1237 [beide s; v(Aryle	ther)],
	1160 [w], 1123 [m],	1110 [m], 1005 [m], 928 [m], 74	9 [v(4
	benach. Aryl-H)].		
Molmasse:	$C_{20}H_{26}O_2$	298.423 g/mol	

(2-Hydroxy-2'-octoxybiphenyl)



- ¹H-NMR: $(300 \text{ MHz}, \text{CDCI}_3) \delta = 0.86 \text{ (m; 3H, CH}_3\text{); } 1.21 \text{ - } 1.30 \text{ (m; 10H, } 100 \text{ m; }$ CH₂(c-g)); 1.65 - 1.75 (m; 2H, CH₂(b)); 4.04 (t; ${}^{3}J_{CH2(a)-CH2(b)} =$ 6.60 Hz; 2H, CH₂(a)); 6.63 (s; 1H, OH); 7.00 - 7.08 (m; 4H, arom. H); 7.10 - 7.38 (m; 4H, arom. H).
- ¹³C-NMR: $(75 \text{ MHz}, \text{ CDCl}_3) \delta = 14.08 \text{ (q; CH}_3\text{); } 22.62, 25.71, 28.99,$ 29.08, 29.11, 31.68 (alle t; CH₂(b-g) zum Teil überlagert); 69.85 (t; CH₂(a)); 113.28 (d; C-3); 117.69 (d; C-3'); 120.90 (d; C-5); 122.32 (d; C-5'); 126.59 (s; C-1); 127.89 (s; C-1'); 129.08 (d; C-4 und C-4' überlagert); 131.28 (d; C-6); 132.54 (d; C-6'); 153.89 (s; C-2'); 154.83 (s; C-2).
- GC-MS: $\tau = 30.7 \text{ min}$



7.5.3 1. Versuch der Dilithiierung des o,o'-Dimethoxybiphenyls 64

In einer ausgeheizten Apparatur, die aus einem 100 ml Dreihalskolben, aufgesetztem Rückflußkühler und Schutzgaszufuhr bestand, wurden 500 mg (2.30 mmol, 1.00 eq.) 2,2'-Dimethoxybiphenyl **64** in 10.0 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurden unter Rühren 2.00 ml (5.70 mmol, 2.50 eq.) einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und 0.90 ml (5.70 mmol, 2.50 eq.) TMEDA dazugetropft. Nach 30 Minuten wurden 3.60 ml (5.70 mmol, 2.50 eq.) Methyliodid dazu gegeben. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittelgemisch und das überschüssige Methyliodid wurde destillativ entfernt. Der Rückstand wurde in 10.0 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 10.0 ml Wasser gewaschen. Eine GC-MS-Analyse der getrockneten, organischen Phase zeigte, daß sich kein Produkt gebildet hatte und das Edukt noch vorhanden war.



7.5.4 2. Versuch der Dilithiierung des *o*,*o*'-Dimethoxybiphenyls **64**

In einer ausgeheizten Apparatur, die aus einem 100 ml Dreihalskolben, aufgesetztem Rückflußkühler und Schutzgaszufuhr bestand, wurden 1.14 g (2.30 mmol, 1.00 eq.) 2,2'-Dimethoxybiphenyl **64** in 10.0 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurden unter Rühren 2.00 ml (5.70 mmol, 2.50 eq.) einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und 0.90 ml (5.70 mmol, 2.50 eq.) TMEDA dazugetropft. Nachdem 1 Stunde bei 60 °C gerührt worden war, wurden bei –15 °C 3.60 ml (5.70 mmol, 2.50 eq.) Methyliodid dazu gegeben. Der Ansatz erwärmte sich über Nacht auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittelgemisch und das überschüssige Methyliodid wurde destillativ entfernt. Der Rückstand wurde in 10.0 ml Methylen-chlorid aufgenommen und mit 10.0 ml Wasser gewaschen. Eine GC-MS-Analyse der getrockneten, organischen Phase zeigte, daß sich kein Produkt gebildet hatte und das Edukt noch vorhanden war.

7.5.5 Versuch der Umsetzung des *o,o'*-Dioctoxybiphenyls **65** mit Arsentrichlorid unter *Friedel-Crafts*-Bedingungen



In einer inerten Apparatur wurden 2.50 g (6.09 mmol, 1.00 eq.) 2,2'-Dioctoxybiphenyl **65** mit 760 μ l (1.63 g, 9.14 mmol, 1.50 eq.) Arsentrichlorid und 130 mg (9.14 mmol, 1.50 eq.) Aluminiumtrichlorid vermischt und langsam erhitzt (Ölbadtemperatur 180 °C). Die anfangs orange Mischung verfärbte sich im Laufe der Zeit schwarz. Nach 40 Minuten wurden weitere 130 mg (9.14 mmol, 1.50 eq.) Aluminiumtrichlorid hinzugefügt und die Temperatur auf 200 °C erhöht. Während der Zugabe konnte eine heftige Gasentwicklung beobachtet werden. Es bildete sich ein schwarzer Feststoff. Die Lösung wurde bis auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 3.20 ml Benzol und 10.0 μ l konzentrierter Salzsäure versetzt. Durch Filtration wurde ein schwarzer Feststoff von einer schwarze Lösung getrennt. Beim Feststoff handelte es sich wahrscheinlich um polymeres Nebenprodukt. Die Lösung wurde eingeengt. Destillation des Rückstands ergab nur eine Fraktion, die das Edukt enthielt. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung des Destillationssumpfes konnte eine weitere Fraktion Edukt und Fraktionen, die laut NMR keine Substanzen mit den Seitenketten waren, erhalten werden.

- 7.6 Aufbau des Alkoxybiphenylderivates über die 6,6'-Dialkoxybiphenyl-2,2'-dicarbonsäure *rac*-8 als Zwischenstufe
- 7.6.1 Darstellung von 3-Octoxybenzoesäure **78** aus 3-Hydroxybenzoesäure **77** mittels der *Williamson*-Ethersynthese



Aus 11.0 g (478 mmol, 2.19 eq.) Natrium und 500 ml absolutem Ethanol wurde in einer Apparatur, bestehend aus einem 500 ml Dreihalskolben, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr, eine Natriumethanolat-Lösung hergestellt. Bei Raumtemperatur wurden 27.6 g (218 mmol, 1.00 eq.) 3-Hydroxybenzoesäure hinzugefügt, die sich unter Wärmeentwicklung auflöste. Nachdem die Reaktionslösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 46.3 g (240 mmol, 1.10 eq.) 1-Bromoctan hinzugegeben. Es wurde 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt und über das Wochenende auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entstand ein sehr voluminöser weißer Niederschlag, der abgesaugt wurde. Der Niederschlag wurde mit warmen Ethanol gewaschen und die gesammelten Filtrate am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. (Dabei mußte portionsweise - ca. 100 ml in einem 1000 ml Kolben - und sehr behutsam vorgegangen werden, da eine sehr starke Schaumbildung beobachtet und so einsetzende Siedeverzüge weitestgehend vermieden werden konnten). Das zurückbleibende Produkt wurde in 200 ml 10% iger Natronlauge gelöst und die Lösung bis zur Entfärbung der wäßrigen Phase mit mehreren Portionen Ether ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Bei diesem Feststoff handelte es sich um unverbrauchtes Edukt. Die organischen Extrakte wurden vom Lösungsmittel befreit und in 10 %ige Natronlauge aufgenommen. Beim Ansäuren mit Salzsäure fiel ein farbloser Feststoff aus. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit 40.0 ml Eisessig in 139

der Wärme gelöst und zum Auskristallisieren abgekühlt. Die weißen, schuppenartigen Kristalle wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Insgesamt konnten 36.5 g (73 %) erhalten werden.

Ausbeute:36.5 g (73.0 %)Schmelzpunkt: $71 - 72 °C (Eisessig) (Lit.: 70 °C)^{[131]}$ Molmasse: $C_{15}H_{22}O_3$ 250.336 g/mol R_{f} -Wert:0.20 (Hexan : Essigsäureethylester = 1 : 1; Kieselgel)



¹**H-NMR:** (300 MHz, Methanol-d₆) $\delta = 0.79$ (t, ³J_{CH3-CH2(g)} = 6.81 Hz; 3H, CH₃), 1.20 – 1.39 (m; 10H, 2xCH₂(c-g)), 1.62 - 1.71 (m; 2H, CH₂(b)), 3.89 (t, ³J_{CH2(a)-CH2(b)} = 6.48 Hz; 2H, CH₂(a)), 6.03 (s, br.; 1H, COOH); 6.99 - 7.03 (m; 1H, 4-H), 7.23 (ψ t, ³J_{5H-4H} = J_{5H-6H} = 7.91 Hz; 1H, 5-H), 7.40 - 7.49 (m; 2H, 2-H und 6-H) Das Säureproton ist mit D₂O austauschbar.

¹³C-NMR: (75 MHz, Methanol-d₆) δ = 14.75 (q; CH₃), 24.01 (t; CH₂(g)), 27.44 (t; CH₂(f)), 30.61 (t; CH₂(d)), 30.69 (t; CH₂(e)), 30.77 (t; CH₂(c)), 33.28 (t; CH₂(b)), 69.47 (t; CH₂(a)), 116.34 (d; 2-C), 120.78 (d; 4-C), 122.14 (d; 6-C), 130.75 (d; 5-C), 133.68 (s; 1-C); 160.85 (s; 3-C); 175.63 (s; COOH).

IR: (KBr-Preßling): $\tilde{v} \text{ [cm}^{-1}\text{]} = 2921 \text{ [s, COOH]; } 2956 \text{ [m], } 2851 \text{ [m;}$ $v(CH_3)\text{]; } 2675 \text{ [s; } v(CH_2)\text{]; } 1680 \text{ [s; } v(C=O)\text{]; } 1603 \text{ [m]; } 1587$ [m]; $1521 \text{ [s; } v(ArylC=C)\text{]; } 1491 \text{ [m]; } 1457 \text{ [s]; } 1419 \text{ [s; } \delta(CH_2)$ und $\delta(CH_3)\text{]; } 1277 \text{ [m; } \delta(OH)\text{]; } 1121 \text{ [m; } v(C-O-C)\text{]; } 776 \text{ [s; } v(3)$ benach. arom. H)]; $757 - 668 \text{ [m; } v(CH_2)\text{].}$

MS:	(EI, 70 eV): m/e (%) = 251 (M+1 ⁺ , 1.3); 250 (M ⁺ , 8.9); 149
	$(2.5);\ 139\ (24.8);\ 138\ (C_7H_6O_3{}^+,\ 100);\ 122\ (C_7H_5O_2{}^+,\ 2.3);\ 112$
	$(C_8H_{16}^+, 7.0); 95 (5.7); 93 (4.8); 92 (2.5); 84 (7.0); 82 (3.8); 81$
	(3.8); 79 (2.2); 77 (2.9); 76 (2.9); 72 (2.9); 71 (15.3); 70
	$(C_{5}H_{10}{}^{+},\ 17.2);\ 69\ (17.8);\ 68\ (2.8);\ 67\ (2.9);\ 65\ (11.8);\ 64$
	$(2.9); 63 \ (2.9); \ 58 \ (9.6); \ 57 \ (C_4 H_9^+, \ 24.2); \ 56 \ (11.5); \ 55 \ (17.8);$
	53 (3.8); 43 (C ₃ H ₇ ⁺ , 31.2); 42 (6.7); 41 (23.6).
GC-MS:	τ = 15.3 min

7.6.2 Darstellung von N-[2-(1-Hydroxy-2-methylpropyl)]-3-octoxy-benzamid 80 aus 3-Octoxybenzoesäure 78 mit 2-Amino-2-methylpropanol 79



10.0 g (40.0 mmol, 1.00 eq.) 3-Octoxybenzoesäure **78** wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit aufgesetztem Schutzgasaufsatz vorgelegt. Langsam wurden unter Rühren 8.70 ml (14.3 g, 120 mmol, 3.00 eq.) Thionylchlorid hinzugetropft, wobei Gasentwicklung zu beobachten war. Aus dem weißen Feststoff entstand allmählich ein gelbes Öl. Nach beendeter Gasentwicklung wurde die Mischung für eine Stunde auf 50 °C erwärmt. Nach Abkühlung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde das überschüssige Thionylchlorid mittels Wasserstrahlpumpe und zwischengeschalteter Kühlfalle abgezogen. Es blieb ein weißer Feststoff zurück, der ohne weitere Aufarbeitung in 30.0 ml absolutem Methylenchlorid aufgenommen und unter Rühren im Eis-Kochsalz-Bades auf 0 °C gekühlt wurde. 8.90 g (100 mmol, 2.50 eq.) 2-Amino-2methyl-1-propanol wurden in 30.0 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und unter Temperaturkontrolle (0 – 5 °C) zugetropft. Nach 3 Tagen bei Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Methylenchlorid gewaschen. Die gesammelten Filtrate wurden eingeengt. Das zähe gelbe Öl wurde im Ölpumpenvakuum fest. Das Rohprodukt wurde aus heißem Hexan umkristallisiert. Der Feststoff wurde abgesaugt, und mit kaltem Hexan gewaschen und im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet. Für analytische Zwecke wurde eine Probe von 1.00 g der Kugelrohrdestillation bei 0.10 mbar unterworfen, dabei schmolz das wachsartige Produkt bei ca. 150 °C, destillierte als farbloses und klares Öl bei 220 °C über und wurde beim Abkühlen auf Raumtemperatur wieder fest. So konnten 9.35 g (73 %) Produkt erhalten werden.

Ausbeute:	9.35 g (73 %)		
Siedepunkt:	220 °C bei 0.1 mbar		
Molmasse:	$C_{19}H_{31}NO_3$	321.458 g	/mol
R _f -Wert:	0.40 (Hexan : Essigsäur	eethylester = 1 : 1; Kiesel	gel)
Elementaranalyse:		Berechnet:	Gefunden:
	C:	70.99	70.89

	Derechnet.	Gerunden.
C:	70.99	70.89
H:	9.72	9.95
N:	4.36	4.27



¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 0.86 (t, ³J_{CH3-CH2(g)} = 6.81 Hz; 3H, CH₃), 0.94 - 1.30 (m; 10H, CH₂(c-g)), 1.38 (s; 6H; CH₃), 1.71 - 1.80 (m; 2H, CH₂(b)), 3.66 (s; 2H; C<u>H</u>₂OH), 3.96 (t, ³J_{CH2(a)-CH2(b)} = 7.98 Hz; 2H, CH₂(a)), 6.18 (s, br.; 1H, NH oder OH), 6.98 -7.02 (m; 1H; 4-H), 7.18 - 7.31 (m; 3H; 2-H; 5-H; 6-H). Ein Signal ist mit D₂O austauschbar. Ein Signal für NH oder OH fehlt. (75 MHz, CDCl₃) δ = 14.07 (q; CH₃(h)); 22,62 (q; CH₃); 24.66, 25.96, 29.14, 29.20, 29.28, 31.76 (t; CH₂ z. T. überlagert); 56.45 (s; <u>C</u>CH₂OH); 68.20 (t; CH₂OH); 70.61 (t; CH₂(a)); 112.92 (d; C-2); 118.10 (d; C-4); 118.43 (d; C-6); 129.52 (d; C-

5); 136.12 (s; C-1); 159.35 (s; C-3); 168.30 (s; CO).

IR:	(KBr-Preßling): ν [cm ⁻¹] = 3078 [m, ν (O-H)]; 3078 [m, ν (NH)];
	2927, 2855 [beide s, v(C-H)]; 1654 [m, v(C=O)]; 1607, 1582
	[beide s, v(AryIC=C)]; 1559 [s, v(C=O)]; 1507 [m, v(AryIC=C)];
	1468, 1457, 1444 [m, δ(C-H)]; 1387 [m, C(CH ₃) ₂]; 1331 [s; δ(O-
	H)]; 1241 [s, v(Arylether)]; 1063 [s, v(C-O)]; 1026 [m,
	ν(Arylether)]; 891 [w, γ(ArylC-H)]; 753 [m, γ(ArylC-H)].
MS:	(EI, 70 eV): m/e (%) = 322 (M+1 ⁺ , 25.5); 321 (M ⁺ , 38.2); 304
	(25.4); 303 ($C_{19}H_{29}O_2N^+$, 70.1); 291 (5.1); 290 (21.7); 251 (2.5);
	250 (21.3); 234 (13.4); 233 ($C_{15}H_{21}O_2^+$, 100); 121 ($C_7H_4O_2^+$,
	13.7); 120 (4.5); 93 (4.5).
GC-MS:	$\tau = 28.8 \text{ min}$

 7.6.3 Darstellung von 4,4-Dimethyl-2-(3-octoxyphenyl)-4,5-dihydro-oxazol 81 aus N-[2-(1-Hydroxy-2-methylpropyl)]-3-octoxy-benzamid 80 Lit.: [86] [II-May-28]



9.40 g (29.2 mol, 1.00 eq.) des festen Amids **80** wurden in einem 100 ml Dreihalskolben vorgelegt. Unter Rühren wurden 7.13 g (60.0 mol, 2.05 eq.) Thionylchlorid zugetropft. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden 15.0 ml Diethylether hinzugefügt. Zur Hydrolyse des überschüssigen Thionylchlorids wurde die Mischung auf Eis getropft. Mit konzentrierter Kalilauge wurde die Lösung auf pH 7 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit 30.0 ml Methylenchlorid gewaschen. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit 30.0 ml Wasser gegengewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde bei 0.05 mbar und 153 °C destilliert. Es wurden 7.00 g (79 %) eines farblosen Öles erhalten.

Ausbeute:	7.00 g (79 %)	
Siedepunkt:	153 °C bei 0.05 mbar	
Molmasse:	$C_{19}H_{29}O_2N$	303.443 g/mol
R _f -Wert:	0.70 (Hexan : Essigsäureethylester =	1 : 1; Kieselgel)

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	75.21	74.90
H:	9.63	9.57
N:	4.62	4.96



- ¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 0.86$ (t; ³J_{CH3-CH2(g)} = 6.81 Hz; 3H, CH₃(h)); 1.32 - 1.34 (m; 4H, CH₂); 1.36 (s; 6H; CH₃); 1.39 -1.47 (m; 6H, CH₂); 1.71 - 1.80 (m; 2H; CH₂(b)); 3.96 (t, ³J_{CH2(a)-} CH_{2(b)} = 6.58 Hz; 2H, CH₂(a)); 4.08 (s; 2H; Oxazolin-CH₂); 6.95 -7.00 (m; 1H; 4-H); 7.24 - 7.28 (ψ t, ³J_{5H-4H} = ³J_{5H-6H} = 7.47 Hz; 1H; 5-H); 7.43 - 7.50 (m; 2H; 2-H und 6-H).
- ¹³C-NMR: (75 MHz, Methanol-d₆) δ = 14.76 (q; CH₃(h)); 24.04 (t; CH₂); 27.45 (t; CH₂); 28.75 (q; CH₃); 30.61, 30.72, 30.78, 33.31 (t; CH₂); 68.60 (s; <u>C(</u>CH₃)₂); 69.47 (t; CH₂(a)); 80.68 (t; Oxazolin-CH₂); 114.88 (d; C-2); 119.88 (d; C-4); 121.73 (d; C-6); 130.11 (d; C-5); 130.97 (s; C-1); 160.88 (s; C-3); 165.02 (s; <u>C</u>=N). IR: (KBr-Preßling): v [cm⁻¹] = 2928, 2857 [v(C-H)]; 1651 [s, v(C=N)]; 1584, 1492, 1449 [alle s, v(ArylC=C)]; 1383 [w; v(C(CH₃)₂)]; 1351 [s; CH₃ δ_{sym} (C-H)]; 1310 [s]; 1288 [m]; 1242 [s]; 1201 [s]; 1057 [s]; 997 [s]; 984 [w; v(isoliertes arom. H)]; 796 [m; v(3 benach. arom. H)]; 722 [s; CH₂-Rocking]; 685 [m].

7.6.4 Darstellung von 2-(2-lodo-3-octoxy-phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol 76 durch lodierung von 4,4-Dimethyl-2-(3-octoxyphenyl)-4,5-dihydro-oxazol 81



Lit.: [86]

In einer ausgeheizten Apparatur wurden 19.9 g (65.5 mmol, 1.00 eq.) 4,4-Dimethyl-2-(3-octoxyphenyl)-4,5-dihydro-oxazol **81** in 200 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mittels eines Trockeneis/Isopropanol-Kältebades auf –76°C gekühlt. Innerhalb von 90 Minuten wurden 65.6 ml (164 mmol, 2.50 eq.) einer 2.50 M *n*-Butyllithium-Lösung dazugetropft, wobei die Reaktionstemperatur nicht über –70 °C stieg. Dann wurde 5 Stunden bei –76 °C gerührt. Aus 41.6 g (164 mmol, 2.50 eq.) lod und 250 ml absolutem Tetrahydrofuran wurde eine Lösung hergestellt, die ebenfalls unter Temperaturkontrolle (T < –70 °C) zugetropft wurde, bis sich die gelbliche Lösung orange-braun verfärbte. In der Kälte wurde noch 30 Minuten nachgerührt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde soviel konzentrierte Natriumthiosulfat-

2. I₂/THF_{abs}

[II-May-32]

Lösung zugegeben, bis sich die Lösung entfärbte. Die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit jeweils 50.0 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit 80.0 ml Wasser gegengewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene orange-braune Öl wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt. (25.5 g Rohprodukt; 1000 g Kieselgel, \emptyset = 6.50 cm, Laufmittel: Hexan : Essigsäureethylester = 1 : 1). Es wurden 22.5 g (80 %) eines zähen, gelben Öles erhalten. Für analytische Zwecke wurde 1.00 g durch Kugelrohrdestillation gereinigt, dabei destillierte das Produkt bei 195 °C und 1.6×10^{-2} mbar als gelbliches Öl über.

Ausbeute:	22.5 g (80 %)			
Siedepunkt:	195 °C bei 1.6x10 ⁻² mbar			
Molmasse:	C ₁₉ H ₂₈ NO ₂ I 429.316 g/mol			
R _f -Wert:	0.50 (Hexan : Essigsäureethylester = 1 : 1; Kieselgel)			
Elementaranalyse:	Berechnet: G			

	Berechnet:	Gefunden:
C:	53.16	53.11
H:	6.57	6.54
N:	3.26	3.26



Hz; 3H,
₃); 1.45
3.99 (t;
xazolin-
H, 6-H);
l); 7.26
3. ĸa ┨, ┨);

¹³ C-NMR:	(75 MHz, Methanol-d_6) δ = 14.78 (q; CH_3(h)); 24.03, 27.60 (t;
	CH ₂); 28.56 (q; CH ₃); 30.51, 30.67, 30.72, 33.29 (alle t; CH ₂);
	69.11 (s; $\underline{C(CH_3)_2}$); 70.91 (t; $CH_2(a)$); 81.18 (t; Oxazolin-CH ₂);
	88.86 (s; C-2); 114.90 (d; C-4); 123.27 (d; C-6); 130.93 (d; C-
	5); 138.00 (s; C-1); 159.80 (s; C-3); 166.98 (s; C=N).
IR:	(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm ⁻¹] = 2927, 2856 [s, v(C-H)]; 1665 [s,
	ν (C=N)]; 1586, 1565,1460 [s, ν (ArylC=C)]; 1428 [s, CH ₂ ,
	$\delta_{sym}(C\text{-}H)]; \ 1383 \ [m, \ \nu(C(CH_3)_2)]; \ 1364 \ [m, \ CH_3, \ \delta_{sym}(C\text{-}H)];$
	1350 [s]; 1316 [s]; 1266 [s, v(Arylether)]; 1190 [m, v(C-O-C)];
	1124 [m]; 1091 [m, ν (C-I _{Aryl})]; 1034 [s, ν (Arylether)]; 933 [w];
	783 [s, v(3 benach. arom. H)]; 725 [s]; 695 [w, CH ₂ -Rocking].
MS:	(EI, 70 eV); 430 (M+1 ⁺ , 4.1); 429 (M ⁺ , 22.8); 415 (3.4); 414
	$(C_{18}H_{25}O_2NI^{+},\ 15.2);\ 399\ (C_{17}H_{22}O_2NI^{+},\ 6.9);\ 318\ (4.8);\ 317$
	$(C_{11}H_{11}O_2NI^{+},\ 24.8);\ 303\ (9.7);\ 302\ (C_{19}H_{28}O_2N^{+},\ 100);\ 288$
	$(6.9); \ 287 \ (C_{18}H_{25}O_2N^{+}, \ 37.2); \ 274 \ (6.9); \ 247 \ (7.0); \ 246$
	$(C_{16}H_{22}O_2^+, 16.6); 245 \ (10.3); 217 \ (4.1); 190 \ (C_{11}H_{13}NO_2^+, 6.5);$
	176 (13.8); 160 (6.6); 147 (13.9); 146 (6.6); 133 (4.1); 132
	(6.7); 131 (4.0); 130 (6.8); 120 (6.6); 119 (16.6); 118 (7.0); 117
	(7.0); 103 (5.8); 92 (5.8); 91 (6.0); 84 ($C_6H_{12}^+$, 3.4); 69 (9.7); 57
	(17.9); 55 (17.9); 41 (C ₂ H ₃ N ⁺ , 27.6).
GC-MS:	$\tau = 29.0 \text{ min}$

7.6.5 Kupplung von 2-(2-lodo-3-octoxy-phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol 76 mit Kupferpulver zum [2,2'-((*RS*)-6,6'-Dioctoxy-2,2'biphenyldiyl)bis(4,4'-dimethyl-4,5-dihydrooxazol)-N,N']iodokupfer *rac*-82



2.01 g (4.68 mmol, 1.00 eq.) des Edukts wurde mit 1.50 g (23.4 mmol, 5.00 eq.) Kupferpulver in einem 50ml-Weithalskolben vermischt und drei Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Die Mischung wurde mit einer Schicht Kupferpulver bedeckt und dann für drei Stunden bei 180 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die gummiartige Masse zerkleinert und in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen. Um den Kupferkomplex herauszulösen, wurde die Lösung drei Tage unter Rückfluß erhitzt. Es wurde dann über Celite filtriert und eingeengt. Der zähe Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert, dabei konnten 2.90 g (39 %) eines braunen Feststoffes erhalten werden. Der kristalline Niederschlag wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die orange-braunen Kristalle wurden einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen.

180 °C; 3h

Ausbeute:	2.90 g (39 %)	
Schmelzpunkt:	82 – 83 °C (Methanol)	
Molmasse:	$C_{38}H_{56}O_4N_2CuI$	795.320 g/mol
R _f -Wert:	0.80 (Essigsäureethylester; k	Kieselgel)

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	57.39	57.31
H:	7.10	7.15
N:	3.52	3.46



¹H-NMR:

(Bem.: Nur das Rohprodukt ist in CDCl₃ löslich, nach umkristallisieren müssen Spektren in DMSO aufgenommen werden. In CDCl₃ ist die Verschiebung der Signale zwischen 3.5 und 4.5 ppm besser getrennt, doch ist die Aufspaltung in DMSO in diesem Bereich etwas besser. Zwischen 0.5 und 1.8 ppm ist das umgekehrt).

(300 MHz, CDCI₃) δ = 0.79 (s; 6H, CH₃); 0.83 (t, ³J_{CH3(h)-CH2(g)} = 6.92 Hz; 6H, CH₃(h)); 1.13 - 1.24 (m; 20H, CH₂(c-g)); 1.52-1.55 (m; 4H, CH₂(b)); 1.57 (s; 6H, CH₃); 3.77 (t, ³J_{CH2(a)-CH2(b)} = 6.48 Hz; 4H; CH₂(a)); 3.88 (d, ²J = 8.12 Hz; 2H, eines der Oxazolin-CH₂ Hs); 4.08 (d, ²J = 8.13 Hz; 2H; eines der Oxazolin-CH₂ Hs); 6.96 (dd, ³J_{5H-4H} = 7.69 Hz, ⁴J_{5H-3H} = 0.99 Hz; 2H, 5-H); 7.05 (dd; ³J_{3H-4H} = 7.69 Hz, ⁴J_{3H-5H} = 1.1 Hz; 2H, 3-H); 7.32 (ψ t; ³J_{4H-3H} = ³J_{4H-5H} = 8.01 Hz; 2H, 4-H).

(300 MHz, DMSO-d₆) δ = 0.69 (s; 6H, CH₃); 0.82 (t, ³J_{CH3(h)-CH3(g)} = 6.90 Hz; 6H, CH₃(h)); 1.11 - 1.22 (m; 20H, CH₂(c-g)); 1.43 (s; 6H, CH₃); 1.43 -1.51 (m; 4H, CH₂(b)); 3.77 - 3.88 (m; 4H, CH₂(a)); 3.92 (d, ²J = 8.43 Hz; 2H, eines der Oxazolin-CH₂ Hs); 4.15 (d, ²J = 8.53 Hz; 2H, eines der Oxazolin-CH₂ Hs); 7.07 (d, ³J_{5H-4H} = 7.43 Hz, 2H; 5-H); 7.17 (d; ³J_{3H-4H} = 8.24 Hz; 2H, 2H, 3-H); 7.40 (t; ³J_{4H-5H} = 7.83 Hz, ³J_{4H-3H} = 8.24 Hz; 2H, 4-H).

¹³ C-NMR:	(75 MHz, DMSO-d ₆) δ = 14.04 (q; CH ₃); 22.16, 25.14 (beide t;
	CH ₂ Alkoxykette); 27.22, 27.75 (beide q; Oxazolin-CH ₃); 28.33,
	28.57, 28.67, 31.18 (alle t; CH ₂); 67.84 (t; OCH ₂ (a)); 68.17 (s;
	<u>C(CH₃)₂); 80.31 (t; Oxazolin-CH₂); 114.14 (d; 5-C); 119.03 (d; </u>
	3-C); 123.32 (s; C-1); 129.32 (d; C-4); 130.34 (s; C-2); 155.86
	(s; 6-C); 165.80 (s; O- <u>C</u> =N).
IR:	(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm ⁻¹] = 2951 [s; v(CH ₂ oder CH ₃)]; 2923 [s;
	$v(CH_2 \text{ oder } CH_3)$]; 2853 [s; $v(CH_2 \text{ oder } CH_3)$]; 1653 [s]; 1648 [s;
	v(C=N)]; 1617 [m] und 1597 [s; v(ArylC=C)]; 1560 [m]; 1554
	[m]; 1465 [s; δ (CH ₂)]; 1447 [s; δ (CH ₃)]; 1387 [m; δ _{sym} (CH ₃)];
	1362 [s]; 1324 [s]; 1256 [s; v _{as} (COC)]; 1181 [m];1147 [m]; 1045
	[s; ν _{sy} (COC)]; 1000 [m]; 951 [s]; 788 [s; γ(CH)]; 752 [s]; 736 [s];
	668 [m].

GC-MS: $\tau = 36.5 \text{ min}$

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Methanol erhalten.

Summenformel	C ₃₈ H ₅₆ CuIN	₂ O ₄	M	olekulargewicht	795.29	9
			[g	/mol]		
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.15	x 0.15	Kr	ristallform	orange	e-braune
					Würfe	l
Kristallisation	aus Methan	ol	Kr	ristallklasse	monol	din
Raumgruppe	C2/c		Ζ		8	
Gitterkonstanten	a = 37.572 ((1) Å	V	[Å ³]	7925.4	4 (9)
[Å]	b = 9.907 (1) Å	D	_{calc} [Mg / m ³]	1.333	
	c = 25.768 ((1) Å				
	ß = 124.28°	(1)				
Meßdaten:						
Meßtemperatur [K]		293 (2)		Meßdaten von/bis	Θ	3.12 – 27.1°
Absorptionskorrektu	r	Keine		gemessene Refle	xe	7120
Absorptionskoeffizie	ent µ [mm ⁻¹]	1.368		unabhängige Refl	exe	6732
				beobachtete Refle	exe	4886

Lösung und Verfeinerung

Lösungsverfahren	direkte Methode	Verfeinerung (F ²)	full matrix
S	1.016	Anzahl Variable	422
R(F)	0.0545	max. neg. Rest-	-0.701
	0.1374	elektronendichte [eÅ ⁻³]	
<i>w</i> R(F ²)		max. Restelektronendichte	0.817
		[eÅ ⁻³]	

7.6.6 Hydrolyse des Kupferkomplexes [2,2'-((*RS*)-6,6'-Dioctoxy-2,2'-biphenyldiyl)bis(4,4'-dimethyl-4,5-dihydrooxazol)-N,N']iodokupfer *rac*-82 zur racemischen 6,6'-Dioctoxy-biphenyl-2,2'-dicarbonsäure *rac*-8



2.00 g (2.51 mmol, 1.00 eq.) Kupferiodkomplex *rac*-**82** wurden so lange bei 90 °C in 20.0 ml konzentrierter Salzsäure erwärmt, bis sich aus der Reaktionsmischung ein dunkler zäher Feststoff abschied. (Zu frühes Abbrechen der Hydrolyse hat zur Folge, daß ein Gemisch aus Diphensäure und Amid als Öl isoliert wird). Die überstehende Salzsäure wurde abdekantiert, der Rückstand in einer Lösung aus 50.0 g Natriumhydroxid in 300 ml Wasser in der Siedehitze gelöst und 30 Minuten unter Rühren bei der Temperatur erhitzt. Nach Zugabe von Aktivkohle wurde weitere 5 Minuten erhitzt und dann heiß filtriert. Die so erhaltene Lösung wurde langsam mit konzentrierter Salzsäure in der Siedehitze auf pH 6 eingestellt. Dabei schieden sich erst einige dun-

kle Flocken, dann ein farbloser Niederschlag ab. Über Nacht wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der filtrierte, beige Niederschlag wurde aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 850 mg (68 %) eines farblosen Pulvers erhalten.

 Ausbeute:
 850 mg (68 %)

 Schmelzpunkt:
 n. b.

 Molmasse:
 C₃₀H₄₂O₆

 R_f-Wert:
 n. b.

498.660 g/mol



¹**H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d₆) $\delta = 0.77$ (t, ³J_{CH3(h)-CH2(g)} = 6.98 Hz; 6H; CH₃(h)); 0.99 - 1.17 (m; 20H; CH₂(c-g)); 1.30 - 1.34 (m; 4H; CH₂(b)); 3.66 - 3.74 (m; 4H; OCH₂ (a)); 7.05 (dd, ³J_{5H-4H} = 7.79 Hz; ⁴J_{5H-3H} = 0.88; 2H; 5-H); 7.21 (ψ t, ³J_{4H-3H} = ³J_{4H-5H} = 7.94 Hz; 2H, 4-H); 7.37 (dd, ³J_{3H-4H} = 7.72 Hz, ⁴J_{3H-5H} = 0.88 Hz; 2H; 3-H); 12.04 (br.s; 2H; COOH).

Die Säureprotonen sind mit D₂O austauschbar.

- ¹³C-NMR: (75 MHz, DMSO-d₆) δ = 14.80 (q; CH₃(h)); 22.96, 26.00, 29.37, 29.47, 31.98 (t; CH₂(b-g); mit Überlagerungen); 68.87 (t; OCH₂(a)); 115.94 (d; C-5); 122.38 (d; C-3); 128.07 (d; C-4); 129.46 (s; C-1); 132.65 (s; C-2); 156.92 (s; C-6); 168.61 (s; COOH).
- IR: (KBr-Preßling): \tilde{v} [cm⁻¹] = 3083 [m, br. v(OH)]; 2926 [s, v(CH₂)]; 2855 [s, v(CH₂)]; 1715 [s], 1681 [s, CO]; 1592 [m, v(ArylC=C)]; 1576 [m, v(ArylC=C)]; 1491 [m, v(ArylC=C)]; 1449 [m]; 1389 [m, δ (CH₃)]; 1302 [s, δ (CH₂)]; 1262 [s, v_{as} (C-O-C)]; 1162 [w]; 1049 [s, v_{sym} (C-O-C)]; 753 [s, γ (CH)]; 722 [m; CH₂-Rocking].
- **GC-MS:** $\tau = 26.6 \text{ min}$

- 7.6.7 Versuch der Umsetzung der Disäuren 6,6'-Dimethoxy-biphenyl-2,2'-dicarbonsäure 74 und 6,6'-Dioctoxy-biphenyl-2,2'-dicarbonsäure 8 zu den entsprechenden 2,2'-Dibrombiphenylen *rac*-72 bzw. *rac*-73.
- 7.6.7.1 Versuche zur Umsetzung mittels Barton-Reaktion.



Aus 1.00 mmol der Disäure wurde durch Zugabe eines vierfachen Überschusses an Thionylchlorid das entsprechende Disäurechlorid dargestellt. Nach Entfernen des unverbrauchten Thionylchlorids wurde der Rückstand in 5.00 ml Bromtrichlormethan gelöst und mit einer Lösung von 2.40 mmol (2.40 eq.) des Natriumsalzes des 2-Mercaptopyridin-N-oxid und 200 μ mol (0.20 eq.) 4-(N,N-Dimethylamino)pyiridin (DMAP) in 20.0 ml Bromtrichlormethan versetzt. Es entstand eine leuchtend gelbe Lösung, die vier Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach zwei Stunden bildete sich ein farbloser Niederschlag. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur weitere 12 Stunden nachgerührt. Nach Filtration über Celite wurde der Niederschlag gründlich mit Methylenchlorid gewaschen und die erhaltene gelbe Lösung vollständig eingeengt. Eine chromatographische Aufarbeitung des Rückstands mit Kieselgel und Methylenchlorid erbrachte eine Reisolierung des jeweiligen Edukts zu 10 – 17 %.

7.6.7.2 Versuche zur Darstellung von 6,6'-Dimethoxybiphenyl-2,2-dicarbonsäure-bis(2-thioxo-2H-pyridin-1-yl)-ester *rac*-**140**



Aus 1.50 mmol *rac*-**74** wurde mittels Thionylchlorid wie in 7.6.7.1 das Disäurechlorid dargestellt. Dieses wurde in 50.0 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und mit einer Suspension des Natriumsalzes des Mercaptopyridin-N-oxides (1.20 g, 6.00 mmol, 4.00 eq.) in 50.0 ml absolutem Methylenchlorid versetzt. Innerhalb von 2 Stunden verfärbte sich die Mischung gelb und ein farbloser Feststoff fiel aus. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde filtriert und der wasserlösliche Niederschlag mit Methylenchlorid gewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Es wurde ein gelblich-grüner Rückstand mit üblem Geruch erhalten. DC- und NMR-Proben zeigten, daß ein Gemisch entstanden war, welches jedoch nicht genauer charakterisiert werden konnte.

Auch die Zugabe von 4-N,N-Dimethylaminopyridin während der Veresterung erbrachte keinen Erfolg.





500 mg (1.50 mmol, 1.00 eq.) der 6,6'-Dimethoxy-biphenyl-2,2'-dicarbonsäure *rac*-**74** wurden wie in 7.6.7.1 beschrieben zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt. Unter Argon wurde dieses mit 37.5 mg (230 μ mol, 0.15 eq.) Aza-bis-isobutyronitril (AIBN) in 10.0 ml Bromtrichlormethan gelöst und zu einer Lösung von 492 mg (3.30 mmol, 2.20 eq.) des Natriumsalzes des 2-Mercaptopyridin-N-oxid **75** in 5.00 ml Bromtrichlormethan getropft. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat eingeengt. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde an 80.0 g Kieselgel mit einem Gradienten aus Methylen-chlorid und *iso*-Propanol chromatographisch gereinigt (\emptyset = 5.00 cm). Die erhaltenen Fraktionen konnten nicht eindeutig charakterisiert werden.

7.6.8 Darstellung des 6,6'-Dimethoxy-biphenyl-2,2'-dicarbonsäurediamids *rac*-**84** aus der 6,6'-Dimethoxybiphenyl-2,2'-dicarbonsäure *rac*-**74**



Nach der Umsetzung von 500 mg (1.66 mmol, 1.00 eq.) 2,2'-Dimethoxybiphenyl-6,6'dicarbonsäure *rac*-**74** zum Säurechlorid mittels 2.50 ml (1.52 g, 34.5 mmol, 20.8 eq.) Thionylchlorid wurde das überschüssige Thionylchlorid entfernt und der Rückstand im Eisbad gekühlt. 12.5 ml konzentrierte Ammoniaklösung wurden zugetropft und die Mischung 12 Stunden bei 3 °C belassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und in 30.0 ml 50 %igem Ethanol aufgenommen. Die Lösung wurde erhitzt und nach Zugabe einer Spatelspitze Aktivkohle heiß filtriert. Beim Abkühlen kristallisierten 336 mg (75 %) des farblosen Produktes aus, welches abgesaugt und anschließend im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute:	336 mg (75 %)		
Schmelzpunkt:	228 °C (Ethanol) (Lit.: 227 – 228 °C) ^[89]		
Molmasse:	C ₁₆ H ₁₆ O ₄ N ₂ 300.152 g/		/mol
R _f -Wert:	0.13 (Essigsäureethylester; Kieselgel)		
Elementaranalyse:		Berechnet:	G

aranalyse:		Berechnet:	Gefunden:
	C:	64.03	63.78
	H:	5.37	5.39
	N:	9.33	9.23



¹**H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d₆) δ = 3.50 (s; 6H, OCH₃); 6.95 (d; ³J_{3H-4H} = 7.47 Hz; 2H, 3H); 7.02 (d; ³J_{5H-4H} = 7.62 Hz; 2H, 5H); 7.05 (s; 2H, NH₂); 7.26 (ψ t; ³J_{4H-3H} = ³J_{4H-5H} = 7.9 Hz; 2H, 4-H); 7.78 (s; 2H, NH₂) Die Amidprotonen sind mit D₂O nicht austauschbar.

¹³C-NMR: (75 MHz, DMSO-d₆) δ = 56.59 (s; OCH₃); 113.28 (d; C-3); 119.70 (d; C-4); 123.68 (s; C-1); 129.31 (d; C-5); 140.05 (s; C-2); 157.20 (s; C-6); 172.00 (s; CO).

IR: (KBr-Preßling): \tilde{v} [cm⁻¹] = 3399 [s, v(CH₃)]; 3099 [s, br.; v(NH)]; 2835 [s; v (OCH₃)]; 1662 [s; v(NH)]; 1616 [s; v(C=O)]; 1573 [s; v(ArylC=C)]; 1468 [s; δ (CH₃)]; 1430 [s]; 1382 [s; δ _{sym}(CH₃)]; 1290 [w]; 1256 [s; v(Arylether)]; 1200 [m]; 1138 [w; v(COC)];]; 1050 [s; v(Arylether)]; 1002 [w]; 889 [w]; 810 [m; v(3 benach. arom. H)]; 744 [m]; 724 [s]; 612 [m]; 558 [m]. 7.6.9 Anwendung der *Hofmann*-Reaktion am racemischen 6,6'-Dimethoxy-biphenyl-2,2'-dicarbonsäurediamid *rac*-**84** zur Darstellung des racemischen Diaminobiphenyls *rac*-**86**



In einem 50 ml Becherglas wurden 80.0 μ l (1.44 mmol, 1.20 eq.) Brom und 360 mg (9.00 mmol, 6.00 eq.) Natriumhydroxid in 3.00 ml Wasser gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Eisbad wurden unter Rühren 200 mg (1.50 mmol, 1.00 eq.) des 6,6'-Dimethoxy-biphenyl-2,2'-dicarbonsäurediamids *rac*-**84** hinzugefügt. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur wurden 30.0 g Natriumsulfit zugegeben und mit Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Innerhalb von 15 Minuten wurde eine rote Lösung erhalten. Diese wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Pottasche gesättigt. Nach Filtration wurde die gelbstichige Lösung zweimal mit jeweils 10.0 ml Diethylether extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. GC-MS-Analyse des Rückstands deutete auf die Bildung eines Lactams und dessen Tautomers hin. Diese Vermutung wurde durch Arbeiten von *R. Labriola* bestätigt. Es gelang nicht, die Komponenten aus dem öligen Rückstand zu isolieren.

7.7 Aufbau des Octoxyderivates rac-7 mittels Suzuki-Kupplung

 7.7.1 Darstellung des (3-Hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-*tert.*-butylesters 90 aus 3-Aminophenol 89 und Di-*tert.*-butyl-dicarbonat (Boc₂O)



In einer ausgeheizten Apparatur, bestehend aus einem 250 ml Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Schutzgaszuleitung, wurden 5.00 g (2.39 mmol, 1.00 eq.) 3-Aminophenol **89** und 11.0 g (5.04 mmol, 2.10 eq.) *tert.*-Butylcarbonsäureanhydrid in 60.0 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Die Mischung wurde 5.5 Stunden unter Rückfluß und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der klebrige, ölige Rückstand wurde mit 20.0 ml Essigsäureethylester aufgenommen. Diese Lösung wurde nacheinander mit 15.0 ml 0.5 M Salzsäure, 10.0 ml Wasser, 10.0 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 10.0 ml gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde eingeengt und der zähe, gelbliche Rückstand in 10.0 ml Methylenchlorid gelöst und mit Hexan überschichtet. In der Kälte (1 °C) fielen 7.30 g (76 %) eines farblosen, festen Produktes aus.

Ausbeute:	7.30 g (76	\$ %)	
Schmelzpunkt:	119 – 120	119 – 120 °C (Methylenchlorid/Hexan) (Lit.: 119.5 – 120 °C) ^[13]	
Molmasse:	$C_{11}H_{15}O_{3}I$	N 209.243 g/mol	
R _f -Wert:	0.83 (C⊦	l ₂ Cl ₂ ; Kieselgel)	
	0.07 (He	xan : Essigsäureethylester = 10 : 1; Kieselgel)	

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	63.14	62.92
H:	7.23	7.39
N:	6.69	6.63



¹ H-NMR:	(300 MHz, CDCl ₃) δ = 1.52 (s; 9H, CH ₃); 5.71 (s, br.; 1H, OH);
	6.51 - 6.55 (m; 2H, 2-H und NH); 6.68 - 6.71 (m; 1H, 6-H); 7.07
	- 7.12 (m; 2H, 4-H, 5-H).
	Das Amidproton ist nicht mit D_2O austauschbar, jedoch ist das
	Phenolproton austauschbar
¹³ C-NMR:	(75 MHz, CDCl ₃) δ = 28.31 (q; CH ₃); 80.86 (s; <u>C</u> (CH ₃) ₃); 105.84
	(d; C-2); 110.20 (d; C-6); 110.66 (d; C-4); 129.89 (d; C-5);
	139.37 (s; C-3); 152.84 (s; C-1); 156.42 (s; CO).
IR:	(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm ⁻¹] = 3926 [s; v(OH)]; 2976 [s; v(Aryl-
	CH)]; 1694 [s; v(C=O)]; 1654 [s], 1597 [s], 1524 [s;
	v(ArylC=C)]; 1509 [s], 1467 [m], 1442 [s], 1391 [s], 1368 [s],
	1317 [s], 1249 [s], 1223 [s], 1157 [s], 1149 [s; ν(Arylether)]; 877
	[m; isoliertes H]; 772 [m; 3 benach. arom. H].
GC-MS:	$\tau = 12.1 \text{ min}$

7.7.2 Darstellung des (3-Octoxy-phenyl)-carbaminsäure-*tert*.-butylesters
 91 mittels der *Mitsunobo*-Ethersynthese aus 1-Octanol und (3-Hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-*tert*.-butylester



In einer ausgeheizten Apparatur, bestehend aus einem 500 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, 100 ml Tropftrichter und Schutzgaszuleitung, wurden unter Schutzgasatmosphäre 3.00 g (14.3 mmol, 1.00 eg.) 3-(N-tert.-butyloxycarbonylamino)phenol 90 in 200 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Bei 0 °C wurden 4.56 g (17.4 mmol, 1.20 eq.) Triphenylphosphin und 2.95 g (22.7 mmol, 1.60 eq.) 1-Octanol zugegeben. Nach einer Stunde wurden 4.02 g (23.1 mmol, 1.60 eq.) Diethylazodicarboxylat (DEAD) in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran unter Temperaturkontrolle (T = 0 - 5 °C) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 2 Stunden bei 0 °C gerührt. Nach weiteren 12 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Essigsäureethylester (10:1) chromatographisch (\emptyset = 5.00 cm; h = 15.0 cm) gereinigt. Es wurde ein gelbliches \hat{O} l erhalten, aus dem durch Zugabe von Hexan ein farbloser, mikrokristalliner Feststoff ausfiel. Das Rohprodukt wurde aus heißem Hexan umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle konnten einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen werden. Es wurden 2.30 g (59 %) des (3-Octoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester 91 erhalten.

Ausbeute:	2.30 g (59 %)
Schmelzpunkt:	63 – 65 °C (Hexan)
R _f -Wert:	0.67 (Hexan : Essigsäureethylester = 10 : 1; Kieselgel)

Molmasse:	$C_{19}H_{31}O_3N$	321.460 g/mol	
Elementaranalyse:		Berechnet:	Gefunden:
	C:	70.99	70.99
	H:	9.72	9.80
	N:	4.36	4.36

¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃)
$$\delta = 0.87$$
 (t; ³J_{CH3(h)-CH2(g)} = 6.38 Hz; 3H,
CH₃(h)); 1.27 - 1.30 (m; 8H, CH₂(d-g)); 1.40 - 1.42 (m; 2H,
CH₂(c)); 1.49 (s; 9H, CH₃); 1.69 - 1.78 (m; 2H, CH₂(b)); 3.91 (t;
³J_{CH2(a)-CH2(b)} = 6.60 Hz; 2H, CH₂(a)); 6.49 (s, br.; 1H, NH); 6.53
- 6.57 (m; 1H, 2-H); 6.77 - 6.80 (m; 1H, 4-H); 7.08 (m, br.; 1H,
6-H); 7.13 (ψ t; ³J_{5H-4H} = ³J_{5H-6H} = 8.13 Hz; 1H, 5-H).
Das Amidproton ist nicht mit D₂O austauschbar.

- ¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 14.08 (q; CH₃(h)); 22.63, 26.00 (t; CH₂), 28.30 (q; 3xCH₃); 29.22, 29.24, 29.33, 31.79 (t; CH₂ z. T. überlagert); 67.89 (t; CH₂(a)); 80.42 (s; <u>C</u>(CH₃)₃); 104.64 (d; C-2); 109.31 (d; C-4); 110.41 (d; C-6); 129.52 (d; C-5); 139.50 (s; C-1); 152.59 (s; C-3); 159.81 (s; CO).
- IR: $(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm^{-1}] = 3369 [s; v(-CO-<u>NH</u>-)]; 2979 [m; v(CH₂/CH₃)]; 2940 [s; v(CH₂/CH₃)]; 2921, 2854 [m; v(ArylCH)]; 1700 [s; v(C=O)]; 1607 [s; v(C=C)]; 1522 [s; v(C=O)]; 1442 [s; <math>\delta(CH_2)$]; 1392 [m; $\delta(CH_3)$]; 1365, 1317 [beide m, ^tBu]; 1278 [s; Arylether]; 1240 [s]; 1195 [s]; 1157 [s]; 1096 [w]; 1054 [m; Arylether]; 1033 [m]; 1008 [w]; 971 [w; di-subst. Aromat]; 884 [w]; 874 [w]; 844 [m]; 783 [m; 3 benach. arom. H]; 773 [w]; 760 [m]; 723 [w]; 688 [m]; 630 [w].

GC-MS: $\tau = 27.16 \text{ min}$

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Hexan erhalten.

```
Summenformel C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub> Molekulargewicht 321.45 [g/mol]
```

Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.25	x 0.25	Kristallform	farb	olose Nadeln
Kristallisation	S. 0.		Kristallklasse	mo	noklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c		Z	4	
Gitterkonstanten	a = 5.317 (1)	V [Å ³]	192	27.8 (4)
[Å]	b = 11.497 ((1)	D _{calc} [Mg / m ³]	1.1	08
	c = 31.587 ((2)			
	β = 93.24° (1)			
Meßdaten:					
Meßtemperatur		293 (2)	K Meßdaten von/bis	Θ	1.29 – 27.00°
Absorptionskorrektur		keine	gemessene Refle	xe	10666
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹] (0.074	unabhängige Refl	exe	3234
			beobachtete Refle	exe	2167 [I $\ge 2\sigma(I)$]
Lösung und Verfeinerung					
Lösungsverfahren	direkte Meth	node	Verfeinerung (F ²)		full matrix
S	1.058		Anzahl Variable		333
R(F)	0.0548		max. neg. Rest-		-0.121
			elektronendichte		
$w R(F^2)$	0.1107		max. Rest-		0.123
			elektronendichte		

7.7.3 Darstellung des *tert.*-Butyl-(2-lodo-3-octoxyphenyl)carbamat **11** durch lodierung von (3-Octoxy-phenyl)-carbaminsäure-*tert*.-butylester **91**

[III-May-21/22]





	1. ^t BuLi in Pentan <i>–</i> 20 °C		
91		11	
	2. I_2 in Et_2O		
	-100 °C		

In einer ausgeheizten Apparatur, bestehend aus einem 100 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, 50 ml Tropftrichter und Schutzgaszuleitung, wurde unter Schutzgasatmosphäre 1.00 g (3.65 mmol, 1.00 eq.) **91** in 30 ml absolutem Diethylether gelöst. Bei –20 °C (CaCl₂/Eis-Kältebad) wurden 5.40 ml (8.03 mmol, 2.20 eq.) *tert.*-Butyllithium in Pentan (1.5 M) zugetropft. Nach dreistündigem Rühren bei –20 °C wurde mittels eines Ethanol/Stickstoff-Kältebades die Reaktionsmischung auf –100 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde eine Lösung von 1.10 g (4.32 mmol, 1.20 eq.) lod in 20.0 ml absolutem Diethylether zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 30 Minuten in der Kälte nachgerührt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Die Lösung wurde mit 20.0 ml Wasser versetzt. Die abgetrennte organische Phase wurde mit 20.0 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand auf zwei verschiedenen Wegen aufgereinigt.

III-May-21: Der Rückstand wurde an einer Kieselgelsäule ($\emptyset = 3.50$ cm; h = 25.0 cm) mit einem Gemisch aus Hexan und Essigsäureethylester (20 : 1) gereinigt. Dabei konnten 700 mg (1.56 mmol, 43 %) des gewünschten Produkts sowie 30.0 mg eines Isomers erhalten werden. Beide Fraktionen zeigten bei GC-MS-Untersuchungen, daß sie die gleiche Massen hatten. Das gesuchte Produkt konnte aus Hexan bei 0 °C umkristallisiert werden und geeignete Kristalle der Röntgenstrukturanalyse unterworfen werden. Hierbei zeigte sich, daß es sich um das gewünschte Isomer handelte. Das Produkt fiel farblos aus, wurde aber innerhalb weniger Stunden beim Trocknen im Vakuum gelb.

III-May-22: Der Rückstand wurde in einer minimalen Menge Hexan gelöst und bei 0 °C auskristallisiert. Diese Kristalle waren elementaranalytisch rein. Aus der Mutterlauge wurden fraktionsweise weitere Kristalle erhalten. Diese sind unterschiedlich rein und enthalten teilweise erhebliche Mengen der isomeren Substanz. Die letzte Fraktionen Kristalle wurden mittels präparativer HPLC gereinigt.

Bedingungen für präparative HPLC Trennung:

Si-60 Hexan : i-Propanol = 100 : 1 Fluß 90 ml/min $\lambda = 280 \text{ nm}$

 $\tau = 3.25 \text{ min}$

Ausbeute:	1.11 g (68 %)

Schmelzpunkt: 65 °C (Hexan)

Molmasse: $C_{19}H_{30}O_3IN$

R_f-Wert:

0.30 (Hexan : Essigsäureethylester = 20 : 1; Kieselgel)

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	51.01	50.96
H:	6.76	6.76
N:	3.13	3.10



447.356 g/mol

- ¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 0.87$ (t; ³J_{CH3(h)-CH2(g)} = 7.98 Hz; 3H, CH₃(h)); 1.28 - 1.32 (m; 10H, CH₂(c-g)); 1.51 (s; 9H, CH₃); 1.76 - 1.85 (m; 2H, CH₂(b)); 3.99 (t; ³J = 6.36 Hz; 2H, CH₂(a)); 6.47 (dd; ³J_{4H-5H} = 8.22 Hz, ⁵J_{4H-6H} = 1.2 Hz; 1H, 4-H); 7.04 (s, br.; 1H, NH); 7.21 (dd; ³J_{5H-6H} = 9.00 Hz, ³J_{5H-4H} = 8.00 Hz; 1H, 5-H); 7.69 (dd; ³J_{6H-5H} = 9.00 Hz; ⁵J_{6H-4H} = 1.10 Hz; 1H, 6-H). Das Amidproton ist nicht mit D₂O austauschbar.
- ¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 14.11 (q; CH₃(h)); 22.64, 26.11 (t; CH₂), 28.28 (q; 3xCH₃); 29.09, 29.22, 29.24, 31.79 (t; CH₂ z. T. überlagert); 67.35 (t; CH₂(a)); 80.87 (s; <u>C</u>(CH₃)₃); 81.68 (s; C-2); 106.38 (d; C-4); 112.16 (d; C-6); 129.52 (d; C-5); 140.18 (s; C-3); 152.61 (s; C-1); 157.72 (s; CO).

IR:

(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm⁻¹] = 3386 [m; v(CO-<u>NH</u>)]; 2926 [s; v(CH₂/CH₃)]; 2854 [m; v(CH₂/CH₃)]; 1734 [m; v(CO)]; 1594 [s; δ (NH)]; 1518 [s; v(C=O)]; 1460 [s]; v(ArylC=C); 1409 [m; v(C(CH₃)₃)]; 1387 [m; v(C(CH₃)₃]; 1288 [m]; 1262 [s]; 1225 [s; v(Arylether)]; 1160 [s; v(C-I)]; 1017 [s, br.; v(Arylether)]; 878 [m]; 770 [m; 3 benach. arom. H]; 729 [w]; 642 [w]; 566 [m].
GC-MS: $\tau = 28.6 \text{ min}$

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Hexan erhalten.

Summenformel	C ₁₉ H ₃₀ INO ₃		Molekulargewicht [g/mol]	44	7.43
Kristallgröße [mm]	0.25 x 0.20	x 0.15	Kristallform	far	blose Nadeln
Kristallisation	S. O.		Kristallklasse	mo	onoklin
Raumgruppe	P21/c		Z	4	
Gitterkonstanten	a = 8.539 (1	I)	V [Å ³]	21	55.0 (4)
[Å]	b = 7.813 (1	I)	D _{calc} [Mg / m ³]	1.3	379
	c = 32.506	(2)			
	$\beta = 96.44^{\circ}$ ((1)			
Meßdaten:					
Meßtemperatur	293 (2	2) K	Meßdaten von/bis Θ)	2.40 – 30.96°
Absorptionskorrektu	ır	keine	gemessene Reflexe		8505
Absorptionskoeffizie	ent µ [mm⁻¹]	1.501	unabhängige Reflex	е	3289
			beobachtete Reflexe	9	2042 [I ≥ 2 σ (I)]
Lösung und Verfein	erung				
Lösungsverfahren	direkte Met	hode	Verfeinerung (F ²)		full matrix
S	1.194		Anzahl Variable		338
R(F)	0.0461		max. neg. Rest-		-0.339
	0.0746		elektronendichte [eÅ	Å⁻³]	
<i>w</i> R(F ²)	-		max. Rest-		0.358
			elektronendichte [eÅ	Å⁻³]	

7.7.4 Darstellung des 2-Bromoctoxybenzols **94** mittels *Williamson*-Ethersynthese



In einer ausgeheizten Apparatur, bestehend aus einem 500 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, 100 ml Tropftrichter und Schutzgaszuleitung, wurden 6.53 g (284 mmol, 1.10 eq.) Natrium in 250 ml absolutem Ethanol gelöst. Nachdem diese Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 25.0 ml (40.9 g, 236 mmol, 1.00 eq.) 2-Bromphenol **93** hinzugefügt. Mittels des Tropftrichters wurden dann 49.8 ml (54.8 g, 284 mmol, 1.10 eq.) 1-Bromoctan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das entstandene Natriumbromid abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert, dabei ging das Produkt bei 135 – 140 °C und 2.7 mbar über. Es wurden 40.2 g (60 %) eines farblosen Öls erhalten.

Bemerkung: Bromphenol ist übelriechend, und tagelang im Labor und an der Kleidung zu riechen, deshalb müssen die Apparatur und <u>alle</u> benutze Glasgeräte sorgfältig unter dem Abzug gespült werden.

Ausbeute: 40.2	2 g	(60	%)
----------------	-----	-----	----

Siedepunkt: 135 – 140 °C bei 2.7 mbar

C₁₄H₂₁OBr

Molmasse:

285.224 g/mol

Elementaranalyse:		Berechnet:	Gefunden:
	C:	58.96	58.92
	H:	7.42	7.41

С е

¹ H-NMR:	(75 MHz, CDCl ₃) δ = 0.89 (t; ${}^{3}J_{CH3-CH2(g)}$ = 6.81 Hz; 3H, CH ₃ (h));
	1.28 - 1.45 (m; 8H, CH ₂ (d-g)); 1.47 - 1.55 (m; 2H, CH ₂ (c)); 1.78
	- 1.88 (m; 2H, CH ₂ (b)); 4.01 (t; ${}^{3}J_{CH2(a)-CH2(b)}$ = 6.48 Hz; 2H,
	CH ₂ (a)); 6.78 - 6.89 (m; 2H, 3-H, 5-H); 7.21 - 7.26 (m; 1H, 4-H);
	7.52 (dd; ³ J _{6H-5H} = 7.80 Hz, ⁵ J _{6H-4H} = 1.65 Hz; 1H, H-6).
¹³ C-NMR:	(300 MHz, CDCl ₃) δ = 14.10 (q; CH ₃ (h)); 22.65, 25.97, 29.07,
	29.21, 29.28, 31.79 (t; CH ₂ z. T. überlagert); 69.10 (t; CH ₂ (a));
	112.21 (s; C-1); 113.14 (d; C-3); 121.53 (d; C-5); 128.33 (d; C-
	4); 133.26 (d; C-6); 155.44 (s; C-2).
IR:	(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm ⁻¹] = 2926 [s; v(CH ₂ /CH ₃)]; 2855 [s;
	v(CH ₂ /CH ₃)]; 1589 [m; v(AryIC=C)]; 1483, 1467, 1442 [alle s;
	δ(CH ₂)]; 1378 [w; δ(CH ₃)]; 1278 [s; ν(Arylether)]; 1249 [s]; 1161
	[w]; 1126 [w]; 1051 [m; v(Arylether)]; 1031 [s]; 746 [s; di-subst.
	Aromat]; 666 [w; v(ArylC-Br)].
GC-MS:	$\tau = 10.9 \text{ min}$

7.7.5 Darstellung der 2-Octoxyphenylboronsäure **10** aus 2-Bromoctoxybenzol **94**

[III-May-4]



In einer ausgeheizten Apparatur, bestehend aus einem 500 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, 100 ml Tropftrichter und Schutzgaszuleitung, wurden 10.0 g (35.0 mmol, 1.00 eq.) 2-Octoxybrombenzol **94** in 150 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mittels eines *iso*-Propanol/Trockeneisgemisches auf –75 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb einer Stunde 15.5 ml (38.6 mmol, 1.10 eq.) *n*-Butyllithium in Hexan (2.5 M) zugetropft. Nach einer weiteren Stunde 168 wurde mittels des Tropftrichters unter Temperaturkontrolle eine Lösung von 8.90 g (10.4 ml, 38.6 mmol, 1.10 eq.) Tri-*n*-butylborat gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 12 Stunden nachgerührt, wobei sich das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmte. Zur Lösung wurden 150 ml Wasser und 150 ml Diethylether zugegeben. Die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit jeweils 50.0 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei das Wasserbad bei Raumtemperatur gehalten wurden. Der Rückstand wurde aus Wasser umkristallisiert. Es wurden 8.25 g (98 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Ausbeute:	8.25 g (98 %)	
Schmelzpunkt:	44 °C (Wasser)	
Molmasse:	$C_{14}H_{23}O_3$	239.333 g/mol
R _f -Wert:	0.08 (Hexan : Essigsäureethylester =	10 : 5; Kieselgel)



¹ H-NMR:	(300 MHz, CDCl ₃) δ = 0.87 (t; ${}^{3}J_{CH3(h)-CH2(g)}$ = 6.70 Hz; 3H,
	CH ₃ (h)); 1.28 - 1.47 (m; 10H, CH ₂ (c-g)); 1.78 - 1.83 (m; 2H,
	CH ₂ (b)); 4.05 (t; ${}^{3}J_{CH2(a)-CH2(b)} = 6.59$ Hz; 2H, CH ₂ (a)); 6.38 (s,
	br.; 2H, OH); 6.88 (d; ${}^{3}J$ = 6,59 Hz, 1H, 3-H); 7.00 (t; ${}^{3}J_{5H-4H}$ =
	7.36 Hz, ³ J _{5H-6H} = 7.24 Hz; 1H, 5-H); 7.39 (m; 1H, 4-H); 7.85 (d;
	³ J _{6H-5H} = 7.25 Hz; 1H, 6-H).
13	

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 14.06 (q; CH₃(h)); 22.61, 26.01, 29.13, 29.21, 29.26, 31.74 (t; CH₂ z. T. überlagert); 68.38 (t; CH₂(a)); 110.79 (d; C-3); 121.04 (d; C-5); 132.75 (d; C-4); 136.77 (d; C-6); 164.04 (s; C-2).

Das Signal zu C-1 ist nicht zu erkennen.

FT-IR:(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm⁻¹] = 3386 [m, br.; v(OH)]; 2926 [s;
v(CH₂/CH₃)]; 2855 [s; v(CH₂/CH₃)]; 1602 [s; v(ArylC=C)]; 1576
[m; v(ArylC=C)]; 1490 [s; v(ArylC=C)]; 1456 [s]; 1349 [s]; 1292
[m]; 1237 [s; v(Arylether)]; 1162 [m]; 1088 [m; v(C-O-C)]; 1050
[m; v(Arylether)]; 1021 [m]; 997 [m]; 826 [w]; 791 [m]; 759 [s;
v(4 benach. arom. H]; 729 [m]; 662 [m]; 612 [w]; 569 [w].

Zum Reinigen der Substanz für eine elementaranalytische Untersuchung wurde das 2-(2-Octoxy-phenyl)-[1,3,6,2]-dioxazaboran **95** synthetisiert.



	Diethanolamin in Toluol	
10		95
	am Wasserabscheider	

Eine 1 : 1-Mischung aus 2-Octoxyphenylboronsäure **10** und Diethanolamin wurde in Toluol gelöst und solange am Wasserabscheider erhitzt bis sich die berechnete Menge Wasser abgeschieden hatte. Beim Abkühlen der Mischung kristallisierte das Produkt als feine farblose, watteartige Substanz aus, die aus Toluol umkristallisiert und mit Diethylether gewaschen wurde. Es wurden 90 % **95** bezogen auf eingesetzte 2-Octoxyphenylboronsäure **10** erhalten.

Ausbeute:	(90 %)		
Schmelzpunkt:	144.5 °C (Toluol)		
R _f -Wert:	0.60 (Hexan : Essigsäureethylester = 2 : 1; Kieselgel)		
Molmasse:	$C_{18}H_{30}NO_2B$	305.243 g	/mol
Elementaranalyse:		Berechnet:	Gefunden:
	C:	67.72	67.54
	H:	9.47	9.40
	N:	4.39	4.29



¹H-NMR: $(300 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3) \delta = 0.87 \text{ (t; } {}^{3}\text{J} = 6.61 \text{ Hz}; 3\text{H}, \text{CH}_3(\text{h})); 1.20 \text{ -}$ 1.41 (m; 10H, 5xCH₂(c-g)); 1.78 – 1.89 (m; 2H, CH₂(b)); 2.85 -2.88 (m; 2H, CH₂(5'H^a und 7'H^a)); 3.35 - 3.48 (m; 2H, CH₂(4'H^a und 8'H^a)); 3.85 - 3.95 (m; 2H, CH₂(5'H^b und 7'H^b); 3.95 (t; ${}^{3}J =$ 6.59 Hz; 2H, CH₂(a)); 4.05 - 4.15 (m; 2H, CH₂(4'H^b und 8'H^b); 5.70 (s, br.; 1H, NH; austauschbar mit D_2O); 6.76 (d; ³J = 6.8 Hz; 1H, 3-H); 6.93 (dd; ${}^{3}J = 7.20$ Hz, ${}^{4}J = 0.85$ Hz; 1H, 5-H); 7.18 (m; 4-H); 7.61 (dd; ${}^{3}J = 7.12$ Hz, ${}^{4}J = 1.80$ Hz; 1H, 6-H). Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von HMQC- und HMBC-Experimenten. ¹³C-NMR: $(75 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3) \delta = 14.07 \text{ (q; CH}_3(\text{h})); 22.62, 26.27, 29.26,$ 29.45, 29.74, 31.77 (t; CH₂); 67.61 (t; CH₂(a)); 109.96 (d; C-3); 121.05 (d; C-5); 128.48 (d; C-4); 134.46 (d; C-6); 160.98 (s; C-2); Das Signal zu C-1 ist nicht sichtbar. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von HMQC- und HMBC-Experimenten.

Hydrolyse mit etherischer (2N) Schwefelsäure ergab 2-Octoxyphenylborsäure **10** mit einer Ausbeute von 79% bezogen auf das eingesetzte **95**.

 7.7.6 Suzuki-Kupplung des (2-lodo-3-octoxy-phenyl)-carbaminsäuretert.-butylesters 11 und der 2-Octoxyphenylboronsäure 10 zum racemischen (6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl)-carbaminsäure-tert.butylester rac-96



Unter Argon wurden 618 mg (2.47 mmol, 1.00 eg.) 2-Octoxyphenylborsäure 10 in 14.0 ml absolutem Dimethoxyethan (DME) in einer ausgeheizten Apparatur bestehend aus einem 25 ml Zweihalskolben und Rückflußkühler gelöst. Durch den mit einem Septum verschlossenem Hals wurden zwei Lösungen, 377 mg (3.36 mmol, 1.36 eq.) Kalium *tert.*-Butylat in 1.70 ml Wasser und 46.2 mg (0.04 mmol, 0.02 eq.) Pd(PPh₃)₄ in 1.00 ml absolutem Dimethoxyethan, dazugespritzt. Nach 5 minütigen Rühren wurde 1.00 g (2.24 mmol, 0.91 eg.) des festen (2-lodo-3-octoxy-phenyl)carbaminsäure-*tert.*-butylesters **11** hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 36 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde über Celite abfiltriert. Die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit 5.00 ml Hexan ausgeschüttelt. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit einer Mischung aus Hexan und Essigsäureethylester (10:1) an 100 g Kieselgel chromatographiert (\emptyset = 4.00 cm, h = 22.0 cm). Die erhaltene Fraktion wurde dann für analytische Zwecke bei 190 °C und 0.1 mbar kugelrohrdestilliert. Insgesamt konnten 800 mg (68 %) eines gelblichen Öls erhalten werden.

2.67

Ausbeute:	800 mg (68 %)			
Siedepunkt:	190 °C bei 0.1 mbar			
Molmasse:	C ₃₃ H ₅₁ NO ₄ 525.772 g/mol			
R _f -Wert:	0.44 (Hexan : Essigsäureethylester = 10:1; Kieselgel)			
Elementaranalyse:	Berechnet: Gefund			
	C:	75.39	75.16	
	H:	9.87	9.58	

N:



2.66

¹H-NMR:

(300 MHz, CDCl₃) $\delta = 0.85$ (2 ineinander verschachtelte t; ³J_{CH3(h)-CH2(g)} = ³J_{CH3(h')-CH2(g')} = 7.02 Hz; 6H, CH₃(h) und CH₃(h')); 1.15 - 1.26 (m; 20H, CH₂(c-g und c'-g'); 1.41 (s; 9H; ^tBu(C<u>H</u>₃)₃); 1.49 - 1.52 (m; 2H, CH₂(b oder b')); 1.55 - 1.59 (m; 2H; CH₂(b oder b')); 3.77 - 3.84 (m; 4H, CH₂(a oder a'); 3.84 -3.92 (m; 4H, CH₂(a oder a')); 6.32 (s, br.; 1H, NH); 6.62 (d; ³J_{5H-4H} = 7.68 Hz; 1H, 5-H); 6.96 - 7.02 (m; 2H, 3'-H und 5'-H); 7.14 (m; 1H, 3-H); 7.23 (ψ t; ³J_{4H-3H} = ³J_{4H-5H} = 8.34 Hz; 1H, 4-H); 7.32 (m; 1H, 4'H); 7.69 (d; ³J_{3H-4H} = 8.34 Hz; 1H, 6'-H). Das Amidproton ist nicht mit D₂O austauschbar.

¹³ C-NMR:	(75 MHz, CDCl ₃) δ = 14.10 (q; CH ₃ (h und h')); 22.65, 25.81
	(jeweils t; CH ₂ -Ketten); 28.29 (q; C(<u>C</u> H ₃) ₃), 79.94 (s; <u>C</u> (CH ₃) ₃);
	29.07, 29.10, 29.15, 29.18, 29.22, 29.24, 31.73 (jeweils (t; CH ₂ -
	Ketten), 107.01 (d; C-5); 111.88 (d; C-3); 112.59 (d; C-3');
	117.54 (s; C-1); 120.66 (d; C-5'); 122.89 (s; C-1'); 128.44 (d; C-
	4'); 129.17 (d; C-6'); 132.71 (d; C-4); 137.23 (s; C-2); 152.88
	(s; C-2' oder C-6); 156.65 (s; C-2' oder C-6); 156.73 (s; CO).
IR:	(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm ⁻¹] = 3423 [w; v(NH)]; 2927 [s,
	v(CH ₂ /CH ₃)]; 2856 [s; v(CH ₂ /CH ₃)]; 1735 [s; v(C=O)]; 1593 [s;
	v(C=O)]; 1522 [m; v(ArylC=C)]; 1493 [m]; 1465 [s]; 1450 [s];
	1434 [s]; 1391 [w; v(C(CH ₃) ₃)]; 1367 [w; v(C(CH ₃) ₃)]; 1294 [m];
	1257 [s; v(Arylether)]; 1159 [s; v(C-O-C)]; 1047 [m;
	v(Arylether)]; 886 [w]; 784 [w; 3 benach. arom. H]; 751 [m; 4
	benach. arom. H].
GC-MS:	$\tau = 29.4 \text{ min}$

 7.7.7 Darstellung des racemischen 6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl-amins rac-88 durch Abspaltung der Schutzgruppe im racemischen (6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl)-carbaminsäure-*tert.*-butylester rac-96

[IV-May-44]



1.50 g (2.35 mmol) des racemischen (6,2'-Bisoctoxy-biphenyl-2-yl)-carbaminsäure*tert.*-butylester *rac*-**96** wurden in 15.0 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren mit 15.0 ml Trifluoressigsäure versetzt. Der Ansatz wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann am Rotationsverdampfer eingeengt. Der ölige Rückstand wurde erneut in 20.0 ml Methylenchlorid gelöst und mit soviel gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gerührt bis die wäßrige Phase basisch blieb (Schaumentwicklung!). Die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit jeweils 10.0 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10.0 ml Wasser gegengewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel chromatographisch gereinigt (50.0 g Kieselgel; Essigsäureethylester : Cyclohexan = 5 : 2). Es wurden 850 mg (85 %) eines braunen Öls erhalten.

Ausbeute:	850 mg (85 %)	
Molmasse:	$C_{28}H_{43}NO_2$	425.650 g/mol
R _f -Wert:	0.51 (Essigsäureethylester : Cyclohe	exan = 5 : 2; Kieselgel)



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 0.85$ (zwei ineinander verschachtelte t, ³J_{CH3(h)-CH2(g)} = ³J_{CH3(h)-CH2(g)} = 7.23 Hz; 6H, CH₃(h) und CH₃(h')); 1.17 - 1.60 (m; 25H, AlkylH); 3.75 - 3.93 (m; 4H, CH₂(a) und CH(a')); 6.37 (dd; ³J_{3H-4H} = 8.13 Hz, ⁴J_{3H-5H} = 0.87 Hz; 1H, 3-H); 6.41 (dd; ³J_{5H-4H} = 8.13 Hz, ⁴J_{5H-3H} = 0.87 Hz; 1H, 5-H); 6.94 -7.01 (m; 2H, Aryl'H); 7.06 (ψt, ³J_{4H-3H} = 8.13 Hz, ³J_{4H-5H} = 8.91 Hz; 1H, 4-H); 7.16 - 7.19 (m; 1H, Aryl'H); 7.27 - 7.28 (m; 1H, Aryl'H).

Das Signal des Aminprotons ist nicht zu erkennen.

¹³ C-NMR:	(75 MHz, CDCl ₃) $\delta = 1$	4.10 (q; CH ₃ (h))	; 22.66, 25.83, 29.21,
	29.25, 31.75 (alle t; CH	₂ (b-g) und CH ₂ (t	oʻ-gʻ) z. T. überlagert);
	68.30 (t; CH ₂ (a)); 68.34	(t; CH ₂ (a')); 102.	75 (d; C-5); 108.46 (d;
	C-3); 113.09 (d; C-3'); 1	14.36 (s; C-1); 1	20.80 (d; C-5'); 124.51
	(s; C-1'); 128.43 (d; C-	4'); 128.61 (d; 0	C-6'); 132.34 (d; C-4);
	145.04 (s; C-2); 156.93	(s; C-2' oder C-6); 157.51 (s; C-2' oder
	C-6).		
IR:	(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm ⁻¹]	= 3476 [m; v(N	H ₂)]; 3381 [m; ν(NH ₂)];
	3062 [w]; 2924 [s; v(C⊢	I ₃ /CH ₂]; 2855 [s;	v(CH ₃ /CH ₂]; 1615 [s;
	$\delta(NH_2)$]; 1591 [s; $\nu(Ary$	IC=C)]; 1501 [m	n]; 1464 [s]; 1445 [s];
	1386 [w]; 1320 [w]; 129	2 [w]; 1257 [s; v	v(Arylether)]; 1131 [m;
	v(C-O-C)]; 1094 [m]; 104	48 [m]; 1004 [w];	779 [w]; 752 [m]; 722
	[m].		
HR-MS:	$C_{28}H_{43}O_2N$	berechnet:	gefunden:
	(EI, 70 eV): [M+H]⁺	426.33719	426.33698
GC-MS:	τ = 32.8 min		

7.8 Darstellung des Binaphthylderivates rac-5

7.8.1 Darstellung des 1-Methoxy-naphthalin-2-carbonsäure-methylesters 112 aus 1-Hydroxy-2-naphthoesäure 113

Lit.: [5]

[III-May-61]



In einer ausgeheizten Apparatur bestehend aus einem 500 ml Dreihalskolben, Rückflußkühler, 250 ml Tropftrichter und Schutzgaszuleitung wurde eine Suspension aus 6.40 g (268 mmol, 2.53 eq.) weißölfreiem Natriumhydrid* in 115 ml absolutem Dimethylformamid gerührt. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung von 20.0 g (106 mmol, 1.00 eq.) 1-Hydroxy-2-naphthoesäure **113** in 115 ml absolutem Dimethylformamid in mehreren Portionen zugegeben. Dabei bildete sich ein fester Schaum, der sich durch Zugabe von 20.0 ml Dimethylformamid und 20.0 ml (45.5 g, 320 mmol, 3.02 eq.) Methyliodid löste. Die so entstandene Lösung wurde unter Rühren für 3 Stunden auf 60 °C erwärmt. Dann wurden weitere 850 mg (35.0 mmol, 0.33 eq.) Natriumhydrid und 9.10 ml (20.7 g, 145 mmol, 1.37 eq.) Methyliodid hinzugefügt und eine weitere Stunde bei 60 °C gerührt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie vorsichtig auf 200 ml 2 M Salzsäure gegeben. Das sich abscheidende Öl wurde abgetrennt und die salzsaure Lösung mit insgesamt 400 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit 100 ml 2 M Salzsäure, 100 ml 2 M Natriumsulfitlösung, 100 ml 2 M Sodalösung und 100 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der dunkle Rückstand im Vakuum destilliert, wobei das Produkt bei 0.5 mbar und 117 – 121 °C als gelbes Öl überging.

* Die weißölhaltige NaH-Suspension wurde unter Argon mit absolutem Pentan gründlich gespült.

Ausbeute:	18.3 g (80 %) (Lit.: 89 %) ^[5]	
Siedepunkt:	117 – 121 °C bei 0.5 mbar (Lit.:	107 – 112 °C bei 0.5 mbar) ^[5]
Molmasse:	$C_{13}H_{12}O_3$	216.236 g/mol
R _f -Wert:	0.63 (Methylenchlorid, Kieselgel)	

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	72.21	72.23
H:	5.59	5.50



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.97 (s; 3H, OCOCH₃); 4.05 (s; 3H, OCH₃); 7.53 - 7.61 (m; 3H, arom. H); 7.82 - 7.86 (m; 2H, arom. H); 8.24 - 8.25 (m; 1H, arom. H).

¹³ C-NMR:	(75 MHz, CDCl ₃) δ = 52.24 (q; OCO <u>C</u> H ₃); 63.38 (q; OCH ₃);
	119.14 (s; C-10); 123.56, 126.50, 126.63, 127.83, 128.30 (alle
	d; arom C, z. T. überlagert); 128.52 (s; C-2); 136.74 (s; C-5);
	158.26 (s; C-1); 166.66 (s; CO).
IR:	(NaCl-Film): \tilde{v} [cm ⁻¹] = 3057 [w; v(Aryl-CH)]; 2997, 2949
	[beide w; $v(CH_3)$]; 2846 [w; $v(OCH_3)$ Arylether]; 1725 [s;
	v(C=O)]; 1626, 1598, 1570, 1505 [alle w; v(ArylC=C)]; 1466,
	1444, 1434 [alle w; $\delta(CH_3)$]; 1373 [m; $\delta_{sym}(CH_3)$]; 1343 [m];
	1278 [s; Arylether]; 1239 [s]; 1214 [w,v _{sym} (C-O)]; 1191[w]; 1153
	[w; v(C-O-C)]; 1135 [m]; 1084 [m; Arylether]; 1001 [w, br.]; 873,
	829, 805, 786, 768, 715 [alle w].
GC-MS:	$\tau = 11.6 \text{ min}$

7.8.2 Darstellung des racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-carbonsäuremethylesters *rac*-**114** aus 1-Bromnaphthalin **111**['] und 1-Methoxynaphthalin-2-carbonsäure-methylester **112**

```
Lit.: [5] [III-May-62]
```



In einer ausgeheizten Apparatur bestehend aus einem 250 ml Dreihalskolben, Rückflußkühler, Tropftrichter und Schutzgaszuleitung wurden 923 mg (338.0 mmol, 1.56 eq.) Magnesiumspäne angeätzt und mit 5.00 ml absolutem Diethylether bedeckt. Unter Argonatmosphäre wurde eine Lösung aus 5.00 g (24.3 mmol, 1.80 eq.) 1-Bromnaphthalin **111**[•] in 75.0 ml absolutem Diethylether vorsichtig hinzu gegeben und nach Anspringen der Reaktion zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur trüben Mischung wurden 75.0 ml absolutes Benzol hinzugefügt und die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt. In einem weiteren ausgeheizten 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Schutzgaszuleitung wurde eine Lösung aus 2.92 g (13.5 mmol, 1.00 eq.) Methyl-1-methoxy-naphthoat **112** in 40.0 ml absolutem Benzol vorgelegt. Die Grignardlösung wurde mittels eines Teflonschlauches in diesen Kolben innerhalb von 5 Minuten tropfenweise überführt. Die Mischung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann weitere zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Mischung wurden 230 ml 2 M Salzsäure hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mit Diethylether verdünnt und mit jeweils 30.0 ml 2 M Salzsäure, 2 M Sodalösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde per Destillation von Verunreinigungen befreit. GC-MS und NMR zeigen, daß das zurückbleibende Harz das gewünschte Produkt ist. Für spätere Synthesen wurde dieses Harz ohne weitere Reinigung verseift.

Ausbeute: Molmasse: 3.60 g (85 %) (Lit.: 92 %)^[5] C₂₂H₁₆O₂

312.368 g/mol



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.41 (s; 3H, CH₃); 7.16 - 7.31 (m; 5H, arom. H); 7.37 - 7.53 (m; 3H; arom. H); 7.92 - 8.06 (m; 5H, arom. H).

¹³ C-NMR:	(75 MHz, CDCl ₃) δ = 51.84 (q; COCH ₃); 125.15 (d; C-3');
	125.68 (d; C-7'); 125.74 (d; C-3); 125.99 (d; C-9'); 126.01 (d;
	C-8'); 126.67 (d; C-8 oder C-9); 126.95 (d; C-2'); 127.62 (d; C-
	7); 127.79 (d; C-4'); 127.85 (d; C-6); 128.05 (d; C-4); 128.08 (d;
	C-8 oder C-9); 128.16 (d; C-6'); 128.66 (s; C-2); 132.94 (s; C-
	10'); 133.14 (s; C-10); 133.21 (s; C-5'); 134.83 (s; C-5); 136.94
	(s; C-1'); 140.25 (s; C-1); 168.02 (s; CO).
	Die Zurodnung der Signale erfolgte mit Hilfe von HMQC- und HMBC-
	Experimenten.
GC-MS:	$\tau = 29.12 \text{ min}$

7.8.3 Darstellung der racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-carbonsäure *rac*-**115** durch alkalischer Verseifung des racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-carbonsäuremethylesters *rac*-**114**



3.40 g (11.3 mmol, 1.00 eq.) Binaphthoesäuremethylester *rac*-**114** wurden in 250 ml Ethanol gelöst und mit einer Lösung von 1.22 g (21.7 mmol, 1.92 eq.) Kaliumhydroxid in 5.00 ml Wasser 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Mittels eines Rotations-verdampfers wurde das Ethanol entfernt. Die zurückbleibende wäßrige Lösung wurde mit 20.0 ml Wasser verdünnt. Diese Lösung wurde zweimal mit 30.0 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wurde mit Salzsäure auf pH 2 gebracht, wobei die Säure *rac*-**115** ausfiel. Das Rohprodukt wurde aus Benzol umkristallisiert. So konnten 2.70 g (80 %) farbloser Kristalle gewonnen werden.

EtOH/H₂O, Δ , 2 h

Ausbeute:	2.70 g (80 %)			
Schmelzpunkt:	zers. 180 °C (Benzol)			
Molmasse:	C ₂₁ H ₁₄ O ₂ 298.341 g/mol			
Elementaranalyse:		Berechnet:	Gefunden ^[137]	
	C:	84.54	84.75	
	H:	4.73	4.94	



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.05 - 7.08 (m; 1H, arom. H); 7.10 - 7.28 (m; 4H, arom. H); 7.37 - 7.45 (m; 1H, arom. H); 7.46 - 7.52 (m; 2H, arom. H); 7.86 - 7.96 (m; 4H, arom. H); 8.01 - 8.04 (m; 1H, arom. H).

Das Signal des Säureprotons ist nicht zu erkennen.

- ¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 125.64 (d; C-3'); 126.13 (d; C-7'); 126.33 (d; C-3); 126.49 (d; C-9'); 126.56 (d; C-8'); 127.16 (d; C-8 oder C-9); 127.44 (d; C-2'); 127.61 (d; C-7); 128.26 (d; C-4'); 128.37 (d; C-6); 128.52 (d; C-4); 128.58 (d; C-8 oder C-9); 128.68 (d; C-6'); 128.74 (s; C-2); 132.29 (s; C-10'); 133.59 (s; C-10); 133.68 (s; C-5'); 135.60 (s; C-5); 136.92 (s; C-1'); 141.64 (s; C-1); 171.56 (s; CO). Zuordnung erfolgte durch Vergleich des Spektrums mit dem des Esters *rac*-
- IR: (KBr-Preßling): \tilde{v} [cm⁻¹] = 3068 [m, br.; v(OH)]; 1696 [s; CO]; 1619 [w]; 1595, 1564, 1504 [alle w; v(ArylC=C)]; 1470, 1413, 1374 [alle w]; 1327 [s]; 1291 [m]; 1254, 1167, 1141 [alle w]; 1016 [m], 951 [w, br.]; 872, 839, 803 [alle m]; 771 [s]; 685 [s]; 628 [w].

114.

7.8.4 Darstellung des [1,1']-Binaphthyl-2-yl-carbaminsäure-*tert.*-butylester *rac*-116 aus [1,1']-Binaphthyl-2-carbonsäure *rac*-115, Diphenylphosphorylazid (DPPA) 106 und Triethylamin in *tert.*-Butanol



Unter Argon wurden 1.00 g (3.35 mmol, 1.00 eq.) [1,1']-Binaphthyl-2-carbonsäure *rac*-**115**, 922 mg (3.35 mmol, 1.00 eq.) Diphenylphosphorylazid (DPPA) und 339 mg (3.35 mmol, 1.00 eq.) Triethylamin (TEA) in 50.0 ml *tert.*-Butanol gelöst und 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in 10.0 ml Methylenchlorid aufgenommen und jeweils mit 20.0 ml 5%iger Zitronensäurelösung, Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. 1.10 g des zurückbleibenden gelben Öls wurde mit Methylenchlorid an 100 g Kieselgel chromatographisch gereinigt. Das Produkt konnte aus heißem Hexan umkristallisiert werden und als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 57 % erhalten werden.

Ausbeute:	700 mg (57 %)	
Schmelzpunkt:	130.5 °C (Hexan)	
Molmasse:	$C_{25}H_{23}O_2N$	369.463 g/mol
R _f -Wert:	0.63 (Methylenchlorid; Kieselgel)	

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	81.27	81.35
H:	6.27	6.19
N:	3.79	3.80



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.36 (s; 9H, CH₃); 6.13 (s, br.; 1H, NH); 6.98 (d; J_{?-?} = 8.43 Hz; 1H, arom. H); 7.15 - 7.20 (m; 2H, arom. H); 7.30 - 7.36 (m; 5H, arom. H); 7.44 - 7.68 (m; 2H, arom. H); 7.62 - 7.68 (m; 1H, arom. H); 7.84 - 8.03 (m; 1H, arom. H); 8.43 (d; J_{?-?} = 9.06 Hz; 1H, arom. H). Das Amidproton ist nicht mit D₂O austauschbar.

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 28.18 (q; CH₃); 80.55 (s; <u>C(</u>CH₃)₃); 119.60 (d; C-3); 123.56 (s; C-1); 124.31 (d; C-7); 125.69 (d; C-9); 125.80 (d; C-9'); 125.96 (d; C-3'); 126.27 (d; C-8); 126.39 (d; C-7'); 126.72 (d; C-8'); 128.39 (d; C-6'); 128.73 (d; C-4); 128.82 (d; C-6); 128.89 (d; C-4'); 128.94 (d; C-2'); 130.09 (s; C-5); 132.55 (s; C-10'); 133.17 (s; C-1');133.31 (s; C-10); 134.02 (s; C-5'); 134.45 (s; C-2); 152.93 (s; CO).

> Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von HMQC- und HMBC-Experimenten.

- IR: $(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm^{-1}] = 3416 [s, v(NH)], 3058 [w, v(CH_2/CH_3)], 1722 [s, v(C=O)], 1622 [m], 1600 [m, v(ArylC=C)], 1501 [s, <math>\delta$ (NH)], 1455 [w], 1428 [m], 1390 [w, v(C(CH_3)_3)], 1367 [m; v(C(CH_3)_3)], 1279 [m], 1227 [s, v(C-N)], 1157 [s, v(C-O-C)], 1084 [m], 1068 [m], 1042 [m], 954 [m], 929 [m], 884 [m], 865 [m], 816 [s], 806 [m], 784 [s], 747 [m], 620 [w].
- GC-MS: als [1,1']-Binaphthyl-2-yl-amin rac-6 bei 29.2 min

7.8.5 Darstellung des racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-yl-amins *rac*-6 aus [1,1']-Binaphthyl-2-yl-carbaminsäure-*tert.*-butylester *rac*-116

[IV-May-6/16/35]



5.00 g (13.5 mmol, 1.00 eq.) [1,1']-Binaphthyl-2-yl-carbaminsäure-*tert*.-butylester *rac*-**116** wurden in 20.0 ml Methylenchlorid gelöst und mit 20.0 ml Trifluoressigsäure versetzt. Die Lösung wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand mit 50.0 ml Methylenchlorid aufgenommen. Vorsichtig wurde mit so viel gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (starkes Schäumen!) ausgeschüttelt, bis die wäßrige Phase basisch blieb. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit jeweils 20.0 ml Methylenchlorid gegengewaschen. Die gesammelten organische Phasen wurden noch einmal mit 20.0 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde bei 0.5 mbar und 200 °C Ölbadtemperatur sublimiert. Es wurden 3.00 g (82 %) des Amins *rac*-**6** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute:	3.00 g (82 %)	
Schmelzpunkt:	179 – 182 C (subl.) (Lit.: 175 – 1	178 °C) ^[5]
Molmasse:	$C_{20}H_{15}N$	269.346 g/mol
R _f -Wert:	0.52 (Methylenchlorid; Kieselgel)	

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	89.19	89.01
H:	5.61	5.59
N:	5.20	5.04



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.49 (s; 2H, NH); 6.99 - 7.01 (m; 1H, arom. H), 7.09 - 7.29 (m; 1H, arom. H); 7.30 -7.33 (m; 1H, arom. H); 7.38 - 7.41 (m; 2H, arom. H); 7.46 - 7.51 (m; 2H, arom. H), 7.61 - 7.66 (m; 1H, arom. H); 7.76 - 7.80 (m; 3H, arom. H); 7.94 - 7.97 (m; 2H, arom. H). Die Aminprotonen sind nicht mit D₂O austauschbar.

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 117.46 (s; C-1); 118.10 (d; C-3); 122.17 (d; C-7); 124.46 (d; C-9); 125.85 (d; C-9'); 126.17 (d; C-3'); 126.34 (d; C-8); 126.41 (d; C-7'); 127.86 (d; C-8'); 127.98 (s; C-5); 128.19 (d; C-6'); 128.37 (d; C-4); 128.98 (d; C-6); 129.04 (d; C-4'); 132.43 (s; C-10'); 134.19 (s; C-1'); 134.35 (s; C-10); 134.64 (s; C-5'); 141.78 (s; C-2).

> Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von HMQC- und HMBC-Experimenten.

IR: (KBr-Preßling): \tilde{v} [cm⁻¹] = 3476 [m, v(NH)], 3385 [s, v(NH)], 3058 [m, v(CH₂/CH₃)], 1684 [m, δ (NH)], 1621 [m], 1598 [m, v(ArylC=C)], 1526 [m, v(ArylC=C)], 1506 [s, v(ArylC=C)], 1429 [m], 1385 [w], 1339 [w], 1269 [m, v(C-N)], 1232 [m], 1212 [m], 1147 [w], 1016 [w], 818 [m, 2 benach. arom. H], 781 [s, 4 benach. arom. H], 748 [m].

GC-MS: $\tau = 29.2 \text{ min}$

7.8.6 Versuche zur Darstellung der racemischen [1,1']-Binaphthyl-2-ylarsonsäure *rac*-**5** ausgehend vom [1,1']-Binaphthyl-2-yl-amin *rac*-**6** Lit.: [1, 125] [III-May-81, IV-May-23, 31, 32, 33, 36, 49]



Allgemeine Durchführung:

Das racemische Amin rac-6 wurde unter Kühlung im unten angegebenen Lösungsmittel gelöst bzw. suspendiert. Die berechnete Menge Säure wurde zugeben und die Mischung im Eisbad mit einer Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Die Vollständigkeit der Diazotierung wurde mittels lod-Stärke-Papier überprüft. In einem weiteren Kolben wurde eine wäßrige Lösung von Natriumarsenit, Base und Kupfersalz angesetzt. Die Lösung der diazotierte Verbindung wurde in die Arsenit-Lösung überführt. Unter Gasentwicklung bildete sich sofort ein öliger dunkler Schleim, der auf der tiefroten Lösung schwamm. Der Reaktionsansatz wurde eine Stunde bei 80 °C gerührt und dann filtriert. Das rote basische Filtrat wurde mit Diethylether extrahiert. Die wäßrige Phase wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine rote ölige Substanz abschied. Sie bestand aus einem Gemisch aus polymerisiertem Edukt (Gomberg-Bachmann-Reaktion) und den Reaktionsprodukten der konkurrierenden Sandmeyer-Reaktion, die sich per GC-MS nachweisen liesen. Nach Aufnahme in Eisessig konnten aus dem Ansatz (III-May-81) zwei kleine gelbe Kristalle isoliert werden, die röntgenographisch untersucht wurden. Die organischen Extrakte bestanden aus einem Gemisch undefinierter Zusammensetzung. In allen Fällen konnte keine präparativ brauchbare Menge Produkts isoliert werden.

Laborjournal-	Säure:	Base:	NaAsO ₂ :	NaNO ₂ :	Kupfer-	Lösungs-
Nr.:					salz:	mittel:
III-May-81 und	Salzsäure	Soda	2.00 eq.	1.10 eq.	CuSO ₄	Wasser
IV-May-23	(2.50 eq.)	(1.50 eq.)			0.02 eq.	
IV-May-31	Schwefels	Soda (110	3.00 eq.	4.40 eq.	CuSO ₄	Wasser
	äure (60.0	eq.)			0.02 eq.	
	eq.)					
IV-May-32	Salzsäure	Soda	2.00 eq.	4.00 eq.	CuSO ₄	Wasser
	(1.50 eq.)	(1.50 eq.)			0.05 eq.	
IV-May-33	Salzsäure	Natron-	3.00 eq.	2.50 eq.	CuSO ₄	Wasser
(nach <i>Hamilton</i> et	(12.0 eq.)	lauge			0.02 eq.	
al. J. Am. Chem.		(kontiuier-				
Soc. 1932 , 56,		liche Zuga-				
2408 – 2409.)		be, damit pH				
		ca. 8 – 9)				
IV-May-36	Salzsäure	Soda	2.00 eq.	1.10 eq.	CuSO ₄	Wasser/
	(2.50 eq.)	(1.50 eq.)			0.02 eq.	Ethanol/
						Eisessig
IV-May-49	Salzsäure	Soda	2.00 eq.	1.50 eq.	CuSO ₄	Dioxan/
	(2.50 eq.)	(1.50 eq.)			0.02 eq.	Wasser

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Eisessig erhalten.

Summenformel	$C_{21}H_{17}AsO_4$	Molekulargewicht	408.27
		[g/mol]	
Kristallgröße [mm]	0.15 x 0.15 x 0.10	Kristallform	gelbliche Nadeln
Kristallisation	S. O.	Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c	Z	4
Gitterkonstanten	a = 10.248 (1)	V [Å ³]	3678.5 (5)
[Å]	b = 26.511 (1)	D _{calc} [Mg / m ³]	0.737
	c = 13.688 (1)		
	$\beta = 98.45^{\circ}$ (1)		
Meßdaten:			
Meßtemperatur [K]	293 (2)	Meßdaten von/b	bis Θ 1.54 – 27.00

Absorptionskorrektur		keine	gemessene Reflexe	15225
Absorptionskoeffizient µ [mm ⁻¹]		0.935	unabhängige Reflexe	7954
			beobachtete Reflexe	606
Lösung und Verfein	erung			
Lösungsverfahren	direkte Met	hode	Verfeinerung (F ²)	full matrix
S	1.012		Anzahl Variable	78
R(F)	0.0442		max. neg. Rest-	-0.587
	0.0700		elektronendichte [eÅ ⁻³]	
<i>w</i> R(F ²)	-		max. Rest-	0.488
			elektronendichte [eÅ ⁻³]	

7.9 Darstellung des Dimethylbiphenylderivates rac-4

7.9.1 Darstellung von 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester **98** aus *o*-Kresotinsäure **100**



In einer ausgeheizten Apparatur bestehend aus einem 500 ml Dreihalskolben, Rückflußkühler, 250 ml Tropftrichter und Schutzgaszuleitung wurde eine Suspension von 7.90 g (329 mmol, 2.51 eq.) weißölfreiem Natriumhydrid in 115 ml absolutem Dimethylformamid gerührt. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung von 20.0 g (131 mmol, 1.00 eq.) *o*-Kresotinsäure **100** in 115 ml absolutem Dimethylformamid in mehreren Portionen zugegeben. Dabei bildete sich ein fester Schaum, der sich durch Zugabe einer Lösung von 21.8 ml (49.6 g, 349 mmol, 2.67 eq.) Methyliodid in 20.0 ml Dimethylformamid wieder löste. Die so entstandene Lösung wurde unter Rühren für 3 Stunden auf 60 °C erwärmt. Dann wurden weitere 1.10 g (45.8 mmol, 0.35 eq.) Natriumhydrid und 14.2 ml (32.3 g, 227 mmol, 1.74 eq.) Methyliodid hinzugefügt und eine weitere Stunde bei 60 °C gerührt. Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie vorsichtig auf 200 ml 2 M Salzsäure gegeben. Das sich abscheidende Öl wurde abgetrennt und die salzsaure Lösung mit insgesamt 400 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit 100 ml 2 M Salzsäure, 100 ml 2 M Natriumsulfitlösung, 100 ml 2 M Sodalösung und 100 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der dunkle Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei ging das Produkt bei 0.14 mbar und 95 – 98 °C als farbloses Öl über.

Ausbeute:	19.2 g (81 %)			
Siedepunkt:	95 – 98 °C bei 0.14 n	nbar		
Molmasse:	$C_{10}H_{12}O_3$	180.202 g	/mol	
Elementaranalyse:		Berechnet:	Gefunden:	
	C:	66.65	66.39	
	H:	6.71	6.68	



¹ H-NMR:	(300 MHz, CDCl ₃) δ = 2.30 (s; 3H, CH ₃); 3.81 (s; 3H, OC <u>H₃</u>);
	3.89 (s; 3H, OCOC <u>H</u> ₃); 7.00 - 7.10 (m; 1H, 5-H); 7.30 - 7.33 (m;
	1H, 4-H); 7.59 - 7.63 (m; 1H, 6-H).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 16.00 (q; CH₃); 52.13 (q; O<u>C</u>H₃); 61.45 (q; OCO<u>C</u>H₃); 123.50 (d; C-5); 124.50 (s; C-1); 129.08 (d; C-6); 132.72 (s; C-3); 135.12 (d; C-4); 158.31 (s; C-2); 166.88 (s; CO).

IR: (NaCl-Film): \tilde{v} [cm⁻¹] = 2951 [br., w; v(CH₃) und v(Aryl-CH)]; 1728 [s; v(C=O)]; 1593 [w; v(ArylC=C)]; 1469 [m; δ (CH₃)]; 1434 [m; δ _{sym}(CH₃)]; 1417 [w]; 1297 [s]; 1268 [m]; 1232 [m; v(C-O-C)]; 1194 [m]; 1089 [m]; 1011 [m; v(C-O-C)]; 876 [vw]; 819 [w]; 775 [w; 3 benach. arom. H]; 731 [w].

GC-MS: $\tau = 8.3 \text{ min}$

7.9.2 Darstellung von N-(2-Hydroxy-1,1-dimethyl-ethyl)-2-methoxy-3methyl-benzamid **102** durch Reaktion von 2-Methoxy-3-methylbenzoesäuremethylester **98** mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol **79**



In einer ausgeheizten Apparatur bestehend aus einem 100 ml Dreihalskolben, Rückflußkühler, 50 ml Tropftrichter und Schutzgaszuleitung wurde eine Suspension von 1.50 g (61.0 mmol, 2.20 eg.) weißölfreien Natriumhydrid in 30.0 ml absolutem Toluol gerührt. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung von 4.90 g (55.4 mmol, 2.00 eq.) 2-Amino-2-methyl-1-propanol in 10.0 ml absolutem Toluol getropft. Die Mischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Eine Lösung von 5.00 g (27.7 mmol, 1.00 eq.) 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäuremethylester 98 in 10.0 ml absolutem Toluol wurde langsam hinzugefügt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde der Ansatz mit 10.0 ml Wasser aufgearbeitet. Die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde mit 10.0 ml Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wurde ein farbloses Wachs erhalten. Dieses war für die weitere Umsetzung rein genug und konnte ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden. Für analytische Zwecke wurde das Rohprodukt an Kieselgel mit Essigsäureethylester chromatographisch gereinigt. Beim Einengen der gelösten Substanz blieb ein farbloser Feststoff zurück.

Ausbeute:	4.40 g (67 %)	
Schmelzpunkt:	84 °C (Essigsäureethylester)	
Molmasse:	$C_{13}H_{19}O_3N$	237.299 g/mol
R _f -Wert:	0.50 (Essigsäureethylester; Kieselge	el)

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	65.80	65.60
H:	8.07	8.39
N:	5.90	5.81



- ¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.41 (s; 6H, CH₃); 2.33 (s; 3H, CH₃); 3.70 (s; 2H, CH₂); 3.76 (s; 3H, OC<u>H₃</u>); 4.76 (s, br.; 1H, OH austauschbar mit D₂O); 7.13 (t; ³J_{5H-4H} = ³J_{5H-6H} = 7.56 Hz; 1H, 5-H); 7.27 - 7.32 (m; 1H, 4-H); 7.82 - 7.85 (m; 1H, 6-H); 8.05 (s, br.; 1H, NH nicht mit D₂O austauschbar).
- ¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 15.83 (q; CH₃); 24.83 (q; CH₃); 56.11 (s; <u>C</u>CH₃); 61.15 (q; OCH₃); 70.92 (t; <u>C</u>H₂OH); 124.69 (d; C-4); 126.56 (s; C-3); 129.56 (d; C-6); 131.55 (s; C-1); 134.72 (d; C-5); 156.23 (s; C-2); 166.14 (s; CO).

IR:

(KBr-Preßling): \tilde{v} [cm⁻¹] = 3337 [br., s; v(OH)]; 2959 [m; v(CH₃)], 2890, [m; v(ArylCH)]; 2887 [m; v(O-CH₃)]; 1636 [s; v(C=O)]; 1584 [m]; 1534 [s; v(C=O)]; 1452 [m]; 1376 [m]; 1306 [m; δ (OH)]; 1258 [w; v(C-O-C)]; 1284 [w]; 1215 [m]; 1161 [w; v(C-OH)]; 1068 [s; v(C-O-C)]; 995 [s]; 921 [w]; 831 [w]; 791 [w; 3 benach. arom. H]; 772 [s]; 668 [br., m]. 7.9.3 Darstellung von 4,4-Dimethyl-2-(3-methyl-2-methoxyphenyl)-4,5dihydro-oxazol **103** aus N-(2-Hydroxy-1,1-dimethyl-ethyl)-2methoxy-3-methyl-benzamid **102**



36.0 g (151 mmol, 1.00 eq.) des festen N-(2-Hydroxy-1,1-dimethyl-ethyl)-2-methoxy-3-methyl-benzamids **102** wurden in einem 100 ml Dreihalskolben vorgelegt. Unter Rühren wurden 37.0 ml (60.7 g, 514 mmol, 3.40 eq.) Thionylchlorid zugetropft. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden 20.0 ml Methylenchlorid hinzugefügt. Zur Hydrolyse des überschüssigen Thionylchlorids wurde die Mischung auf Eis getropft und mit konzentrierter Kalilauge auf pH 7 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit 30.0 ml Methylenchlorid gewaschen. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit 30.0 ml Wasser gegengewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde bei 0.14 mbar und 95 – 98 °C destilliert. Es wurde 26.4 g (80 %) eines farblosen Öls erhalten.

Ausbeute:	26.4 g (80 %)	
Siedepunkt:	95 – 98 °C bei 0.14 mbar	
Molmasse:	$C_{13}H_{17}O_2N$	219.284 g/mol
R _f -Wert:	0.53 (Essigester, Kieselgel)	

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	71.21	71.12
H:	7.81	7.66
N:	6.39	6.35



- ¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.40 (s; 6H, CH₃); 2.31 (s; 3H, CH₃); 3.78 (s; 3H, OC<u>H₃</u>); 4.11 (s; 2H, CH₂); 7.03 (dd; ³J_{5H-4H} = ³J_{5H-4H} = 7.68 Hz; 1H, 5-H); 7.26 - 7.29 (m; 1H, 4-H); 7.57 - 7.57 (m; 1H, 6-H). (75 MHz, CDCl₃) δ = 16.02 (q; CH₃); 28.30 (q; CH₃); 61.00 (q;
 - O<u>C</u>H₃); 67.49 (s; <u>C(</u>CH₃)₂); 78.98 (t; CH₂); 121.82 (s; C-3); 123.47 (d; C-4); 128.84 (d; C-6); 132.23 (s; C-1); 133.72 (d; C-5); 157.65 (s; C-2); 161.14 (s; C=N).
- IR: (NaCl-Film): \tilde{v} [cm⁻¹] = 2964 [br., w; v(CH₃)]; 1646 [s; C=N]; 1587 [m; v(ArylC=C)]; 1465 [m; δ (CH)]; 1417 [m]; 1352 [m; δ_{sym} (CH)];]; 1318 [m]; 1258 [m; v(C-O-C)]; 1221 [m]; 1187 [m]; 1106 [w]; 1079 [s; v(C-O-C)]; 1005 [m]; 964 [m]; 931 [w]; 833 [w]; 803 [s; 3 benach. arom. H]; 766 [m]; 708 [m]; 609 [w].

GC-MS: $\tau = 10.2 \text{ min}$

7.9.4 Darstellung von racemischem 2-(6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-4,4dimethyl-4,5-dihydro-oxazol rac-104 durch Kupplung von 4,4-Dimethyl-2-(3-methyl-2-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-oxazol 103 und o-Bromtoluol 99



In einem ausgeheiztem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Schutzgaszuleitung wurden 4.15 g (171 mmol; 2.40 eq.) Magnesium mit einem Korn lod angeätzt und mit 10.0 ml absolutem Tetrahydrofuran bedeckt. 24.3 g (142 mmol, 2.00 eq.) Bromtoluol wurden in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und dazu getropft. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden noch 100 ml absolutes Benzol hinzugefügt. 4.66 g (7.12 mmol; 0.01 eq.) des Bis(triphenylphosphin)-nickel(II)-dichlorids wurden vorsichtig dazugegeben und die Mischung gerührt. Eine Lösung von 15.0 g (71.2 mmol, 1.00 eq.) **103** in 100 ml Benzol wurde hinzugetropft und die Mischung drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Ansatz in 250 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung gegeben. Die Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert und die gesammelten organischen Phasen nacheinander mit jeweils 100 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der orange Rückstand wurde bei 90 °C und 0.2 mbar destilliert. Es wurden 12.0 g (81 %) eines gelblichen Öls erhalten.

Ausbeute:	12.0 g (81 %)		
Siedepunkt:	90 °C bei 0.2 mbar		
Molmasse:	$C_{19}H_{21}ON$	279.382 g	/mol
Elementaranalyse:		Berechnet:	Gefunden:
	C:	81.68	81.59
	H:	7.58	7.38
	N:	5.01	5.08



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 1.07$ (s; 3H, ArylCH₃); 1.09 (s; 3H, ArylCH₃); 1.99 (s; 3H, OxazolinCH₃); 2.00 (s; 3H, OxazolinCH₃); 3.53 (d; ²J = 8.13 Hz, 1H, C<u>H</u>_aH_b) 3.60 (d; ²J = 7.92 Hz, 1H, CH_a<u>H</u>_b); 7.00 - 7.03 (m; 1H, arom. H); 7.11 - 7.34 (m; 5H; arom. H); 7.34 - 7.49 (m; 1H, arom. H).

¹³C-NMR: $(75 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3) \delta = 19.70 \text{ (q; ArylCH}_3); 20.04 \text{ (q; ArylCH}_3); 27.85 \text{ (q; OxazolinCH}_3); 67.06 \text{ (s; } C(CH_3)_2); 79.21 \text{ (t; CH}_2); 125.08 \text{ (d; C-4); 126.68 (d; C-4'); 127.00 (d; C-3'); 127.09 (d; C-3); 129.06 (d; C-5); 129.28 (d; C-5'); 131.70 (d; C-6'); 136.20 (s; C-1); 136.53 (s; C-1'); 139.32 (s; C-2); 140.70 (s; C-2'). Die Signale der Kohlenstoffatome C-6 und C=N sind wegen der starken Verbreiterung nicht zu erkennen.IR:(KBr-Preßling): <math>\tilde{v}$ [cm⁻¹] = 3060 [w; v(ArylCH)]; 3018 [w;

 $v(CH_2/CH_3)$; 2965 [s; v(CH)]; 2926 [m]; 2887 [m]; 1662 [s; v(C=N)]; 1459 [s; $\delta(CH)$]; 1382 [m; $\delta_{sym}(CH_3)$]; 1363 [m]; 1350 [m]; 1313 [s]; 1081 [m]; 1006 [m]; 969 [m]; 789 [m; 3 benach. arom. H]; 755 [4 benach. arom. H]; 734 [m]; 728 [m].

GC-MS: $\tau = 12.7 \text{ min}$

7.9.5 Darstellung der racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-carbonsäure *rac*-**105** durch Hydrolyse des racemischen 2-(6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazols *rac*-**104**



In einer ausgeheizten Apparatur bestehend aus einem 250 ml Dreihalskolben, Rückflußkühler, Tropftrichter und Schutzgaszuleitung wurden 10.8 ml (173.5 mmol, 7.23 eq.) Methyliodid unter Rühren zu 6.70 g (24.0 mmol, 1.00 eq.) 2-(6,2'-Dimethylbiphenyl-2-yl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol **104** getropft. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das überschüssige Methyliodid entfernt und der Rückstand in 150 ml Methanol gelöst. Unter Rühren wurden langsam 150 ml (20 %ig) NaOH zugetropft. Die Mischung wurde über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Am Rotationsverdampfer wurde das Methanol entfernt. Nachdem die Mischung abgekühlt war, wurden vorsichtig konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und den pH der Lösung auf 2 eingestellt. Die entstandene Suspension wurde nach Abkühlen auf 20 °C filtriert. Die isolierte Carbonsäure wurde mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Das farblose Produkt wurde anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	5.20 g (95 %)	
Schmelzpunkt:	198 – 200 °C (Ethanol)	
Molmasse:	C15H14O2	226.274 g/mol

 Elementaranalyse:
 Berechnet:
 Gefunden:

 C:
 79.62
 79.39

 H:
 6.24
 6.30



 $\label{eq:hardenergy} {}^{1}\text{H-NMR:} \qquad (300 \mbox{ MHz, CDCl}_3) \ \delta = 1.94 \ (s; \ 3H, \ CH_3); \ 1.95 \ (s; \ 3H, \ CH_3); \\ 6.92 \ - \ 6.94 \ (m; \ 1H, \ 3'-H); \ 7.16 \ - \ 7.24 \ (m; \ 3H, \ 5-H, \ 4'-H, \ 5'-H); \\ 7.30 \ (\psi t; \ {}^{3}J_{4H-3H} = \ {}^{3}J_{4H-5H} = \ 7.68 \ Hz; \ 1H, \ 4-H); \ 7.42 \ - \ 7.44 \ (m; \ 1H, \ 6'-H); \ 7.88 \ - \ 7.91 \ (m; \ 1H, \ 3-H). \end{aligned}$

Das Signal des Säureprotons ist nicht erkennbar.

- ¹³**C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃) δ = 19.66 (q; CH₃); 20.20 (q; CH₃); 125.57 (d; C-5'); 127.05 (d; C-4); 127.21 (d; C-6'); 128.03 (d; C-4'); 128.24 (d; C-3); 129.38 (s; C-2); 129.58 (d; C-5); 134.11 (d; C-3'); 135.55 (s; C-6); 137.53 (s; C-2'); 139.57 (s; C-1'); 142.29 (s; C-1); 171.68 (s; CO).
- IR: (KBr-Preßling): \tilde{v} [cm⁻¹] = 2919 [br., m; v(OH)]; 2659 [br., m; v(ArylCH)]; 1689 [s; v(C=O)]; 1578 [w; v(ArylC=C)]; 1457 [w; δ (CH)]; 1403 [w]; 1272 [m; δ _{sym}(CH)]; 1187 [m]; 1087 [m]; 1006 [w]; 931 [w]; 821 [w; 3 benach. arom. H]; 760 [m; 4 benach. arom. H]; 729 [m]; 644 [w].

GC-MS: $\tau = 12.2 \text{ min}$

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Ethanol erhalten.

Summenformel	$C_{15}H_{14}O_2$	Molekulargewicht	226.26
		[g/mol]	
Kristallgröße [mm]	0.15 x 0.15 x 0.10	Kristallform	farblose Kristalle
Kristallisation	S. O.	Kristallklasse	monoklin

Raumgruppe	P21/n		Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.134	(1)	V [Å ³]	1258	3.3(2)
[Å]	b = 11.436	(1)	D _{calc} [Mg / m ³]	1.19	4
	c = 10.915 ((1)			
	$\beta = 95.88^{\circ}$				
Meßdaten:					
Meßtemperatur [K]		293 (2)	Meßdaten von/bis	Θ	2.59 - 25.00
Absorptionskorrektu	r	keine	gemessene Reflex	е	4222
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		0.078	unabhängige Refle	xe	2200
			beobachtete Reflex	ĸe	1405
Lösung und Verfein	erung				
Lösungsverfahren	direkte Meth	node	Verfeinerung (F ²)		full matrix
S	2.255		Anzahl Variable		195
R(F)	0.1098		max. neg. Rest-		-0.445
	0.3122		elektronendichte [eÅ	Å ⁻³]	
<i>w</i> R(F ²)	-		max. Rest-		0.823
			elektronendichte [eÅ	Å ⁻³]	

Gleiche analytische Werte konnten erhalten werden, wenn das Edukt fünf Tage in 6 M Salzsäure unter Rückfluß erhitzt wurde. Das anfängliche zähe Öl wurde im Laufe der Zeit zu einem kristallinen farblosen Produkt, das aus Ethanol umkristallisiert und in 82 %iger Ausbeute wurde. 7.9.6 Umsetzung der racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-carbonsäure rac-105 zum racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl-carbamin-säure-*tert*.-butylester rac-107 mit Diphenylphosphorylazid (DPPA)
106



In einem 500 ml Kolben wurden 14.0 g (61.9 mmol, 1.00 eq.) 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-carbonsäure *rac*-**105** in 280 ml *tert*.-Butanol gelöst. Dazu wurden 13.4 ml (62.1 mmol, 1.00 eq.) Diphenylphosphorylazid (DPPA) und 8.60 ml (61.7 mmol, 1.00 eq.) Triethylamin getropft. Die Reaktionsmischung wurde 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in 100.0 ml Methylenchlorid gelöst, mit 100.0 ml 5%iger Zitronensäurelösung, 100.0 ml Wasser, 100.0 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 50.0 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

Das Rohprodukt wurde mit Methylenchlorid an 800 g Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Es konnten 12.0 g eines gelblichen Öls isoliert werden. Das Öl wurde im Vakuum getrocknet und verfestigte sich innerhalb von zwei Wochen zu einer gelben wachsartigen Substanz.

Bemerkung: Eine destillative Aufarbeitung bewirkte die Zersetzung des Produkts.

Ausbeute:	12.0 g (78 %)	
Schmelzpunkt:	nicht bestimmbar	
Molmasse:	$C_{19}H_{23}NO_2$	297.396 g/mol
R _f -Wert:	0.52 (Methylenchlorid; Kieselgel)	

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	76.74	76.77
H:	7.79	7.49
N:	4.71	4.75



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.40 (s; 9H, C(CH₃)₃); 1.90 (s; 3H, ArylCH₃); 1.98 (s; 3H, ArylCH₃); 5.91 (br., s; 1H, NH); 6.94 - 6.96 (m; 1H, arom. H); 7.04 - 7.07 (m; 1H, arom. H); 7.02 - 7.34 (m; 5H, arom. H).

Das Amidproton ist nicht mit D₂O austauschbar.

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ = 19.29 (q; ArylCH₃); 20.29 (q; ArylCH₃); 28.25 (q; C(<u>C</u>H₃)₃); 80.27 (s; <u>C</u>(CH₃)₃); 116.31 (d; C-3); 124.25 (d; C-5); 126.74 (d; C-5'); 127.82 (d; C-4); 128.25 (d; C-4'); 129.85 (d; C-6'); 130.68 (d; C-3'); 135.80 (s; arom. C); 136.01 (s; arom. C); 136.38 (s; arom. C); 136.99 (s; arom. C); 152.82 (s; CO).

Das C-1-Signal ist wegen der starken Signalverbreiterung nicht zu erkennen.

IR: (KBr-Preßling): \tilde{v} [cm⁻¹] = 3417 [m; v(NH)]; 2976 [br., m; v(CH₃)]; 1731 [s; v(CO)]; 1587 [m; δ (NH)]; 1517 [s; δ (NH)]; 1466 [m; δ (CH₃)]; 1306 [m; δ _{sym}(CH₃)]; 1298 [m; v(C(CH₃)₃)]; 1247 [s]; 1218 [m]; 1155 [br., s]; 1078 [m]; 870 [m; 3 benach. arom. H]; 763 [br., m; 4 benach. arom. H]; 574 [br., w].

[IV-May-60]

7.9.7 Darstellung des 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl-amins *rac*-**97** durch Entschützung des racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl-carb-aminsäure-*tert*.-butylesters *rac*-**107**

H ₃ C ⁻¹ H ₃ C H ₃ C H ₃ C H ₃ C H ₃ C CH ₃ CH ₃	3 3	H ₃ C, NH ₂ H ₃ C NH ₂ 97
rac- 107	$\begin{array}{c} TFA \\ & \longrightarrow \\ CH_2Cl_2, RT, 4 h \end{array}$	rac- 97

12.0 g (40.4 mmol, 1.00 eq.) des racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl-carbaminsäure-*tert*.-butylesters *rac*-**107** wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst, mit 50.0 ml Trifluoressigsäure versetzt und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das gelbe, zurückbleibende Öl erneut mit 60.0 ml Methylenchlorid aufgenommen. Durch Zugabe von 50.0 ml Wasser fiel das Ammoniumsalz in farblosen Kristallen aus, die einer vollständigen Analyse unterworfen werden konnten. Diese Kristalle wurden in 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gelöst*) und die wässrige Lösung dreimal mit jeweils 50.0 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit 50.0 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde bei 25 mbar und 170 °C destilliert.**) Es wurden 5.30 g (67 %) einer klaren und farblosen Flüssigkeit erhalten. Diese kristallisiert bei 3 °C spontan aus, verflüssigt sich jedoch bei Raumtemperatur.

*) Das Gefäß muß groß genug gewählt werden, da starke Schaumbildung einsetzt.

**) Eine säulenchromatographische Reinigung mit Cyclohexan und Kieselgel schlug fehl.

Ausbeute:	5.30 g (67 %)	
Siedepunkt:	170 °C bei 25 mbar (Lit.: 169 –170 °C bei 24 mbar) ^[132]	
Molmasse:	$C_{14}H_{15}N$	197.280 g/mol
R_f-Wert:

0.48	(Methylenchlorid)
------	-------------------

Elementaranalyse:		Berechnet:	Gefunden:
	C:	85.24	85.11
	H:	7.66	7.47
	N:	7.10	7.15



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 1.92$ (s; 3H, CH₃); 2.07 (s; 3H, CH₃); 3.30 (s, br.; 2H, NH); 6.63 (d; ³J_{3H-4H} = 7.89 Hz, 1H, 3-H); 6.70 (d; 1H, ³J_{4H-5H} = 7.47 Hz, 5-H); 7.07 (ψ t; 1H, ³J_{4H-3H} = 7.68 Hz, 4-H); 7.11 - 7.13 (m; 1H, 5'-H); 7.23 - 7.34 (m; 3-H, 3'-H, 4'-H, 6'-H).

Die Aminprotonen sind mit D₂O austauschbar.

¹³**C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃) δ = 19.24 (q; CH₃); 20.15 (q; CH₃); 112.57 (d; C-3); 119.87 (d; C-5); 126.56 (d; C-5'); 127.09 (s; C-1); 127.63 (d; C-4'); 127.82 (d; C-6'); 129.84 (d; C-3'); 130.41 (d; C-4); 136.79 (s; C-2'); 137.05 (s; C-6); 137.40 (s; C-1'); 143.57 (s; C-2).

IR: (NaCl-Film): \tilde{v} [cm⁻¹] = 3468 [br., m, v(NH₂)]; 3375 [br., m, v(NH₂)]; 3050 [m]; 3020 [m]; 3005 [m]; 2920 [m; v(CH₃)]; 1610 [s; v (NH₂)]; 1583 [m; v(Aryl(C=C)]; 1465 [s; δ (CH₃)]; 1378 [w; δ_{sym} (CH₃)]; 1303 [m]; 1166 [w]; 1119 [w]; 1004 [m]; 777 [s; 3 benach. arom. H.]; 763 [s; 4 benach. arom. H.]; 668 [m].

Das isolierte 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl-ammonium-2,2,2-trifluoro-acetat *rac*-**141** hatte folgende analytische Daten:

Schmelzpunkt:	n.b.	
Molmasse:	$C_{16}H_{16}NO_2F_3$	311.30 g/mol
R _f -Wert:	n. b.	

Elementaranalyse:

	Berechnet:	Gefunden:
C:	61.73	61.99
H:	5.18	5.14
N:	4.50	4.44



¹**H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d₆) δ = 1.83 (s; 3H, CH₃); 1.95 (s; 3H, CH₃); 3.66 (s, br.; 3H, NH₃⁺); 6.88 (br., s; 2H, arom. H); 7.02 - 7.05 (m; 1H, arom. H); 7.13 - 7.15 (m; 1H, arom. H); 7.30 - 7.37 (m; 3H, arom. H).

Das Ammoniumproton ist mit D_2O austauschbar.

¹³**C-NMR:** (75 MHz, DMSO-d₆) δ = 19.14 (q; CH₃); 19.77 (q; CH₃); 116.17 (d; C-3); 123.48 (d; C-5); 126.50 (d; arom. C); 128.01 (d; arom. C); 129.55 (d; arom. C); 130.38 (d; arom. C); 135.94 (s; C-2'); 136.47 (s; C-6); 136.94 (s; C-1'); 143.57 (s; C-2); 158.18 (²J_{CO-CF3} = 139.5 Hz; CO).

Einige der aromatischen Signale fallen zusammen. Das Signal des CF_3 -Kohlenstoffatoms ist nicht zu erkennen.

7.9.8 Darstellung der racemischen (6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-yl)-arsonsäure *rac*-**4** aus dem racemischen 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-ylamin *rac*-**97**



In einem 50 ml Erlenmeyerkolben wurden 400 mg (2.03 mmol, 1.00 eq.) racemisches 6,2'-Dimethyl-biphenyl-2-ylamin rac-97 in 10.0 ml Wasser und 1.00 ml 1,4-Dioxan gelöst und mit 500 µl konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde mittels eines Eisbades abgekühlt, wobei sich eine Suspension bildete, die sich durch Zugabe einer Lösung aus 154 mg (2.23 mmol; 1.10 eq.) Natriumnitrit in 1.00 ml Wasser in eine gelbe und klare Lösung wandelte. Diese Lösung wurde 40 Minuten im Eisbad nachgerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde weiterhin im Eisbad gekühlt. Zwischenzeitlich wurde in einem 100 ml Dreihalskolben eine Lösung aus 323 mg (3.05 mmol; 1.50 eq.) Natriumcarbonat, 527 mg (4.06 mmol; 2.00 eq.) Natrium-metaarsenit und 10.0 mg Kupfersulfat in 10.0 ml Wasser auf 60 °C erwärmt. Zu dieser auf 60 °C erwärmten Lösung wurde tropfenweise die erste Lösung zugegeben. Es bildete sich spontan ein orange-farbener Schaum, auf dem eine zähe braune Masse schwamm. Nach beendeter Zugabe wurde noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das hellgrüne Filtrat mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 eingestellt. Die klare Lösung trübte sich dabei und es wurde ein fleischfarbener Feststoff in einer gelben Lösung erhalten. Nach 12 Stunden bei 3 °C wurde filtriert. Der isolierte Feststoff konnte aus 50 %iger Essigsäure umkristallisiert werden und einige der gelben Kristalle konnten der Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden.

Ausbeute:	62.2 mg (10 %)		
Schmelzpunkt:	> 300 °C		
Molmasse:	$C_{14}H_{15}O_3As$	306.19 g/r	nol
R _f -Wert:	n. b.		
Elementaranalyse:		Berechnet:	Gefunden:
	C:	54.92	54.83
	H:	4.94	4.99



¹**H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.94 (s; 3H, CH₃); 1.96 (s; 3H, CH₃); 7.02 - 7.08 (m; 4H, arom. H'); 7.20 (s, br.; OH); 7.43 (ψ t; 1H, ³J_{4H-3H} = ³J_{4H-5H} = 7.41 Hz, 4-H); 7.50 - 7.52 (m; 1H, 5-H); 7.83 -7.81 (m; 1H, 3-H).

IR: (KBr-Preßling): \tilde{v} [cm⁻¹] = 2924 [s., br.; v(OH)]; 2360 [m; v(CH₂/CH₃)]; 1457 [m; v(As-Aryl)]; 1383 [w]; 1229, 1181, 1146 [alle m; v(As=O)]; 1005 [w]; 909 [s]; 786, 759, 726 [alle s; v(Aryl-CH)].

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus 50 %iger Essigsäure erhalten.

$C_{14}\Pi_{15}ASO_3$	Molekulargewicht	306.18
	[g/mol]	
0.15 x 0.15 x 0.10	Kristallform	gelbliche Nadeln
S. O.	Kristallklasse	monoklin
	0.15 x 0.15 x 0.10 s. o.	C14H15ASO3Molekulargewicht[g/mol]0.15 x 0.15 x 0.10S. o.Kristallklasse

Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁		Ζ		2	
Gitterkonstanten	a = 8.659 (1	1)	V [Å ³]	655.8	84 (13)
[Å]	b = 7.101 (1	1)	D _{ca}	_{ılc} [Mg / m³]	1.55	0
	c = 10.750	(1)				
	$\beta = 97.16^{\circ}$					
Meßdaten:						
Meßtemperatur [K]		293 (2)		Meßdaten von/b	is Θ	1.91 – 26.99
Absorptionskorrektu	ır	keine		gemessene Refl	exe	4790
Absorptionskoeffizie	ent µ [mm ⁻¹]	2.588		unabhängige Re	eflexe	2581
				beobachtete Ret	flexe	2238
Lösung und Verfein	erung					
Lösungsverfahren	direkte Met	hode	Ve	rfeinerung (F ²)		full matrix
S	1.858		An	zahl Variable		78
R(F)	0.0937		ma	x. neg. Rest-		-1.608
	0.2614		ele	ktronendichte [eÅ	Å ⁻³]	
<i>w</i> R(F ²)	-		ma	x. Rest-		2.291
			ele	ktronendichte [eÅ	Å⁻³]	

7.10 Katalyseexperimente

Katalysatoren:

Es wurden zum einen die angegebenen Verbindungen 2, 3, *rac*-4, 129 und 130 als Reinsubstanzen verwendet und zum anderen als Liganden für *in situ* dargestellte Molydän- und Wolframkomplexe.



Für die Darstellung der Komplexe wurden die Katalysatorstammlösungen 1 und 2 121 und 132 verwendet. Ihre Darstellung wurde auf den Seiten 128 und 131 beschrieben.

7.10.1 Versuche zur Epoxidierung von Olefinen

In den folgenden Versuchen wurde der Reaktionsverlauf per Gaschromatographie verfolgt. Dabei wurden das untenstehende Temperaturprogramm gewählt. Es wurde eine HP-1 Säule eingesetzt.

Epoxidierung von 1-Octen 12 und Cycloocten 128:

Injektortemperatur: 200 °C

Temperaturprogramm: 100 °C für 12 min, 20 °C/min bis 280 °C, 3 min

Detektortemperatur: 250 °C

	1-Octen 12	1,2-Octenoxid 13	1,2-Dibrombenzol
Retentionszeiten	3.62 min	7.11 min	14.76 min

	Cycloocten 128	1,2-Cyclooctenoxid 131	1,2-Dibrombenzol
Retentionszeiten	5.11 min	11.06 min	14.76 min



12	Katalysator H ₂ O ₂ (30 %)	rac.13
12	CHCl ₃	100-13

429	Katalysator H ₂ O ₂ (30 %)	424
120	CHCl₃	131

Allgemeine Versuchsbeschreibung:

Die Einwaagen und Mengenangaben sind in der untenstehenden Tabelle angegeben.

Versuchsbedingung A – Versuche mit Organoarsenverbindungen als Katalysatoren Im angegebenen Lösungsmittel wurden die Organoarsenverbinungen gelöst und mit dem Substrat und dem Standard versetzt. Unter Rühren wurde das Oxidationsmittel zugesetzt und ab diesen Zeitpunkt die Reaktion gaschromatographisch verfolgt.

Versuchsbedingung B - Versuche zur metallkatalysierten Reaktion

Im angegebenen Lösungsmittel wurden die Organoarsenverbindungen gelöst und eine äquimolare Menge der Katalysatorstammlösung 1 **121** bzw. 2 **132** zugetropft. Unter starkem Rühren wurde das Substrat und der Standard zugegeben. Nach Hinzugeben des Oxidationsmittel wurde der Ablauf der Reaktion gaschromatographisch verfolgt.

<u>Ergebnisse mit</u>	Versuchsdurchfül	hrung A:					
Laborjournal:	Katalysator: [mg, mol%]	Substrat: [mmol, mg]	Oxidationsmittel: [%ig, µl, mmol, eq.]	T: [°C]	Lösungsmittel: [ml]	Ausbeute an Epoxid: [%, nach h]	Umsatz an Olefin: [%, nach h]
III-May-70A	2 [44.5, 3.60]	12 [4.45, 500]	H ₂ O ₂ [30, 2000, 18.0, 4.04]	RT	CHCI3 [3.00]	0 [24]	0 [24]
III-May-71A	3 [41.6, 3.60]	12 [4.45, 500]	H ₂ O ₂ [30, 2000, 18.0, 4.04]	RT	CHCI ₃ [3.00]	0 [24]	0 [24]
III-May-72A	2 [44.5, 3.60]	128 [4.45, 490]	H ₂ O ₂ [30, 2000, 18.0, 4.04]	RT	CHCI ₃ [3.00]	4 [24]	28 [24]
III-May-73A	3 [41.6, 3.60]	128 [4.45, 490]	H ₂ O ₂ [30, 2000, 18.0, 4.04]	RT	CHCI ₃ [3.00]	5 [24]	38 [24]
IV-May-63A1	2 [10.0, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	60	CHCI ₃ [3.00]	13 [30.5]	25 [30.5]
IV-May-63B1	3 [9.40, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	60	CHCI ₃ [3.00]	24 [30.5]	24 [30.5]
IV-May-63C1	<i>rac</i> - 4 [11.0, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	60	CHCI ₃ [3.00]	24 [30.5]	32 [30.5]
IV-May-71	2 [1.36, 0.70]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	100	Dioxan [5.00]	0 [24]	0 [24]
IV-May-73	2 [13.9, 5.00]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	06	Dioxan [5.00]	0 [24]	0 [24]
IV-May-75	2 [13.9, 5.00]	128 [1.00, 110]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	RT	Dioxan [5.00]	0 [24]	0 [24]
IV-May-81b	2 [10.0, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [50, 228, 4.00, 4.00]	60	CHCI ₃ [3.00]	7 [48]	25 [48]
IV-May-81b	3 [9.40, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [50, 228, 4.00, 4.00]	60	CHCI ₃ [3.00]	5 [48]	24 [48]
IV-May-81b	<i>rac</i> - 4 [11.0, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [50, 228, 4.00, 4.00]	60	CHCI ₃ [3.00]	12 [48]	26 [48]
IV-May-81b	129 [4.60, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [50, 228, 4.00, 4.00]	60	CHCI3 [3.00]	0 [24]	0 [24]
IV-May-81b	130 [21.6, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [50, 228, 4.00, 4.00]	60	CHCI3 [3.00]	0 [24]	0 [24]
			-				

Laborjournal:	Katalysator: [mg, mol%]	Substrat: [mmol, mg]	Oxidationsmittel: [M, µl, mmol, eq.]	T: [°C]	Lösungsmittel: [ml]	Ausbeute an Epoxid:	Umsatz an Olefin:
						[%, nach h]	[%, nach h]
V-May-63A2	2 [10.0, 3.60]	12 [1.00, 112]	TBHP [5.5, 727, 4.00, 4.00]	RT	CHCl ₃ [3.00]	0 [30.5]	75 [30.5]
V-May-63B2	3 [9.40, 3.60]	12 [1.00, 112]	TBHP [5.5, 727, 4.00, 4.00]	RT	CHCI ₃ [3.00]	0 [30.5]	67 [30.5]
V-May-63C2	<i>rac</i> - 4 [11.0, 3.60]	12 [1.00, 112]	TBHP [5.5, 727, 4.00, 4.00]	RT	CHCI ₃ [3.00]	0 [30.5]	69 [30.5]
V-May-66	-	12 [1.00, 112]	TBHP [5.5, 727, 4.00, 4.00]	RT	CHCI ₃ [3.00]	0 [30.5]	59 [30.5]
		DOOD / E E MI VI	Ctondord windo immor 1 00		mbonzol oinandm	*	

Ergebnisse mit Versuchsdurchführung A:

I BHP = *tert*.-Butylhydroperoxid in Decan (5.5 M). Als Standard wurde immer 1.00 eq. 1,2-Dibrombenzol eingesetzt.

Laborjournal:	Katalysator: [mg, mol%]	Substrat: [mmol, mg]	Oxidationsmittel: [%ig oder M, µl, mmol, eq.]	T: [°C]	Lösungsmittel: [ml]	Ausbeute an Epoxid: [%, nach h]	Umsatz an Olefin: [%, nach h]
III-May-70B	2 [44.5, 3.60] 121 [133,3.60]	12 [4.45, 500]	H ₂ O ₂ [30, 2000, 18.0, 4.04]	RT	CHCl ₃ [3.00]	0 [24]	0 [24]
III-May-71B	3 [41.6, 3.60] 121 [133,3.60]	12 [4.45, 500]	H ₂ O ₂ [30, 2000, 18.0, 4.04]	RT	CHCl ₃ [3.00]	0 [24]	0 [24]
III-May-72B	2 [44.5, 3.60] 121 [133,3.60]	128 [4.45, 490]	H ₂ O ₂ [30, 2000, 18.0, 4.04]	RT	CHCl ₃ [3.00]	58 [24]	75 [24]
III-May-73B	3 [41.6, 3.60] 121 [133,3.60]	128 [4.45, 490]	H ₂ O ₂ [30, 2000, 18.0, 4.04]	RT	CHCl ₃ [3.00]	72 [24]	88 [24]
III-May-80	121 [133,3.60]	128 [4.45, 490]	H ₂ O ₂ [30, 2000, 18.0, 4.04]	RT	CHCl ₃ [3.00]	Niedersch	lagbildung
III-May-84	2 [44.5, 3.60] 121 [133,3.60]	12 [4.45, 500]	TBHP [5.5, 727, 4.00, 4.00]	RT	H ₃ CCN [2.00]	Niedersch	lagbildung
III-May-85	3 [41.6, 3.60] 121 [133,3.60]	12 [4.45, 500]	TBHP [5.5, 727, 4.00, 4.00]	RT	H ₃ CCN [2.00]	0 [24]	0 [24]
IV-May-69D1		12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 2000, 18.0, 4.04]	RT	CHCl ₃ [3.00]	0 [24]	0 [24]
IV-May-69D2	1	12 [1.00, 112]	TBHP [5.5, 727, 4.00, 4.00]	RT	CHCl ₃ [3.00]	0 [24]	0 [24]
IV-May-72	2 [1.86, 0.70] 121 [4.80,0.70]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	100	Dioxan [5.00]	0 [24]	0 [24]
IV-May-73	2 [13.9, 5.00] 121 [34.3, 5.00]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	06	Dioxan [5.00]	0 [24]	0 [24]
IV-May76	2 [13.9, 5.00] 121 [34.3, 5.00]	128 [1.00,110]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	RT	Dioxan [5.00]	0 [24]	0 [24]
TBHP = $tert$ -B	utylhydroperoxid in	Decan (5.5 M). A	Is Standard wurde immer 1.00	eq. 1,2-Dibr	ombenzol eingese	etzt.	

Laborjournal:	Katalysator: [mg, mol%]	Substrat: [mmol, mg]	Oxidationsmittel: [%ig, µl, mmol, eq.]	T: [°C]	Lösungsmittel: [ml]	Ausbeute an Epoxid: [%, nach h]	Umsatz an Olefin: [%, nach h]
IV-May-77	2 [13.9, 5.00]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	60	CHCI ₃ [3.00]	0 [24]	0 [24]
	1 2 1 [35.9, 5.00]		4 mal alle 4 h			H ₂ O ₂ .Ve	rbrauch
IV-May-78	3 [13.1, 5.00]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	60	CHCl ₃ [3.00]	0 [24]	0 [24]
	121 [35.9, 5.00]		4 mal alle 4 h			H ₂ O ₂ .Ve	rbrauch
IV-May-79	<i>rac-</i> 4 [15.3, 5.00]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	60	CHCl ₃ [3.00]	0 [24]	0 [24]
	121 [35.9, 5.00]		4 mal alle 4 h			H ₂ O ₂ .Ve	rbrauch
IV-May-81b	2 [10.0, 3.60] 132 [35.6, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	60	CHCl ₃ [5.00]	15 [24]	32 [24]
IV-May-81b	3 [9.40, 3.60] 132 [35.6,3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	60	CHCl ₃ [5.00]	5 [24]	23 [24]
IV-May-81b	<i>rac-</i> 4 [11.0, 3.60] 132 [35.6, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	60	CHCl ₃ [5.00]	0 [24]	0 [24]
IV-May-81b	129 [4.60, 3.60] 132 [35.6, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	60	CHCl ₃ [5.00]	0 [24]	0 [24]
IV-May-81b	130 [21.6, 3.60] 132 [35.6, 3.60]	12 [1.00, 112]	H ₂ O ₂ [30, 444, 4.00, 4.00]	60	CHCl ₃ [5.00]	50 [24]	50 [24]
Als Standard w	vurde immer 1.00 ec	 1,2-Dibrombenz 	col eingesetzt.				

Ergebnisse mit Versuchsdurchführung B:

7.10.2 Versuche zur Alkoholoxidation

In den folgenden Versuchen wurde der Reaktionsverlauf per Gaschromatographie verfolgt. Dabei wurden das untenstehende Temperaturprogramm gewählt. Es wurde eine HP-1 Säule eingesetzt.

Oxidation von 2-Pentanol *rac*-14: Injektortemperatur: 200 °C Temperaturprogramm: 100 °C für 12 min, 20 °C/min bis 280 °C, 3 min Detektortemperatur: 250 °C

	2-Pentanol rac-14	2-Pentanon 133	<i>n</i> -Nonan
Retentionszeiten	5.00 min	4.66 min	11.36 min

7.10.2.1 Oxidationsversuche mit Wasserstoffperoxid in Chloroform

ОН 14		0
rac- 14	3.60 mol% Katalysator 4.00 eq. (30 %) H ₂ O ₂ → CHCl ₃ , 0 bzw. 20 °C	133

36.0 μ mol (3.60 mol%) des Katalysators wurde in 5.00 ml Chloroform gelöst und mit 108 μ l (1.00 mmol, 1.00 eq.) 2-Pentanol *rac*-**14** und 179 μ l (1.00 mmol, 1.00 eq.) *n*-Nonan vermischt und temperiert. Zum Zeitpunkt t₀ wurden 444 μ l (4.00 mmol, 4.00 eq.) 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung hinzugefügt und zeitabhängig, d. h. nach 30 min, 60 min, 120 min, 240 min, 12 h und 24 h, 50.0 μ l Proben genommen. Diese wurden auf 1.00 ml mit Chloroform verdünnt und gaschromatographisch (HP1-Säule) analysiert.

Nr.:	Laboriournal:	Katalysator (3.6 mol%) [mg]:	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
			an Keton	an Alkohol
			(Zeit [h]):	(Zeit [h]):
1.	IV-May-82	2 [10.0]	0 (24)	0 (24)
2.	IV-May-82	3 [9.40]	0 (24)	0 (24)
3.	IV-May-82	<i>rac</i> - 4 [11.0]	0 (24)	0 (24)
4.	IV-May-82	129 [4.60]	0 (24)	0 (24)
5.	IV-May-82	130 [21.6]	0 (24)	0 (24)
6.	IV-May-83	2 [10.0]/ 121 [25.9]	0 (24)	0 (24)
7.	IV-May-83	3 [9.40]/ 121 [25.9]	0 (24)	0 (24)
8.	IV-May-83	<i>rac</i> - 4 [11.0]/ 121 [25.9]	0 (24)	0 (24)
9.	IV-May-83	129 [4.60]/ 121 [25.9]	0 (24)	0 (24)
10.	IV-May-83	130 [21.6]/ 121 [25.9]	0 (24)	0 (24)

 Tabelle 1 Ergebnisse der Katalyseexperimente

Reaktionsbedingungen: 1.00 mmol 2-Pentanol, 4.00 mmol H_2O_2 (30 %), 1.00 mmol *n*-Nonan, 5 ml Chloroform, 0 °C oder 20 °C.





	20.0 mol% Katalysator 4.00 eq. (30 %) H ₂ O ₂	
rac- 14	────→ Toluol, 90 °C	133

40.0 μ mol (20.0 mol%) des Katalysators wurde in 3.00 ml Toluol gelöst und mit 21.8 μ l (0.20 mmol, 1.00 eq.) 2-Pentanol *rac*-**14** und 9.0 μ l (0.20 mmol, 1.00 eq.) *n*-Nonan vermischt und auf 90 °C temperiert. Zum Zeitpunkt t₀ wurden 22.4 μ l (0.22 mmol, 1.10 eq.) 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung hinzugefügt und zeitabhängig, d. h. nach 30 min, 60 min, 120 min, 240 min, 12 h und 24 h, 50.0 μ l Proben genommen. Diese wurden auf 1.00 ml mit Chloroform verdünnt und gaschromatographisch (HP1-Säule) analysiert.

Nr.:	Substrat:	Katalysator (20.0 mol%) [mg]:	Ausbeute [%]	Umsatz [%]
			an Keton	an Alkohol
			(Zeit [h]):	(Zeit [h]):
1.	IV-May-84	2 [11.2]	0 (24)	0 (24)
2.	IV-May-84	3 [10.4]	0 (24)	0 (24)
3.	IV-May-84	<i>rac-4</i> [12.4]	0 (24)	0 (24)
4.	IV-May-84	129 [5.10]	0 (24)	0 (24)
5.	IV-May-84	130 [24.0]	0 (24)	0 (24)
6.	IV-May-85	2 [11.2]/ 121 [144]	0 (24)	0 (24)
7.	IV-May-85	3 [10.4]/ 121 [144]	0 (24)	0 (24)
8.	IV-May-85	<i>rac-4 [12.4]/121 [144]</i>	0 (24)	0 (24)
9.	IV-May-85	129 [5.10]/ 121 [144]	0 (24)	0 (24)
10.	IV-May-85	130 [24.0]/ 121 [144]	0 (24)	0 (24)

Tabelle 2 Ergebnisse	e der Katal	yseexperimente.
----------------------	-------------	-----------------

Reaktionsbedingungen: 0.20 mmol Substrat, 0.22 mmol H_2O_2 (30 %), 0.20 mmol *n*-Nonan, 3 ml Toluol, 90 °C.

8 Literaturliste

1969.

- [1] H. Bart *Liebigs Ann.* **1922**, *4*29, 55 123.
- [2] B. N. Feitelson, V. Petrow, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2279 2283.
- [3] a) M. Kumada, K. Tamao, K. Sumitani *Org. Synth.* **1988**, *Coll. Vol. 6.*, 2407 2516.
 b) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayachi, A. Fukjioka, S.-I. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958 –
- [4] J. M. Wilson, D. J. Cram J. Org. Chem. **1984**, 49, 4930 4943.
- [5] T. Hattori, H. Hotta, T. Suzuki, S. Miyano Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993, 66, 613 622.
- [6] D. Hellwinkel, G. Kilthau *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 121 137.
- [7] A. Suzuki J. Organomet. Chem. **1999**, 576, 147 168.
- [8] H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969, 1481 1492.
- [9] S. E. Jacobson, F. Mares, P. M. Zambri J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 6946 –
 6949.
- [10] G. Wahl, D. Kleinhenz, A. Schorm, J. Sundermeyer, R. Stowasser, C. Rummey, G. Bringmann, C. Fickert, W. Kiefer *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3237 3251.
- [11] Bayer-Walter *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Auflage, Hirzel Verlag Stuttgart **1991**.
- [12] K. C. Nicolaou, E. J. Sørensen *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim 1996, S. 343.
- [13] a) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, R. Noyori *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932 7934.
 b) R. Noyori, H. Takaya *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345 350.
- [14] J. Ahman, J. P. Wolfe, M. V. Trautman, M. Palucki, S. L. Buchwald J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 1918 – 1919.
- [15] H. Takaya, T. Ohta, R. Noyori *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Hrsg.: I. Ojima, VCH, Weinheim **1993**, 1 39.
- [16] Exemplarisch sind hier folgende Literaturstellen angeben:[a] P. Besse, H. Veschambre *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8885 8927.;

- H. Mimoun Angew. Chem. 1982, 94, 750 766.
- [b] C. Döbler, G. Mehltretter, M. Beller Angew. Chem. 1999, 111, 3211 3212.
- [c] M. S. Sigman, P. Vachal, E. N. Jacobsen *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1336 1338.
- [d] R. Dorta, P. Egli, Z. Zuercher, A. Togni *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10857 10858.
- [e] K. Fiore, G. Martelli, M. Magda, D. Saroia *Tetrahedron Asym.* **1999**, *10*, 4803 4810.

[f] M. P. Doyle, M. N. Protopopova *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7919 – 7946.
[h] P. O'Brien, S. A. Osborne, D. D. Parker *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2519 – 2526.

- [17] [a] J. Brittain, Y. Gareau *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3363 3366.
 [b] F. Fischer *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 893 901.
 [c] I. E. Marko, P. R. Richardson, M. Bailey, A. R. Maguire, N. Coughlan *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 2339 2342.
 [d] C. Hoesch, A. S. Dreiding *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1995 2009.
- [18] N. Prileschajew Chem. Ber. **1909**, *2*, 4811 4815.
- [19] G. B. Payne *Tetrahedron* **1962**, *18*, 763 765.
- [20] R. C. Ewins, H. B. Henbest, M. A. McKervey J. Chem. Soc., Chem. Commun.
 1967, 1085 1086.
- [21] H. J. Reich, F. Chow, S. L. Peake *Synthesis* **1978**, 299 301.
- [22] M. S. Newman, B. J. Magerlein Org. React. 1951, 5, 413 440.
- [23] R. W. Murray, R. Jeyaraman J. Org. Chem. 1985, 50, 2847 2853.
- [24] L. Shu, Y. Shi Tetrahedron Lett. 1999, 40, 8721 8724.
- [25] N. Milas J. Am. Chem. Soc. **1937**, 59, 2342 2344.
- [26] a) W. R. Thiel, T. Priermeier Angew. Chem. 1995, 107, 1870 1871.
 b) W. R. Thiel J. Mol. Catal. A. 1997, 117, 449 454.
- [27] K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R Williams J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 295 – 296.
- [28] J. T. Groves, K. V. Shalyaev, M. Bonchio, T. Carofiglio, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, *Vol. 110*, Hrsg.: R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney, J. E. Lyons, Elsevier, New York, **1997**, 865 872.
- [29] T. Katsuki, K. B. Sharpless J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 5974 5976.

- [30] Y. Gao, R. M. Hanson, J. M. Klunder, S. Y. Ko, H. Masamune, K. B. Sharpless, J. Am. Chem. Soc. 1986, 109, 5765 – 5780.
- [31] a) J. M. LeCarpentier, A. Mitschler, R. Weiss Acta Crystallogr. Sect. B 1972, 28, 1288 1298.
 b) J. M. LeCarpentier, R. Schlupp, R. Weiss, Acta Crystallogr. Sect. B 1972, 28, 1278 1287.
- [32] H. B. Kagan, H. Mimoun, C. Mark, V. Schurig Angew. Chem. 1979, 91, 551 –
 512.
- [33] a) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, R. Noyori *J. Org. Chem.* 1996, 61, 8310 8311.
 b) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997, *70*, 905 915.
- [34] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz Angew. Chem. 1991, 103, 1706 1707.
- [35] J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P.Chiang, K. B. Sharpless J. Am. Chem. Soc.
 1997, 119, 3231 3243.
- [36] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen J. Am. Chem. Soc.
 1990, 112, 2801 2803.
- [37] a) T. Schwenkreis, A. Berkessel *Tetrahedron Lett.* 1993, *34*, 4785 4788.
 b) A. Berkessel, M. Frauenkron, T. Schwenkreis, A. Steinmetz, G. Baum, D. Fenske *J. Mol. Catal. A* 1996, *113*, 321 342.
- [38] a) J. T. Groves, W. J. Kruper Jr. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 7613 7614.
 b) J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 1032– 1033.
- [39] S. O'Malley, T. Kodadek J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 9116 9117.
- [40] S. T. Jan, R. L. Halterman J. Org. Chem. **1991**, 56, 5253 5254.
- [41] J. T. Groves, P. Viski J. Org. Chem. **1990**, 55, 3628 3634.
- [42] K. Konishi, K. Oda, K. Nishida, T. Aida, S. Inoue J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 1313 – 1317.
- [43] M. Hudlický Oxidations in Organic Chemistry, ACS, Washington DC, 1990.
- [44] R. N. Warrener, T. S. Lee, R. A. Russel, M. N. Paddon-Row Aust. J. Chem.
 1978, *31*, 1113 1127.
- [45] M. Y. Sheikh, G. Eadon *Tetrahedron Lett.* **1972**, 257 260.

- [46] M. E. Krafft, B. Zorc J. Org. Chem. **1986**, *51*, 5482 5486.
- [47] B. M. Choudary, N. P. Reddy, M. L. Kantam, Z. Jamil *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 6257 6258.
- [48] T. Laue, A. Plagens Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie, 2. Auflage, Teubner Verlag Stuttgart 1995.
- [49] S. Hannesian, D. H. Wong, M. Therien Synthesis **1981**, 394 397.
- [50] H. Auterhoff, J. Knabe, H.-D. Höltje Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie,
 14. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1999.
- [51] S. E. Jacobson, D. A. Muccigrosso, F. Mares J. Org. Chem. 1979, 44, 921 –
 924.
- [52] O. Bortolini, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena J. Org. Chem. 1986, 51, 2661 –
 2663.
- [53] C. Venturello, M. Gambaro J. Org. Chem. **1991**, *56*, 5924 5931.
- [54] K. Sato, M. Aoki, J. Takagi, R. Noyori J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 12386 –
 12387.
- [55] für nähere Literaturstellen siehe W. La Coste, A. Michaelis *Lieb. Ann.* **1880**, *201*, 184 –261.
- [56] http://www.lifeline.de/roche/3/7/9/14.htm
- [57] http://www.nobel.se/laureates/medicine-1908-2-bio.html
- [58] http://www.pbs.org/wgbh/aso/databank/entries/bmflem.html
- [59] N. C. Norman, *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Blackie Academic & Professional, London, **1998**.
- [60] G. O. Doak J. Am. Chem. Soc. **1940**, 62, 168 170.
- [61] Houben-Weyl, Methoden der organische Chemie Metallorganische Verbindungen As, Sb, Te, Bd. 13, Teil 8, Georg Thieme Verlag, 1978, Stuttgart. S. 17.
- [62] R. Haas, A. Krippendorf, T. C. Schmidt, K. Steinbach, E. v. Löw UWSF Z. Umweltchem. Ökotox. 1998, 10, 289 – 293.
- [63] http://www.pested.msu.edu/PastPesticides/ForcesMoleKiller.html
- [64] H. Andreas *ChiuZ* **1996**, *30*, 23 31.
- [65] R. A. Jones, B. R. Whittlesey Inorg. Chem. **1986**, 25, 852 856.
- [66] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996, 2, 157 – 160.

- [67] M. Nardelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 321 331.
- [68] C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 403 411.
- [69] M. Baudler, D. Koch, B. Carlson Chem. Ber. **1978**, *11*, 1217 1222.
- [70] W. Kwak, L. M. Rajković, J. K. Stalick, M. T. Pope, C. O. Quicksall *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2778 2783.
- [71] N. M. Gresley, W. P. Griffith, B. C. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996, 2039 – 2045.
- [72] N. M. Gresley, W. P. Griffith, A. J. P. White, D. J. Williams J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997, 89 – 92.
- [73] C. S. Hamilton, J. F. Morgan Org. Reactions 1947, Vol. 2, 415ff.
- [74] Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Metallorganische Verbindungen As, Sb, Te, Bd. 13, Teil 8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1978, S. 293ff.
- [75] F. G. Mann, J. Watson J. Chem. Soc. **1947**, 505 513.
- [76] B. N. Feitelson, V. Petrow, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2279 2283.
- [77] R. J. Garascia, I. V. Mattei J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 4589 4590.
- [78] J. A. Aeschlimann, N. D. Lees, N. P. McCleland, G. N. Nicklin *J. Chem. Soc.* **1925**, 66 69.
- [79] M. Lesslie, E. E. Turner, J. Chem. Soc. 1934, 1170 1174.
- [80] W. Gump, H. Stoltzenberg J. Am. Chem. Soc. **1931**, 53, 1428 1432.
- [81] W. Neugebauer, A. J. Kos, R. Schleyer J. Organomet. Chem. 1982, 228, 107 118.
- [82] Für eine Übersicht siehe: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Metallorganische Verbindungen As Sb, Te, Bd. 13 Teil 8, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1978, S. 334 ff.
- [83] H. Burton, C. S. Gibson J. Chem. Soc. **1924**, 125, 2275 2278.
- [84] P. Schwarz, Diplomarbeit **1993**, Universität Heidelberg.
- [85] F. F. Blicke, O. J. Weinkauf, G. W. Hargreaves J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 780 – 786.
- [86] P. Schwarz, Dissertation **1997**, Universität Heidelberg.

[87] a) D. H. R. Barton, B. Lacher, S. Z. Zard *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5939 – 5942.

b) D. H. R. Barton, B. Lacher, S. Z. Zard *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4321 – 4328.

- [88] Y. Omok, Y. Fuyinuma, N. Sukiyama Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971, 44, 572 –
 573.
- [89] Organikum, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990, S.572.
- [90] W. M. Stanley, E. McMahon, R. Adams J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 706 –
 716.
- [91] R. Labriola J. Org. Chem. **1940**, *15*, 329 333.
- [92] J. F. Oneto, E. L. Way J. Am. Chem. Soc. **1941**, 63, 3068 3070.
- [93] R. C. Cookson, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2895 2898.
- [94] D. M. Burns, J. Iball *Nature* **1954**, 635.
- [95] J. Trotter, T. Zobel J. Chem. Soc. **1965**, 4466 4471.
- [96] *Comprehensive Organometalic Chemistry II*, Vol. 2, Hrgs.: Abel, Stone, Wilkinson, Pergamon Press, New York **1995**.
- [97] T. Linker, F. Rebien, G. Tóth, A. Simon, J. Kraus, G. Brigmann *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1944 1951.
- [98] J. K. Stille Pure Appl. Chem. **1985**, 57, 1771 1780.
- [99] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 3. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [100] R. L. Letsinger, I. Skoog J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 2491 2494.
- [101] J. H. Dodd, J. Guan, C. F. Schwender Synth. Commun. **1993**, 23, 1003 –1008.
- [102] K. Nimomiya, T. Shioiri, S. Yamada *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2151 2157.
- [103] Organikum, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990, S. 545.
- [104] Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Arene und Arine Bd. 5, Teil 2 b, 4. Auflage, Hrsg. C. Grundmann, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981, S. 227.
- [105] C. Haas, Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2000**.
- [106] Patent; Internationale Veröffentlichungsnummer WO 97/10054.
- [107] J. Prandi, H. B. Kagan, H. Mimoun *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2617 2620.

- [108] a) K. Matsumoto Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978, 51, 492 498.
 b) K. Matsumoto Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979, 52, 3284 3291.
- [109] a) Wang Ming, Zheng Peiju, Liu Benyao, Gu Yidong Acta Crystallogr. Sect. C44 1988, 1503 – 1505.
 b) Liu Benyao, Yih-tong Ku, Wang Ming, Zheng Peiju, Inorg. Chem. 1988, 27, 3868 – 3871.
- [110] Y-D. Chang, J. Zubieta Inorg. Chim. Acta 1996, 245, 177 198.
- [111] B. Hedman Acta Crystallogr. Sect. B36 **1980**, 2241 2246.
- [112] S-L. Wang, K-F. Hsu, Y-P. Nieh J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994, 1681 1684.
- [113] a) K. M. Barkigia, L. M. Rajković, M. T. Pope, C. O. Quickstall *J. Am. Chem. Soc.* 1975, *97*, 4146 4147.
 b) K. M. Barkigia, L. M. Rajković-Blazer, M. T. Pope, E. Prince, C. O. Quickstall *Inorg. Chem.* 1980, *19*, 2531 2537.
- [114] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, J. Behm, E. Herdtweck Chem. Ber. 1990, 123, 1963 – 1970.
- [115] exemplarisch sollen hier genannt sein:
 - a) W. R. Thiel, T. Priermeier Angew. Chem. 1995, 107, 1870 1871.
 b) W. R. Thiel, T. Priermeier, T. Bog J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 1871 1872.
 - c) W. Winter, C. Mark, V. Schurig *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2045 2048.
 d) C. Djordjevic, N. Vuletic, B. A. Jacobs, M. Lee-Renslo, E. Sinn *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1798 1805.
 - e) S. E. Jacobson, R. Tang, F. Mares *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3055 3063.
 f) P. Martín-Zarza, P. Gili, F. V. Rodríguez-Romero, C. Ruiz-Pérez, X. Solans *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *223*, 173 175.
- [116] W. P. Griffith, A. M. Z. Slawin, K. M. Thompson, D. J. Williams J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 569 – 570.
- [117] A. F. Hollemann, E. Wieberg, N. Wieberg *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 91. – 100. Auflage, WdeGruyter Verlag Berlin **1985**.
- [118] C. A. Sklorz, A. Berkessel *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7965 7968.
- [119] A. A. Watson, A. C. Willis, S. B. Wild *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 71 78.

- [120] B. Englund J. Prakt. Chem. 1929, 62, 179 184.
- [121] H. J. Backer, R. P. van Oosten Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 1940, 59, 41 63.
- [122] S. E. Jacobson, F. Mares, P. M. Zambri J. Amer. Chem. Soc. 1979, 101, 6938 – 6946.
- [123] M. C. A. van Vliet, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5239 – 5242.
- [124] L. D. Freedman J. Chem. Soc. **1955**, 6223 6224.
- [125] I. G. M. Campbell, R. C. Poller J. Chem. Soc. 1956, 1159 –1203.
- [126] Internationales Patent PCT/EP96/03888.
- [127] J. L. Schulte, S. Laschat, Synthesis 1999, 3, 475 478.
- [128] S. J. Gould, R. L. Eisenberg J. Org. Chem. 1991, 56, 6666 –6671.
- [129] D. L. Hughes Org. Reactions 1992, 42, 335 656.
- [130] Organikum, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990, S. 198.
- [131] M. Inouye, J. Chiba, H. Nakazumi, J. Org. Chem., **1999**, 64, 8170 8176.
- [132] M. Ritchie J. Proc. R. Soc. N. S. W. **1944**, 159, 162.

9 Anhang

9.	1	Ab	οkü	irz	un	ge	n:
						<u> </u>	

abs.	absolut
AIBN	Azobisisobutyronitril
BINAP	2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
d	Tag(e)
de	Diastereomerenüberschuß
dest.	destilliert
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPA	Diphenylphosphorylazid
ee	Enantiomerenüberschuß
eq.	Äquivalente
EI	Elektronenstoßionisation
FT-IR	Fouriertrans Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie
h	Stunde(n)
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
Hrsg	Herausgeber
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
Lit.	Literatur
n. b.	nicht bestimmt
NMR	Kernresonanzspektroskopie
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
τ _R	Retentionszeit
verd.	verdünnt

Bei axial-chiralen Verbindungen werden S-Enantiomere mit einfachen Zahlen und die *R*-Enantiomere mit *ent*-Zahl bezeichnet.

9.2 Zusammenfassung im Sinne der Promotionsordnung der Universität zu Köln

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein neues Katalysatorensystem für Oxidationsreaktionen von Olefinen und Alkoholen erarbeitet worden.

Im ersten Teil der Arbeit steht die Synthese chiraler und achiraler Biaryl-2-yl-arsonsäuren im Mittelpunkt. Die erhaltenen Organoarsenverbindungen konnten alle charakterisiert und durch Röntgenstrukturanalysen untersucht werden.

Der zweite Teil befaßt sich mit der Darstellung von Oxobisperoxomolybdän- und Oxobisperoxowolframkomplexen, die die im ersten Teil erhaltenen Verbindungen als Liganden tragen. Hierbei konnten das Bis(μ -biphenyl-2-ylarsonato-1 κO :2 κO ")(μ -biphenyl-2-ylarsonsäure-1:2 $\kappa^2 O$ ")- μ -oxobis[oxobis(η^2 -peroxo)dimolybdän] und Bis(5-hydroxy-5*H*-benzo[*b*]arsindol-5-oxid- κO)oxobis(η^2 -peroxo)molybdän röntgenographisch untersucht werden.

Im dritten Teil werden die Organoarsenverbindungen und deren *in situ* dargestellte Molybdän- und Wolframkomplexe auf ihre katalytische Wirksamkeit hin überprüft. Als Modellreaktionen wurden die Epoxidierung von 1-Octen und Cycloocten, sowie die Oxidation von 2-Pentanol mit Wasserstoffperoxid verwendet. 1-Octen (Cycloocten) konnte in Ausbeuten von 13 - 24 % (bis 72 %) epoxidiert werden.

Abstract

Within this thesis the development of a new catalytic system for the oxidation of olefins and alcohols is described.

First the syntheses of chiral and achiral biphenylarsonic acids are shown in detail. The obtained target molecules were characterised and their structures determined by X-ray diffraction.

In the second chapter, oxobisperoxomolybdenum and oxobisperoxotungsten complexes of the above ligands were synthesised. The X-ray crystal structures of bis(μ -biphenyl-2-ylarsonato-1 κO :2 κO ")(μ -biphenyl-2-ylarsonic acid-1:2 $\kappa^2 O$ ")- μ -

oxobis[oxobis(η^2 -peroxo)dimolybdenum] and bis(5-hydroxy-5*H*-benzo[*b*]arsindole 5-oxide- κO)oxobis(η^2 -peroxo)molybdenum have been analysed.

Finally the organic arsenic compounds and their *in situ* prepared metal complexes were used as catalysts for the epoxidation of 1-octene and cyclooctene, as well as

for the oxidation of 2-pentanol using hydrogen peroxide. 1-Octene (Cyclooctene) gave yields of 13 - 24 % (up to 72 %) of the corresponding epoxides.

9.3 Erklärung

Erklärung

"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 noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. A. Berkessel betreut worden."

Köln, den 31. Oktober 2000

(Maya Schütte)

9.4 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Geburtsdatum:	09. Mai 1972
Geburtsort:	Singapur
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig
Schulausbildung:	
1978 – 1979	Grundschule Rippenweier
1979 – 1982	Casablanca American Branch School, Casablanca, Marokko
1982 – 1991	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Weinheim a. d. Bergstraße
1991	Abitur am Werner-Heisenberg-Gymnasium in Weinheim a. d.
	Bergstraße
Studium:	
WS 1991	Beginn des Studiums der Chemie an der Ruprecht-Karls-
	Universität in Heidelberg
SS 1994	Vordiplom
WS 1994	Auslandssemester an der Université de Paris-Sud;
	Bioanorganisches Praktikum in der Arbeitsgruppe von Dr. JJ.
	Girerd
	Themen:
	Aminopyridin Mangankomplexe als Modelle für die Photo-
	Darstellung von Manganclustern für cyclovoltammetrische und
	ESR-Untersuchungen
1996/97	Diplomprüfung und Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr.
	A. Berkessel an der Universität Heidelberg
	Thema:
	Neue Kupferkatalysatoren mit C2-symmetrischen Bisoxazolin-
	liganden für die Cyclopropanierung
seit 1997	Promotion bei Prof. Dr. A. Berkessel an der Universität zu Köln
	Thema:
	Chirale Organoarsenverbindungen für die Oxidationskatalyse

Wichtige Synthesestufen:



Molydän- und Wolframgrundkörper:



Biarylverbindungen:

