

Untersuchung Eisen- und Ruthenium-basierter Systeme für C-H-aktivierte oxidative Kupplungsreaktionen mit ionischen Flüssigkeiten

Von der Fakultät für Naturwissenschaften genehmigte
Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Maren Muntzeck

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Oktober 2014 bis September 2017 im Fach Organische Chemie am Department Chemie der Universität Paderborn im Arbeitskreis von Prof. Dr. René Wilhelm angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. René Wilhelm

Zweitgutachter: Prof. Dr. Dirk Kuckling

Einreichung: 27. September 2017

Mündliche Prüfung: 17. November 2017

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasst habe. Die Dissertation wurde zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt. Die Promotionsordnung vom 12. November 2012 der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn ist mir bekannt.

Paderborn, 27 September 2017

Ort, Datum

Maren Muntzeck

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei Prof. Dr. René Wilhelm dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, dieses interessante Thema zu bearbeiten und für die ausgezeichnete Betreuung. Ich habe viel gelernt und habe die Zeit in der Arbeitsgruppe sehr genossen.

Ich danke auch Herrn Prof. Dr. Dirk Kuckling dafür, dass er das Korreferat meiner Dissertation übernommen hat.

In meiner Arbeitsgruppe habe ich viele liebe Menschen getroffen, die mich tatkräftig unterstützt haben. Herrn Dr. Eduard Rais danke ich für die umfangreiche Einarbeitung in Labortechniken. Frau Marta Rosenthal danke ich für die stete mentale und fachliche Unterstützung. Herrn Milan Milutinovic danke ich für die schöne gemeinsame Zeit im Labor und die guten Gespräche.

Ein weiterer Dank geht an meine Studenten Felix Pippert, Fangying Liu und Benjamin Fanselow und meinen Chemielaboranten Tim Schwiete, die diese Arbeit durch ihre Ergebnisse und meinen Laboralltag durch schöne Erlebnisse bereichert haben.

Bei Herrn Priv. Doz. Dr. Egold und Frau Stolte bedanke ich mich für die zügige Messung der NMR-Proben und die hilfreichen Gespräche bezüglich der NMR-Spektroskopie. Herrn Dr. Weber, Frau Zukowski und Frau Knaup danke ich für die Messung der Massenspektren. Frau Andrea Harbarth danke ich für die Messung von IR- und Ramanspektren.

Desweiteren danke ich den Mitarbeitern der organischen Chemie in den Arbeitskreisen Wilhelm, Kuckling und Paradies für die schöne Zeit. Insbesondere Annette Lefarth und Angelika Kröber möchte ich dafür danke, dass sie sich um alle organisatorischen Angelegenheiten gekümmert haben.

Ich möchte meinen Eltern ganz besonders danken. Sie haben mich all die Jahre nach allen Kräften unterstützt und waren immer für mich da. Ich danke auch meinem Bruder Björn für seine Unterstützung. Ohne meine Freunde hätte ich diese anstrengende Zeit nicht so leicht gemeistert. Ich danke Claudia Lindemann, Katrin Holterbork, Stefanie Funnemann, Katharina Wloczek, Nadine Klein, Charlotte Unger, Julia Zurell, Sabine Thomas, Melanie Holz und Mirjam Weidmann. Ohne euch wäre mein Leben anders verlaufen. Ein besonderer Dank geht an Meike Roth, die mit mir Wochenenden und Abende im Labor verbracht hat, wobei sie mir den besten Rückhalt gegeben hat, den ich mir nur wünschen konnte.

Publikationen

Im Rahmen dieser Dissertation ist bisher folgende Publikation entstanden:

“Influence of Ionic Liquids on an Iron(III) Catalyzed Three-Component Coupling/ Hydroarylation/ Dehydrogenation Tandem Reaction”, Maren Muntzeck, René Wilhelm, *Int. J. Mol. Sci.* **2016**, *17*, 860-869.

Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°C	° Celsius
δ	Chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Frequenz
BASIL	Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthanol
[BMIM]	1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation
[BMIM][AcO]	1-Butyl-3-methyl-imidazoliumacetat
[BMIM][BF ₄]	1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat
[BMIM][Br]	1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid
[BMIM][Cl]	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
[BMIM] ₂ [CuCl ₄]	Bis-(1-Butyl-3-methylimidazolium)-tetrachlorocuprat(II)
[BMIM][CuCl ₃]	1-Butyl-3-methylimidazolium-trichlorocuprat(II)
[BMIM][FeCl ₄]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrachloro-ferrat(III)
[BMIM][Fe ₂ Cl ₇]	1-Butyl-3-methylimidazoliumhepta-chlorodiferrat(III)
[BMIM][HSO ₄]	1-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogen-sulfat
[BMIM][NTf ₂]	1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethan)sulfonimid
[BMIM][PF ₆]	1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorphosphat
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
(Boc) ₂ O	Di- <i>tert</i> -butylpyrocarbonat
br	breites Signal
Bu	Butyl
[BuEt ₃ N][BF ₄]	Butyltriethylammoniumtetrafluoroborat
[BuEt ₃ N][Br]	Butyltriethylammoniumbromid

[BuEt ₃ N][HSO ₄]	Butyltriethylammoniumhydrogensulfat
[BuEt ₃ N][NTf ₂]	Butyltriethylammoniumbis(trifluor-methan)sulfonimid
CIL	Chirale ionische Flüssigkeit
cm	Zentimeter
d	Tag
d	Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCE	1,2-Dichlorethan
dd	doppeltes Dublett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett
DEAA	Diethylammoniumacetat
DEAC	Diethylazodicarboxylat
DEAN	Diethylammoniumnitrat
DMF	Dimethylformamid
dppb	Bis(diphenylphosphino)butan
dt	Dublett vom Triplett
EAN	Ethylammoniumnitrat
ee	Enantiomerenüberschuss
eq	Äquivalent
ELLE	enantioselective liquid-liquid extraction
[EMIM][AlCl ₄]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrachloro-aluminat
[EMIM][Br]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid
[EMIM][BrI ₂]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromodiiodid
[EMIM][FeBr ₄]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetra-bromoferrat(III)
[EMIM][FeBrCl ₃]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromo-trichloroferrat(III)
[EMIM][Cl]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid
[EMIM][FeCl ₄]	1-Ethyl-3-imidazoliumtetrachloroferrat(III)
[EMIM][I ₅]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumpentaiodid

eq	Äquivalent
ESI	electrospray ionisation mass spectrometry
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
g	Gramm
h	Stunde
[HMIM][CH ₃ SO ₃]	3-Methylimidazoliummethansulfonat
[HMIM][HSO ₄]	3-Methylimidazoliumhydrogensulfat
[HMIM][NO ₃]	3-Methylimidazoliumnitrat
[HMIM][OAc]	3-Methylimidazoliumacetat
H _{nn}	Hexacyclo[7.2.1.0 ^{2,8} .1 ^{3,7} .1 ^{5,13} .0 ⁶]- tetradec-10-en
HPLC	high performance liquid chromatography
[HPy][NO ₃]	Pyridiniumnitrat
Hz	Hertz
IBX	2-Iodoxybenzoesäure
IL	Ionische Flüssigkeit
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
KOPiv	Kaliumpivalinat
LM	Lösungsmittel
ms ⁻¹	Meter pro Sekunde
m	Multiplett
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
HMIMN	<i>N</i> -Methylimidazoliumnitrat
MeOH	Methanol
Mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether

NBD	Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
[NMP][HSO ₄]	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidonhydrogensulfat
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy
NOE	Nuclear-Overhauser-Effekt
NOESY	nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy
NTf ₂	Bis(trifluormethan)sulfonimid
OAc	Acetat
[OMIM][FeCl ₄]	1-Octyl-3-methylimidazoliumtetrachloroferrat(III)
Ph	Phenyl
PIL	Protische ionische Flüssigkeit
PipN	Piperidiniumnitrat
PPh ₃	Triphenylphosphin
ppm	parts per million
[ProEt ₃ N][Br]	Propyltriethylammoniumbromid
[ProEt ₃ N][NTf ₂]	Propyltriethylammoniumbis(trifluormethan)sulfonimid
PS	Polystyrol
PyrA	Pyrrolidiniumacetat
PyrN	Pyrrolidiniumnitrat
q	Quartett
R	Rest
RT	Raumtemperatur
RTIL	room temperature ionic liquid
s	Sekunde
s	Singulett
SET	single electron transfer
t	Triplett
TBHP	Tetrabutylhydroperoxid
[TBP][Br]	Tetrabutylphosphoniumbromid

[TBP][Cl]	Tetrabutylphosphoniumchlorid
[TBP] ₂ [CuCl ₄]	Bis-(Tetrabutylphosphonium)tetrachlorocuprat(II)
[TBP][CuCl ₃]	Tetrabutylphosphoniumtrichlorocuprat(II)
[TBP][FeCl ₄]	Tetrabutylphosphoniumtetrachloroferrat(III)
[TBP][Fe ₂ Cl ₇]	Tetrabutylphosphoniumheptachlorodiferrat(III)
(<i>t</i> -BuO) ₂	Di- <i>tert</i> -butylperoxid
TEAMS	Triethylammoniummethansulfonat
THF	Tetrahydrofuran
[THTDP][Cl]	Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid
[THTDP] ₂ [CuCl ₄]	Bis-(Trihexyltetradecylphosphonium)-tetrachlorocuprat(II)
[THTDP][CuCl ₃]	Trihexyltetradecylphosphoniumtrichlorocuprat(II)
[THTDP][FeCl ₄]	Trihexyltetradecylphosphoniumtetrachloroferrat(III)
[THTDP][Fe ₂ Cl ₇]	Trihexyltetradecylphosphoniumheptachlorodiferrat(III)
[THTDP][NTf ₂]	Trihexyltetradecylphosphoniumbis(trifluormethan)sulfonimid
[TMG][OAc]	1,1,3,3-Tetramethylguanidiniumacetat
TMSCN	Trimethylsilylcyanid
tt	Triplett vom Triplett
UV	Ultraviolett
V	Volt
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Kurzfassung

In dieser Dissertation werden C-H-aktivierte oxidative Kupplungsreaktionen mit ionischen Flüssigkeiten untersucht. Ionische Flüssigkeiten sind Salze, die einen Schmelzpunkt unter 100 °C besitzen. Sie erfüllen viele Kriterien der *Green Chemistry*, da sie meist nicht giftig, nicht explosiv, emissionsfrei und einfach zu handhaben sind. Ihre besonderen Lösungseigenschaften und die Möglichkeit sie zu recyceln sind für Synthesen und industrielle Prozesse von besonderem Interesse.

Es wurden metallische ionische Flüssigkeiten auf Basis von Eisen- und Kupfersalzen, protische ionische Flüssigkeiten auf Nitrat- und Ammonium-Basis hergestellt. In dieser Arbeit wurden die Einflüsse verschiedener metallischer und protischer ionischer Flüssigkeiten auf die Tandemreaktion von Benzaldehyd, Anilin und Phenylacetylen untersucht. Dabei zeigten Eisen-haltige ionische Flüssigkeiten einen positiven Effekt als Lewis-Säure-Katalysator und Oxidationsmittel in der Reaktion. Mit Nitratsalzen konnte die Reaktion unter lösungsmittelfreien Bedingungen ohne weitere Katalysatoren oder Oxidationsmittel in einem Mikrowellenofen erfolgreich durchgeführt werden.

Die C-H-aktivierte oxidative Kupplungsreaktion von 2-Phenylpyridin wurde mit einem Rutheniumkatalysator durchgeführt. In der Reaktion wurden Ammonium-basierte ionische Flüssigkeiten als Alternative zu häufiger verwendeten Imidazoliumsalzen als Lösungsmittel verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass in der Reaktion eine Chloridquelle und ein Oxidationsmittel benötigt werden. Eisen(III)chlorid-Hexahydrat konnte beide Bedingungen erfüllen. Außerdem war es möglich die Reaktion mit Lithiumchlorid als Chloridquelle und Sauerstoff als Oxidationsmittel durchzuführen. Das Reaktionssystem weist im Vergleich mit ähnlichen Systemen einige Verbesserungen auf, wie den Austausch eines komplexen Katalysators mit dem einfachen Salz Rutheniumchlorid. Des Weiteren wurde ein weniger umweltschädliches Lösungsmittel verwendet, das recycelt werden konnte. Die Reaktion konnte zusätzlich mit einigen 2-Phenylpyridinderivaten durchgeführt werden.

Als weitere Anwendung ionischer Flüssigkeiten wurden in dieser Arbeit chirale ionische Flüssigkeiten und Salze auf ihren Einfluss in der chiralen Erkennung im NMR und der chiralen Extraktion untersucht. Hierbei konnte mit Cinchona-Derivaten bei racemischem BINOL eine Aufspaltung des chiralen Wasserstoffatoms im NMR detektiert werden.

Abstract

This work is about C-H activated oxidative coupling reactions with ionic liquids. Ionic liquids are salts with a melting point under 100 °C. They can be considered *Green Chemicals* as most of them are non-toxic, not explosive, emission free and easy to handle. They have special solvation characteristics and can be recycled for further use. They therefore make an interesting substance class for synthesis and industrial processes.

Iron- and copper-based ionic liquids, protic ionic liquids and ammonium based ionic liquids were prepared in this work. The effects of different metallic and protic ionic liquids were evaluated in a tandem reaction of benzaldehyde, aniline and phenylacetylene. Iron-based ionic liquids showed a positive effect on the reaction when used as Lewis-acid-catalysts and oxidant. Nitrate salts were able to support the reaction without the need of other catalysts or oxidants under neat conditions in a microwave oven.

The C-H activated oxidative coupling reaction of 2-phenylpyridine was performed with a ruthenium catalyst. It was possible to introduce ammonium-based ionic liquids as solvents as an alternative to more common imidazolium ionic liquids. It became apparent that the reaction needs a source of chloride and an oxidant to work. Iron(III) chloride hexahydrate was able to fulfill this role as chloride source and oxidant. Moreover, lithium chloride could be used as the chloride source if oxygen was present as oxidant. The system is superior in comparison with similar systems as it uses a cheaper and easier to handle catalyst. While ruthenium chloride is used here, other systems use a complex catalyst. Furthermore, harmful solvents as chlorobenzene were exchanged with an environmental friendly ionic liquid that can be recycled. The reaction could be performed successfully with different kinds of 2-phenylpyridine derivatives.

In another set of experiments chiral ionic liquids and salts were evaluated as reagents for chiral recognition in NMR experiments and for chiral extraction processes. Chinona derivatives showed a strong influence on the chiral hydrogen of racemic BINOL in the NMR spectra.

Inhaltsverzeichnis

1	THEORIE	1
1.1	IONISCHE FLÜSSIGKEITEN (ILs)	1
1.1.1	Definition und Eigenschaften	1
1.1.2	Kristallisations- und Phasenübergangsverhalten von ionischen Flüssigkeiten	2
1.1.3	Instabiles Verhalten ionischer Flüssigkeiten in Reaktionen	3
1.1.4	Historische Entwicklung	6
1.1.5	Darstellung ionischer Flüssigkeiten	8
1.1.6	Anwendungsbeispiele für ILs	14
1.2	KATALYSE	17
1.2.1	Eigenschaften metallischer ILs in der Katalyse	17
1.2.2	Reaktionen mit PILs	24
1.3	KUPPLUNGSREAKTIONEN	31
1.3.1	Klassische Kupplungsreaktionen	31
1.3.2	Oxidative Kupplungsreaktionen und C-H-Aktivierungsreaktionen	34
1.4	CHIRALE ERKENNUNG	45
1.4.1	Chiralität	45
1.4.2	Chirale Erkennung im NMR	46
1.4.3	Enantioselektive flüssig-flüssig Extraktion	47
2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	48
2.1	ZIELSETZUNG	48
2.2	DARSTELLUNG IONISCHER FLÜSSIGKEITEN	49
2.2.1	Darstellung metallischer ionischer Flüssigkeiten	49
2.2.2	Synthese protischer ionischen Flüssigkeiten	55
2.2.3	Quaternisierungsreaktionen zur Darstellung von Salzen	59
2.2.4	Synthese ionischer Flüssigkeiten durch Anionenmetathese	62
2.2.5	Darstellung und Anionenmetathese chiraler und racemischer Salze für die chirale Erkennung	67
2.2.6	Ionische Flüssigkeiten für die Messung von Brechungsindices	70
2.3	IONISCHE FLÜSSIGKEITEN ALS KATALYSATOREN	72
2.3.1	Metallische ionische Flüssigkeiten als Katalysatoren	72
2.3.2	Protische ionische Flüssigkeiten als Katalysatoren	83
2.3.3	Tandem oxidative Kupplungs- und Annulierungsreaktion	95
2.4	IONISCHE FLÜSSIGKEITEN ALS LÖSUNGSMITTEL IN KATALYTISCHEN REAKTIONEN	97
2.4.1	Die C-H-aktivierte oxidative Kupplungsreaktion von 2-Phenylpyridin	97
2.4.2	Darstellung von Pyridinderivaten durch Suzuki-Kupplungsreaktionen	109
2.4.3	Anwendung der Ruthenium-katalysierten oxidativen Kupplungsreaktion mit Eisen(III)chlorid	110

2.4.4	Anwendung der Ruthenium-katalysierten C-H-aktivierten oxidativen Kupplungsreaktion mit LiCl und Sauerstoff	118
2.5	VERSUCHE MIT CHIRALEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN UND SALZEN	121
2.5.1	Naturstoff-basierte Salze zur chiralen Erkennung in NMR-Messungen	123
2.5.2	Chirale Extraktion mit enantiomerenreinen Salzen	140
2.6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	146
3	EXPERIMENTELLER TEIL	148
3.1	ALLGEMEINE HINWEISE.....	148
3.2	DARSTELLUNG IONISCHER FLÜSSIGKEITEN	151
3.2.1	Darstellung ionischer Flüssigkeiten mit metallischen Ionen.....	151
3.2.2	Darstellung protischer ionischer Flüssigkeiten	163
3.2.3	Darstellung ionischer Flüssigkeiten durch Quaternisierung	168
3.2.4	Darstellung ionischer Flüssigkeiten durch Anionenmetathese	170
3.2.5	Darstellung chiraler Salze.....	177
3.2.6	Darstellung ionischer Flüssigkeiten mit hohem Brechungsindex.....	190
3.3	KATALYTISCHE REAKTIONEN MIT IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN	192
3.3.1	Synthese von 2,4-Diphenylchinolin 188.....	192
3.3.2	Synthese von Ethyl-2-phenylbenzofuran-3-carboxylat 211.....	194
3.3.3	Darstellung von Suzuki-Kupplungsprodukten.....	195
3.3.4	Synthese von 2,2'-Di(2-pyridinyl)-1,1'-biphenyl 202.....	197
3.4	DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE MIT CHIRALEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN.....	202
3.4.1	Präparation von NMR-Proben für die Untersuchung der chiralen Erkennung	202
3.4.2	Durchführung der chiralen Extraktion mit BINOL 114 und chiralen Salzen	202
3.5	NICHT ERFOLGREICHE SYNTHESSEN.....	203
3.5.1	Synthese von Triphenyl(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)phosphoniumiodid 182 aus Triphenylphosphin 180 und 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-8-iodoctan 181	203
4	LITERATUR.....	204

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: MESOMERE GRENZSTRUKTUREN DES [BMIM]-KATIONS 1	3
ABBILDUNG 2: BILDUNG VON IMIDAZOLIUM-BASIERTEN CARBENEN IN DER BAYLIS-HILLMAN-REAKTION.....	5
ABBILDUNG 3: HISTORISCHE ENTWICKLUNG VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN. ^[9]	6
ABBILDUNG 4: DARSTELLUNG VON EAN 9	8
ABBILDUNG 5: HÄUFIG VERWENDETE KATIONEN IN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN.	9
ABBILDUNG 6: DARSTELLUNG VON BUTYLTRIETHYLAMMONIUMBROMID 22 PER QUATERNISIERUNGSREAKTION.	9
ABBILDUNG 7: GLEICHGEWICHTSREAKTIONEN VON LEWIS-SÄURE BASIERTEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN. ^[1]	10
ABBILDUNG 8: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER ANIONENMETATHESE MIT SILBERSALZEN.	10
ABBILDUNG 9: ANIONENMETATHESE MIT SILBERSALZEN.	11
ABBILDUNG 10: ANIONENMETATHESE MIT METALLSALZEN.	11
ABBILDUNG 11: ANIONENAUSTAUSCH MIT EINEM IONENTAUSSCHER UND NEUTRALISATION.	12
ABBILDUNG 12: NEUTRALISATIONSREAKTION EINER BRØNSTED-SÄURE UND BRØNSTED-BASE ZU EINER PIL.....	12
ABBILDUNG 13: ÜBLICHE KATIONEN UND ANIONEN PROTISCHER IONISCHER FLÜSSIGKEITEN.....	13
ABBILDUNG 14: SCHEMA DES BASIL [®] -PROZESSES.....	14
ABBILDUNG 15: FRIEDEL-CRAFTS-ACYLIERUNG IN [EMIM][AlCl ₄].	17
ABBILDUNG 16: GRIGNARD-REAKTION IN EINER METALLISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEIT.....	18
ABBILDUNG 17: DIMERISIERUNG VON NBD MIT EINER METALLISCHEN IL.....	18
ABBILDUNG 18: AKTIVIERUNG VON [BMIM][Fe ₂ Cl ₇] ZU EINER AKTIVEN Fe(II)-SPEZIES.....	19
ABBILDUNG 19: BILDUNG DER AKTIVEN Fe(II)-SPEZIES AUS [BMIM][FeCl ₄] UND [BMIM] ₂ [FeCl ₄].....	20
ABBILDUNG 20: CYCLOADDITION VON CO ₂ UND EPOXIDEN.....	20
ABBILDUNG 21: MECHANISMUS DER EPOXIDIERUNG MIT ILs.	21
ABBILDUNG 22: BIGNELLI-KONDENSATION MIT EINER IL.....	22
ABBILDUNG 23: MULTIKOMPONENTEN-TANDEMREAKTION.	22
ABBILDUNG 24: MECHANISMUS DER MULTIKOMPONENTEN-TANDEMREAKTION.....	23
ABBILDUNG 25: <i>N</i> -BOC SCHÜTZUNG EINES AMINS MIT [TMG][OAc].....	24
ABBILDUNG 26: BAeyer-KONDENSATION MIT [HMIM][HSO ₄].....	25
ABBILDUNG 27: KNOEVENAGEL-KONDENSATION MIT EAN 9	25
ABBILDUNG 28: DREI-KOMPONENTEN KONDENSATION MIT EAN 9	26
ABBILDUNG 29: OXIDATION VON BENZYLISCHEN ALKOHOLEN MIT [HMIM][HSO ₄].....	27
ABBILDUNG 30: OXIDATION VON BENZYLISCHEN ALKOHOLEN MIT [HPy][NO ₃] UNTER SAUERSTOFF.....	27
ABBILDUNG 31: OXIDATION VON ALKOHOLEN MIT [HMIM][CH ₃ SO ₃].....	27
ABBILDUNG 32: KOMBINATION EINER OXIDATIONSREAKTION MIT EINER HYDROCYANISIERUNG VON BAYLIS-HILLMAN-ADDUKTEN. ..	28
ABBILDUNG 33: OXIDATIVE AROMATISCHE CHLORIERUNGEN VON MESITYLEN 76 DURCH [HMIM][NO ₃].....	29
ABBILDUNG 34: OXIDATION VON ALKOHOLEN ZU OXIMEN MIT [HMIM][NO ₃].....	29
ABBILDUNG 35: OPTIMIERTE REAKTION VON DIPHENYLMETHANOL 84 MIT <i>B</i> -MERCAPTOETHANOL 85 IN TEAMS.....	30
ABBILDUNG 36: BAeyer-VILLIGER OXIDATION IN [HMIM][OAc].....	30

ABBILDUNG 37: HERSTELLUNG DES GILMAN-REAGENZES.	31
ABBILDUNG 38: ANWENDUNGSBEISPIEL DES GILMAN-REAGENZES.	31
ABBILDUNG 39: BEISPIEL DER ULLMANN-REAKTION.	32
ABBILDUNG 40: GLASER-KUPPLUNG.	32
ABBILDUNG 41: BEISPIEL EINER HECK-REAKTION.	32
ABBILDUNG 42: BEISPIEL EINER SUZUKI-REAKTION.	33
ABBILDUNG 43: BEISPIEL FÜR EINE STILLE-KUPPLUNG.	33
ABBILDUNG 44: SONOGASHIRA-KUPPLUNG.	33
ABBILDUNG 45: KUMADA-KUPPLUNG.	33
ABBILDUNG 46: PHENOL-KUPPLUNG.	35
ABBILDUNG 47: DIMERISIERUNGSREAKTION.	35
ABBILDUNG 48: RADIKALISCHES INTERMEDIAT.	35
ABBILDUNG 49: KUPPLUNG VON 2-NAPHTHOL 113 UNTER LÖSUNGSMITTELFREIEN BEDINGUNGEN.	36
ABBILDUNG 50: EINGESETZTE VERBINDUNGEN IN DER NAPHTHOLKUPPLUNG.	36
ABBILDUNG 51: MECHANISMUS DER OXIDATIVEN KUPPLUNG ZU BINOL 114	37
ABBILDUNG 52: OXIDATIVE KREUZKUPPLUNG VON 2-NAPHTHOL 113 UND 2-NAPHTHYLAMIN 118	38
ABBILDUNG 53: EISENKATALYSIERTE OXIDATIVE KUPPLUNG VON ANILIN 120 ZU POLYANILIN 121	38
ABBILDUNG 54: DIMERISIERUNG TERTIÄRER AROMATISCHER AMINE.	39
ABBILDUNG 55: EISEN-KATALYSIERTE TANDEMREAKTION VON INDOL UND TETRAHYDROFURAN.	39
ABBILDUNG 56: MECHANISMUS DER TANDEMREAKTION. ^[95]	40
ABBILDUNG 57: RUTHENIUMKATALYSIERTE CYCLISIERUNGSREAKTION.	41
ABBILDUNG 58: RUTHENIUMKATALYSIERTE KREUZKUPPLUNGSREAKTION.	41
ABBILDUNG 59: OLEFINIERUNG VON IMIDAZO[1,2-a]PYRIDINEN.	42
ABBILDUNG 60: MECHANISMUS DER OLEFINIERUNG.	43
ABBILDUNG 61: REGIOSELEKTIVE KREUZKUPPLUNG VON BENZOLEN MIT CYCLOALKANEN.	43
ABBILDUNG 62: FORMEN DER CHIRALITÄT.	45
ABBILDUNG 63: CHIRALE ERKENNUNG IN NMR-SPEKTREN MIT CHIRALEN AUXILIAREN.	46
ABBILDUNG 64: PRINZIP DER ELLE.	47
ABBILDUNG 65: HERSTELLUNG VON METALLISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN MIT DREIWERSTIGEN SALZEN; [KAT]: KATION, M: METALLATOM, X: HALOGENIDION.	49
ABBILDUNG 66: HERSTELLUNG VON METALLISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN MIT DREIWERSTIGEN SALZEN BEI VERWENDUNG VON 2 ÄQUIVALENTEN METALLSALZ; [KAT]: KATION, M: METALLATOM, X: HALOGENIDION.	50
ABBILDUNG 67: HERSTELLUNG VON METALLISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN MIT ZWEIWERSTIGEN SALZEN; [KAT]: KATION, M: METALLATOM, X: HALOGENIDION.	50
ABBILDUNG 68: HERSTELLUNG VON METALLISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN MIT ZWEIWERSTIGEN SALZEN BEI VERWENDUNG EINES ÄQUIVALENTS HALOGENSALZ; [KAT]: KATION, M: METALLATOM, X: HALOGENIDION.	51
ABBILDUNG 69: HERSTELLUNG VON PROTISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN; R: BELIEBIGER REST, B: DEPROTONIERTE BASE.	55

ABBILDUNG 70: SCHEMA DER QUATERNISIERUNGSREAKTION; R^1 - R^4 : AROMATISCHE ODER ALIPHATISCHE RESTE, X: HALOGENATOM.	59
ABBILDUNG 71: REAKTION VON TRIETHYLAMIN 20 MIT 1-BROMBUTAN 21 .	59
ABBILDUNG 72: REAKTION VON TRIETHYLAMIN 20 MIT 1-BROMPROPAN 151 .	61
ABBILDUNG 73: SYNTHESSE VON $[BuEt_3N][NTF_2]$ 154 .	62
ABBILDUNG 74: HERSTELLUNG EINES TETRAFLUOROBORATS.	63
ABBILDUNG 75: HERSTELLUNG EINES HEXAFLUORPHOSPHATES.	63
ABBILDUNG 76: HERSTELLUNG EINES HYDROSULFATS.	64
ABBILDUNG 77: HERSTELLUNG EINES ACETATS.	64
ABBILDUNG 78: SCHEMA DER SYNTHESSE VON Natrium-(<i>R</i>)-(1-Phenylethylamino)methansulfonat (<i>R</i>)- 164 .	67
ABBILDUNG 79: SCHEMA DER SYNTHESSE VON Natrium-(±)-(1-Phenylethylamino)methansulfonat (±)- 164 .	67
ABBILDUNG 80: SCHEMA DER SYNTHESSE VON Natrium-(±)- <i>N</i> -(1-Naphthyl)ethylaminomethansulfonat (±)- 166 .	68
ABBILDUNG 81: SCHEMA DER KATIONENMETATHESE MIT $[TBA][Br]$ 167 .	68
ABBILDUNG 82: IONENMETATHESE AUSGEHEND VON 169 ; M: METALLKATION.	68
ABBILDUNG 83: IONENMETATHESE AUSGEHEND VON 173 .	69
ABBILDUNG 84: SYNTHESSE VON $[EMIM][BrI_2]$ 177 .	70
ABBILDUNG 85: SYNTHESSE VON $[EMIM][I_5]$ 179 .	70
ABBILDUNG 86: GEPLANTE SYNTHESSE EINES POLYFLUORIERTEN SALZES 182 .	71
ABBILDUNG 87: GEPLANTES SACCHARID-SALZ 183 .	71
ABBILDUNG 88: SYNTHESSE VON BINOL 114 MIT METALLISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN. ^[142]	72
ABBILDUNG 89: REAKTION VON BENZALDEHYD 4 , ANILIN 120 UND PHENYLACETYLEN 104 ZU 2,4-DIPHENYLCHINOLIN 184 .	73
ABBILDUNG 90: POSTULIERTER MECHANISMUS DER EISENKATALYSIERTEN OXIDATIVEN TANDEMREAKTION VON BENZALDEHYD 4 MIT ANILIN 120 UND PHENYLACETYLEN 104 .	79
ABBILDUNG 91: GLEICHGEWICHTSREAKTIONEN DES $[Fe_2Cl_7]$ -ANIONS UND DES $[FeCl_4]$ -ANIONS; K: KATION.	79
ABBILDUNG 92: TANDEMREAKTION MIT TOLAN 189 .	81
ABBILDUNG 93: TANDEMREAKTION MIT Bis(carboethoxy)acetylen 191 .	81
ABBILDUNG 94: STRUKTURFORMEL VON $[THTDP][Cl]$ 193 .	85
ABBILDUNG 95: REAKTION VON <i>N</i> ,1-DIPHENYLMETHANIMIN 194 MIT PHENYLACETYLEN 104 .	93
ABBILDUNG 96: IN DER TANDEMREAKTION VERWENDETE IMINANALOGA.	93
ABBILDUNG 97: IN DER REAKTION VERWENDETE ACETYLENE.	94
ABBILDUNG 98: STRUKTURFORMELN VON $[BMIM][PF_6]$ 203 UND $[BMIM][BF_4]$ 204 .	98
ABBILDUNG 99: STRUKTURFORMEL VON $[TBP][Cl]$ 205 .	98
ABBILDUNG 100: RECYCLING DER IONISCHEN FLÜSSIGKEIT.	106
ABBILDUNG 101: MECHANISMUS DER OXIDATIVEN KUPPLUNG VON 2-PHENYLPYRIDIN 201 .	108
ABBILDUNG 102: SCHEMA DER SUZUKI-REAKTION ZUR HERSTELLUNG VON PYRIDINDERIVATEN 212 .	109
ABBILDUNG 103: AUSWAHL DER ERGEBNISSE DER CHIRALEN MICHAEL-REAKTION VON THIOPHENOL 258 UND 1,3-DIPHENYLPROPENON (CHALKON) 259 MIT CHIRALEN SALZEN.	122

ABBILDUNG 104: CAMPHER-BASIERTE SALZE UND CICHONADERIVATSALZE FÜR DEN EINSATZ ALS AUXILIARE IN DER CHIRALEN	
ERKENNUNG.....	123
ABBILDUNG 105: IN DER CHIRALEN ERKENNUNG EINGESETZTE RACEMISCHE VERBINDUNGEN.....123	
ABBILDUNG 106: AUFSPALTUNG EINES SIGNALS DES BINOLs 114 DURCH 169 IM ^1H -NMR-SPEKTRUM.....124	
ABBILDUNG 107: MÖGLICHE WECHSELWIRKUNGEN BEI DER DIASTEREOMEREN AGGREGATBILDUNG VON BINOL 114 MIT 169125	
ABBILDUNG 108: TEMPERATURABHÄNGIGE ^1H -NMR-MESSUNG VON 114 UND 169 , TEMPERATUR (VON UNTEN NACH OBEN): 30	
°C, 15 °C, 7.5 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °C UND -30 °C.	130
ABBILDUNG 109: TEMPERATURABHÄNGIGE ^1H -NMR-MESSUNG VON 114 UND 175 , TEMPERATUR (VON UNTEN NACH OBEN): 30	
°C, 15 °C, 7.5 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °C UND -30 °C.	132
ABBILDUNG 110: MÖGLICHE WECHSELWIRKUNGEN BEI DEM DIASTEREOMEREN AGGREGAT ZWISCHEN 170 UND PHENYLETHANOL	
269	133
ABBILDUNG 111: TEMPERATURABHÄNGIGE ^1H -NMR-MESSUNG VON 170 UND 269 , TEMPERATUR (VON OBEN NACH UNTEN):	
10 °C, 30 °C.....	133
ABBILDUNG 112: STRUKTURFORMEL VON CHININ 270 UND 2-METHYLBUTTERSÄURE 271134	
ABBILDUNG 113: SIGNALAUFSPALTUNG VON 2-METHYLBUTTERSÄURE 271 IN CDCl_3 : A: 2-METHYLBUTTER-SÄURE 271 IN CDCl_3	
(OBEN); B 2-METHYLBUTTERSÄURE 271 + CHININ 270 IN CDCl_3 (UNTEN).	135
ABBILDUNG 114: WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN 2-METHYLBUTTERSÄURE 271 UND DEUTERIUMOXID.137	
ABBILDUNG 115: SPEKTREN DER 2-METHYLBUTTERSÄURE 271 A) IN CDCl_3 (OBEN) B) IN D_2O (UNTEN).138	
ABBILDUNG 116: NOESY-SPEKTRUM VON 2-METHYLBUTTERSÄURE 271 UND CHININ 270139	

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: HERGESTELLTE METALLISCHE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN	52
TABELLE 2: HERGESTELLTE PROTISCHE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN.....	56
TABELLE 3: PROTISCHE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN MIT SÄUREÜBERSCHUSS	57
TABELLE 4: DURCH ANIONENMETATHESE HERGESTELLTE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN.....	65
TABELLE 5: ERGEBNISSE DER REAKTION VON BENZALDEHYD 4 , ANILIN 120 UND PHENYLACETYLEN 104 MIT VERSCHIEDENEN EISENSALZEN.	74
TABELLE 6: VARIATION DER VERSUCHSBEDINGUNGEN IN DER REAKTION VON BENZALDEHYD 4 , ANILIN 120 UND PHENYLACETYLEN 104	76
TABELLE 7: VERSUCHE MIT [THTDP][FeCl ₄]/ 0.5 FeCl ₃ 138	77
TABELLE 8: EISEN-KATALYSIERTE TANDEMREAKTION MIT PROTISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN ALS OXIDATIONSMITTEL	84
TABELLE 9: LÖSUNGSMITTELFREIE TANDEMREAKTION MIT IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN.....	87
TABELLE 10: TANDEMREAKTION MIT PROTISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN IM MIKROWELLENOFEN	90
TABELLE 11: VARIATION VON OXIDATIONSMITTELN BEI DER TANDEMREAKTION MIT PROTISCHEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN	92
TABELLE 12: TANDEM OXIDATIVE KUPPLUNGS- UND ANNULIERUNGSREAKTION.....	95
TABELLE 13: LÖSUNGSMITTELVERSUCHE BEI DER C-H-AKTIVierten OXIDATIVEN KUPPLUNG VON 2-PHENYLPYRIDIN 201	100
TABELLE 14: EINFLUSS VERSCHIEDENER OXIDATIONSMITTEL AUF DIE C-H-AKTIVIERTE OXIDATIVE KUPPLUNG VON 2-PHENYLPYRIDIN 201	103
TABELLE 15: PYRIDINARYLDERIVATE.....	109
TABELLE 16: RUTHENIUM-KATALYSIERTE OXIDATIVE KUPPLUNGSREAKTION MIT EISEN(III)CHLORID UND 2-PHENYLPYRIDINDERIVATEN	111
TABELLE 17: RUTHENIUM-KATALYSIERTE OXIDATIVE KUPPLUNGSREAKTION MIT EISEN(III)CHLORID UND PHENYLDERIVATEN	113
TABELLE 18: RUTHENIUM-KATALYSIERTE OXIDATIVE KREUZKUPPLUNGSREAKTION MIT EISEN(III)CHLORID	115
TABELLE 19: RUTHENIUM-KATALYSIERTE OXIDATIVE KUPPLUNGSREAKTION MIT LITHIUMCHLORID UND SAUERSTOFF UND 2- PHENYLPYRIDINDERIVATEN.....	119
TABELLE 20: RUTHENIUM-KATALYSIERTE OXIDATIVE HOMOKUPPLUNGSREAKTION MIT LITHIUMCHLORID UND SAUERSTOFF	120
TABELLE 21: AUFSPALTUNG DER SIGNALE IM ¹ H-NMR-SPEKTRUM	126
TABELLE 22: CHIRALEN ERKENNUNG MIT CHININ 270 UND (R)-((1-PHENYLETHYL)AMINO)-METHANSULFONATEN	136
TABELLE 23: CHIRALE EXTRAKTION MIT CINCHONADERIVATSALZEN IN EINEM WÄSSRIGEN SYSTEM	141
TABELLE 24: LÖSUNGSMITTELSCREENING IN CHIRALEN EXTRAKTIONSVERSUCHEN MIT [BMIM]BF ₄ 204 UND 171	142
TABELLE 25: CHIRALE EXTRAKTIONSVERSUCHE MIT CINCHONADERIVATSALZEN IN EINEM LÖSUNGSMITTELSYSTEM MIT IL	143
TABELLE 26: CHIRALE EXTRAKTIONSEXPERIMENTE MIT CHIRALEN SALZEN VERSCHIEDENER KLASSEN	145

1 Theorie

1.1 Ionische Flüssigkeiten (ILs)

1.1.1 Definition und Eigenschaften

Als ionische Flüssigkeiten (ILs) werden Substanzen bezeichnet, die ionischer Natur sind und einen Schmelzpunkt unter 100 °C aufweisen.^[1] In seltenen Fällen wird auch 200 °C als obere Grenze angegeben.^[2] Im Unterschied zu klassischen anorganischen Salzen mit deutlich höheren Schmelzpunkten wie NaCl (Schmelzpunkt: 801 °C)^[3] bestehen ILs meistens aus mindestens einem organischen Ion, wobei oft das Kation organischer Natur ist. Es sind aber auch Beispiele von ILs bekannt, bei denen das Anion organisch ist. Die vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkte von ILs ergeben sich durch eine geringe Symmetrie und Größe der Ionen, wodurch sich eine Kristallstruktur nur schwach ausbildet und der Schmelzpunkt gesenkt wird. ILs, die unter 25 °C flüssig sind, werden als „*room temperature ionic liquids*“ (RTILs) bezeichnet und chirale ILs werden CILs genannt.^[1]

Durch Variation der Zusammensetzung von Anion und Kation kann eine Vielzahl von ILs hergestellt werden, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Es ist daher möglich, ionische Flüssigkeiten für gewünschte Eigenschaften zu modifizieren. Aus diesem Grund werden sie gelegentlich als „*designer solvents*“ bezeichnet.^[1]

Ionische Flüssigkeiten erfüllen viele Punkte der *Zwölf Prinzipien der Green Chemistry*, die in den 1990er Jahren von *P. Anastas* und *J. Warner* entwickelt wurden.^[4] ILs tragen in hohem Maß zum Arbeitsschutz bei, da sie im Vergleich zu klassischen Lösungsmitteln einen niedrigen Dampfdruck besitzen und daher kaum Emissionen freisetzen. Die meisten ILs sind zudem nicht brennbar oder explosiv. Es sind aber auch Beispiele für explosive ILs bekannt.^[5] ILs sind über einen großen Temperaturbereich flüssig und zeichnen sich durch hervorragende Lösungseigenschaften für Salze aus. Des Weiteren sind sie thermisch und physikalisch stabil, wodurch sie recycelt und somit Abfälle vermieden werden können.^[1]

1.1.2 Kristallisations- und Phasenübergangsverhalten von ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten zeigen ein Phasenübergangsverhalten, das sich von dem organischer Lösungsmittel unterscheidet. Sie sind in einem viel größeren Bereich flüssig, was über einen Temperaturbereich von bis zu 400 °C reichen kann. Dieses Verhalten ergibt sich, da viele ionische Flüssigkeiten anstelle oder zusätzlich zu einem Kristallisationspunkt einen Glasübergangspunkt besitzen. Die Einteilung ionischer Flüssigkeiten bezüglich ihres Phasenübergangsverhaltens erfolgt in drei Gruppen.^[6]

Die ionischen Flüssigkeiten, die zur ersten Gruppe gehören, besitzen einen definierten Kristallisations- und Schmelzpunkt. Die ionischen Flüssigkeiten der zweiten Gruppe bilden beim Abkühlen amorphe Gläser, da sie einen Glasübergangspunkt anstelle eines Kristallisierungspunktes haben. Die dritte Gruppe besitzt bei sehr tiefen Temperaturen einen Glasübergangspunkt und zwischen dem Glasübergangspunkt und dem Schmelzpunkt, der bei höheren Temperaturen liegt, einen Punkt der kalten Kristallisation.^[7-8]

Ebenso wie das Kristallisierverhalten unterscheidet sich auch das Siedeverhalten von ionischen Flüssigkeiten von dem molekularer Lösungsmittel. Ionische Flüssigkeiten haben in der Regel keinen Siedepunkt, sondern einen Zersetzungspunkt an dem sich die Ionen zu kleineren, verdampfbaren Teilen zerlegen. Dies wird als thermische Zersetzung bezeichnet.^[9] Aus diesem Verhalten erklärt sich, warum in der Regel eine Destillation ionischer Flüssigkeiten nicht möglich ist. Ausgenommen davon sind einige wenige ionische Flüssigkeiten, die mit einer geeigneten Destillationstechnik bei Temperaturen von 300 °C und sehr niedrigen Drücken destilliert werden können.^[10] Es ist davon auszugehen, dass die ionischen Flüssigkeiten in der Gasphase als einzelne Ionenpaare oder –cluster vorliegen.

Protische ionische Flüssigkeiten (siehe Kapitel 1.1.5.3) unterscheiden sich im Siedeverhalten von anderen ionischen Flüssigkeiten. Diese Sorte ionischer Flüssigkeiten liegt im Gleichgewicht zwischen ionischer Flüssigkeit und den Edukten vor. Beim Destillieren werden in kleinen Mengen die Edukte verdampft, wodurch sich das Gleichgewicht auf die Eduktseite verschiebt und über einen längeren Zeitraum die gesamte ionische Flüssigkeit in Eduktform verdampft und nach der Kondensation wieder eine IL bildet.^[11]

1.1.3 Instabiles Verhalten ionischer Flüssigkeiten in Reaktionen

Ionische Flüssigkeiten können für viele Reaktionen als Lösemittel verwendet werden. Allerdings werden manchmal die Anwendungsmöglichkeiten durch die Stabilität der ILs limitiert. Am häufigsten werden ILs auf Basis von 1,3-Dialkylimidazoliumionen benutzt. Insbesondere das 1-Butyl-3-methylimidazoliumkation **1** ([BMIM]) wird in einer Vielzahl von Kombinationen mit unterschiedlichen Anionen verwendet. Typische Anionen mit denen dieses Kation kombiniert wird, sind Tetrafluoroborat, Hexafluorphosphat, Trifluormethansulfonat und Bistriflimid. Diese Anionen koordinieren eher schwach im Salz. Die beiden erstgenannten Anionen sind im Gegensatz zu den anderen Anionen hydrolyseempfindlich. Zum Beispiel reagiert Hexafluorphosphat sehr langsam mit Wasser zu Phosphat und Fluorwasserstoff. Die Anwesenheit von Metallionen kann diesen Vorgang beschleunigen.

Ionische Flüssigkeiten können außerdem nicht als Lösungsmittel für Reaktionen verwendet werden, wenn die Reaktion unter Komplexbildung verläuft, da ionische Flüssigkeiten, die zusammen mit stark negativ geladenen Komplexen benutzt werden, unerwünschte Komplexbildungen unterlaufen. Beim Lösen von $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$ oder $\text{Na}_2[\{\text{UO}_2\}(\text{NO}_3)_2]_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)]$ in Imidazolium-ILs fallen Addukte aus dem Imidazoliumkation und dem Anion aus. Das Recycling der IL ist somit nicht mehr möglich.^[12-13]

Das [BMIM]-Kation **1** ist unter bestimmten Bedingungen instabil, da es mehrere Resonanzstrukturen besitzt, die reaktiv sind. Einzelne mesomere Grenzstrukturen können durch oxidative Prozesse unter Abspaltung des Wasserstoffatoms zu carbenartigen Spezies reagieren, die sich an Komplexe addieren können.^[13] In Abbildung 1 werden die mesomeren Grenzstrukturen des [BMIM]-Kations **1** gezeigt.

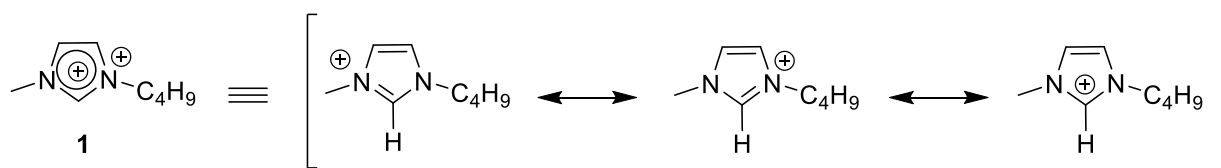


Abbildung 1: Mesomere Grenzstrukturen des [BMIM]-Kations **1**.

Komplexe, die in einer Reaktion als Katalysator eingesetzt werden, können sich mit ionischen Flüssigkeiten umsetzen. Zum einen wird so die IL zerstört, zum anderen wird der Katalysator somit deaktiviert. Ein Beispiel hierfür ist die oxidative Addition von Imidazoliumkationen an elektronenreiche Ni^0 - oder Pd^0 -Komplexe. Hierbei addiert die C2-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung des [BMIM]-Kations **1** unter neutralen Bedingungen oxidativ an das Zentralatom des Komplexes.^[14]

Ein weiteres Beispiel für die Komplexbildung mit Imidazolium-ILs ist die Umsetzung von Imidazoliumchlorid mit Palladium(II)acetat. Bei dieser Reaktion bildet sich ein asymmetrischer Komplex, an dem zu erkennen ist, dass die H2- und H5-Positionen der Imidazoliumspezies durch die Brønsted-Base-Aktivität des Acetations aktiviert werden können.^[15]

Bei Tetraalkylammoniumsalzen^[16-17] und Imidazoliumsystemen kommt es bei den passenden Bedingungen zu Dealkylierungen, die thermisch oder chemisch aktiviert werden können. Bei der katalytischen Hydrodimerisierung von Butadien werden Pd^{II}-Spezies als Katalysator verwendet, die in ILs immobilisiert werden. In diesem Fall konnten Dealkylierungen von imidazoliumbasierten ILs beobachtet werden.^[18]

Eine weitere Ursache für die Zersetzung ionischer Flüssigkeiten kann die Reaktionsführung mit Ultraschall sein. Während eine Vielzahl von Reaktionen mit ILs und Ultraschall zu hervorragenden Ergebnissen führten,^[19] gibt es Fälle, bei denen ionische Flüssigkeiten unter der Einwirkung von Ultraschall zersetzt wurden. Wenn [BMIM][Cl] unter Ultraschall auf 135 °C erhitzt wird, bilden sich neben weiteren Imidazol-Zersetzungsprodukten Chlormethan und Chlorbutan, die im Gasraum über der IL detektiert werden können.^[20]

Aus Imidazolium-Systemen können durch eine baseninitiierte Deprotonierung der C2-Position *N*-heterocyclische Carbene hergestellt werden, die in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen als Liganden verwendet werden können.^[21] Da eine große Klasse von ILs auf einem Imidazolium-Gerüst basiert, können sich auch aus diesen Verbindungen Carbene bilden. Werden Imidazolium-Salze in basischen Reaktionen als Lösungsmittel verwendet, können sich Carbene bilden, die unter Umständen mit Metallionen komplexieren können. In der Pd-katalysierten Heck-Reaktion wird die katalytische Spezies durch die aus ILs gebildeten Carbenkomplexe stabilisiert und verbessert dadurch die Reaktionsergebnisse.^[22-23] Andererseits wird die Rückgewinnung der IL im Recycling vermindert und in einigen Fällen können die Carbenkomplexe die Reaktion auch behindern.

Bei der Basen-katalysierten Baylis-Hillman-Reaktion von Benzaldehyd **4** und Methylacrylat konnte bei der Verwendung von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid **2** ([BMIM][Cl]) beobachtet werden, dass sich bei Zugabe von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) **3** oder 3-Hydroxychinuclidin bereits bei geringer Basenkonzentration ein Carben aus dem [BMIM][Cl] **2** generierte, das mit dem Benzaldehyd **4** reagierte (Verbindung **5**) und somit der Reaktion entzogen wurde.^[24] Im Unterschied zu Thiazolium- und Triazolium-basierten Carben-Addukten, welche bei der Benzoinreaktion vorkommen, ist diese Verbindung stabil.

Somit wurde die erwünschte Reaktion gehemmt und das Recycling der IL unmöglich. In Abbildung 2 wird diese Reaktion exemplarisch bei Zusatz von DABCO **3** gezeigt.

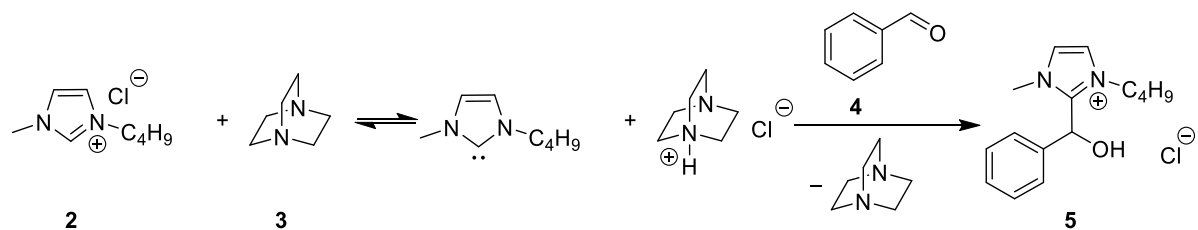


Abbildung 2: Bildung von Imidazolium-basierten Carbenen in der Baylis-Hillman-Reaktion.

1.1.4 Historische Entwicklung

Die ersten Substanzen, welche die Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten erfüllten, wurden 1876 hergestellt. Es handelt sich um Piccoliniumsalze **6** (Iodid, Chlorid, Bromid, Nitrat), die durch Umsetzung von Allylverbindungen erzeugt wurden. Sie gehören zur Gruppe der RTILs.^[25] Weitere RTILs wurden um 1899 und 1904 hergestellt. Diese Substanzen sind alkylierte Piccoliniumsalze **6**^[26] und quartäre Aniliniumsalze **7**^[27]. Im Jahr 1888 wurde die ionische Flüssigkeit Ethanolammoniumnitrat **8** entdeckt, die durch Eindampfen von Salpetersäure mit übersättigter Vinylaminlösung synthetisiert wurde.^[28] Der Begriff der ionischen Flüssigkeiten wurde 1914 von *Walden et al.* geprägt, der Ethylammoniumnitrat **9** aus konzentrierter Salpetersäure und Ethylamin sauber und wasserfrei herstellte.^[29] Die Verbindungen **6-9** sind in Abbildung 3 gezeigt.^[30]

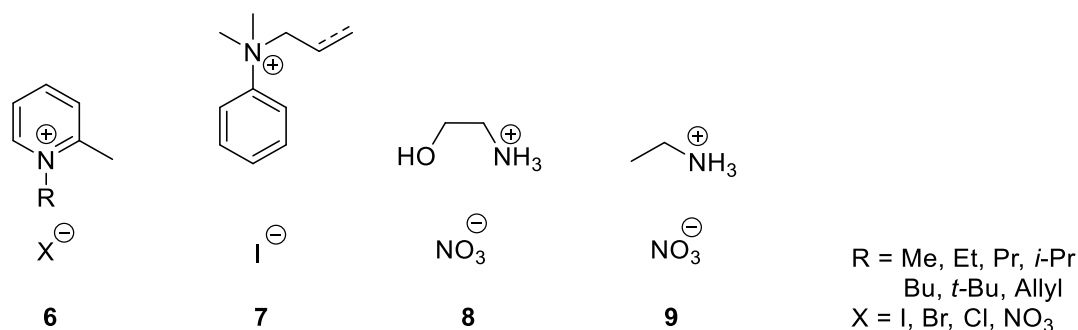


Abbildung 3: Historische Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten.^[9]

Die Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten wurde ab 1963 von der *U. S. Airforce* weitergeführt. Hier lag der Forschungsschwerpunkt bei der Herstellung von Elektrolyten, die einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Das damals verwendete Elektrolytgemisch Lithiumchlorid/Kaliumchlorid hat einen Schmelzpunkt von 355 °C und war daher für die Verwendung in Energiespeichern nur unter eingeschränkten Bedingungen nutzbar. Die entwickelten ILs sind auf Basis von 1,3-Dialkylimidazoliumhalogeniden in Mischung mit Aluminium(III)chlorid entwickelt worden. Sie sind stark hygroskopisch und hydrolyseempfindlich. Die Halogenide wurden mit verschiedenen Anionen ersetzt, wie Tetrafluoroborat, Hexafluorphosphat, Sulfat, Nitrat oder Acetat, wodurch diese ILs weniger hydrolyseempfindlich als die vorher verwendeten Systeme waren.^[1]

Die Einteilung ionischer Flüssigkeiten erfolgt klassischerweise in drei Generationen. *Ionische Flüssigkeiten der 1. Generation* finden überwiegend Anwendung in elektrochemischen Prozessen. Sie sind aus 1,3-Dialkylimidazolium- und 1-Alkylpyridiniumhalogeniden, sowie Aluminium(III)chlorid in verschiedenen Mischverhältnissen zusammengesetzt. Diese ionischen Flüssigkeiten sind stark hygroskopisch und so hydrolyseempfindlich, dass sie sich oft schon bei Luftfeuchtigkeit zersetzen.^[31]

Die *ionischen Flüssigkeiten der 2. Generation* sind [BMIM]-Salze, die als Anion Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und perfluorierte Ionen enthalten. Der Vorteil dieser Verbindungen liegt in ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit. Sie können unter Umständen als Ersatz für herkömmliche Lösungsmittel verwendet werden.^[32-38]

Die *ionischen Flüssigkeiten der 3. Generation* werden als *designer solvents* bezeichnet. Hierbei besitzen die Kationen der ionischen Flüssigkeit funktionelle Gruppen, die je nach gewünschter Anwendung gewählt werden können. Beispiele für diese funktionellen Gruppen sind Hydroxyalkyl-, Carbonyl- oder Aminoalkylgruppen.^[39]

1.1.5 Darstellung ionischer Flüssigkeiten

Die Darstellung ionischer Flüssigkeiten gliedert sich in zwei Schritte. Durch Quaternisierungsreaktionen werden zuerst durch Protonierung oder nukleophile Substitutionsreaktionen organische Halogensalze geschaffen, die selbst auch schon ionische Flüssigkeiten sein können. Bei diesen Salzen werden in einem weiteren Schritt durch Lewis-Säure Reaktionen oder Anionenmetathesen die Anionen ersetzt.

1.1.5.1 Quaternisierungsreaktionen

Organische Kationen werden in der Regel durch Quaternisierungsreaktionen gebildet. Hierbei sind zwei verschiedene Methoden zu unterscheiden. Die einfachste Art von Quaternisierungsreaktionen erfolgt durch Protonierung eines freienamins.^[40] Ein bekanntes Beispiel für eine solche Protonierung ist die Darstellung von Ethylammoniumnitrat **9** (EAN). Bei dieser Reaktion wird das Ethylamin **10** in wässriger Lösung mit Salpetersäure unter Kühlung bis zum pH-Wert 7 neutralisiert. Die Aufreinigung erfolgt durch Erhitzen der Lösung bei 60 °C im Vakuum. Dabei werden sowohl Wasser, als auch überschüssige Edukte entfernt.^[41] Die Darstellung von EAN **9** ist in Abbildung 4 gezeigt. Diese Darstellungsweise für ionische Flüssigkeiten lässt sich auch mit beliebigen anderen Säuren wie Schwefelsäure, Essigsäure, etc. durchführen. Limitierend für die Reinheit der IL sind die Längen der Alkylketten der Amine, da sich langkettige Strukturen schlechter durch Destillation entfernen lassen.

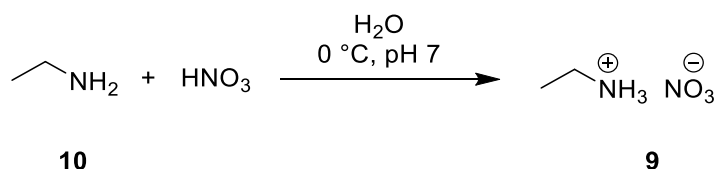


Abbildung 4: Darstellung von EAN **9**.

Die zweite Quaternisierungsmethode besteht in Alkylierungsreaktionen. Hierbei reagiert ein Amin, N-Heterocyclus, Phosphin oder Sulfid mit einem Halogenalkan mittels einer Substitutionsreaktion. Ionische Flüssigkeiten, die auf 1-Alkylimidazolen basieren, gehören zu den meist genutzten Ausgangsstoffen. Sie sind leicht aus Imidazol zu synthetisieren und wurden in der Vergangenheit intensiv untersucht und für vielfältige Anwendungen genutzt. Weitere Heterocyclen, die als Ausgangsstoff für Quaternisierungsreaktionen genutzt werden, sind unter anderem Pyrrolidin, Piperidin, Chinoline und Thiazole. Eine Auswahl an häufig genutzten Kationen **11-19**, die durch Quaternisierungsreaktionen entstehen, wird in Abbildung 5 gezeigt.^[40]

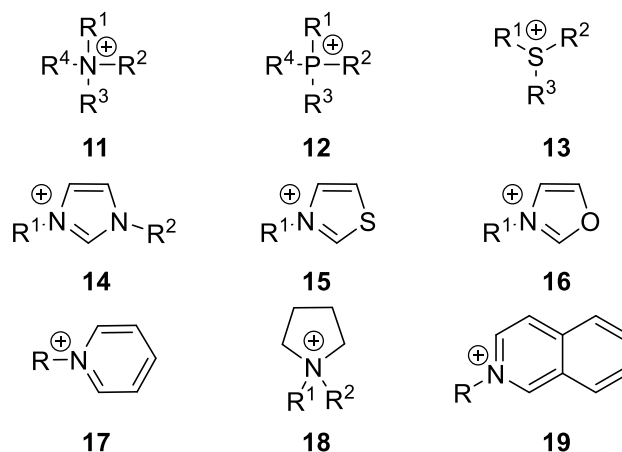


Abbildung 5: Häufig verwendete Kationen in ionischen Flüssigkeiten.

Eine Vielzahl von Halogenalkanen ist kommerziell verfügbar. Die meisten Halogensalze sind bei RT fest. Allerdings lassen sie sich leicht per Anionenaustauschreaktionen in andere Salze überführen und sind daher eine beliebte Quelle für organische Anionen. Da es sich um eine Substitutionsreaktion handelt, steigt die Reaktivität der Halogenalkane in folgender Reihenfolge:



Mit Fluoriden ist die Reaktion nicht durchführbar. Zusätzlich sinkt die Reaktivität der Halogenalkane mit steigender Kettenlänge. Die Reaktion kann mit flüssigen Edukten ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Wenn ein Lösungsmittel benutzt wird, sollte es mit der gebildeten IL nicht mischbar sein. Dadurch scheidet sich die IL im Reaktionsverlauf ab und wird dem chemischen Gleichgewicht entzogen. Das Lösungsmittel enthält nicht reagierte Edukte und kann durch Dekantieren leicht von der IL getrennt werden.^[1] Ein Beispiel für eine Quaternisierungsreaktion ist in Abbildung 6 dargestellt. Es handelt sich um die Darstellung von Butyltriethylammoniumbromid **22** aus Triethylamin **20** und Brombutan **21**.^[1]

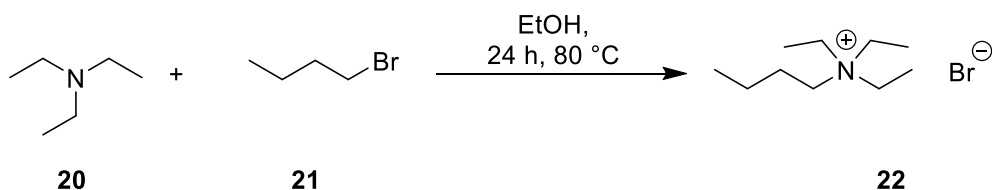


Abbildung 6: Darstellung von Butyltriethylammoniumbromid **22** per Quaternisierungsreaktion. Weitere Möglichkeiten zur Darstellung von quaternisierten Substanzen bestehen in der Verwendung von Methyl- oder Ethyltriflaten, Methyltrifluoracetaten oder Methyl- und Octyltosylaten als Ausgangsstoffe.

1.1.5.2 Ionenaustauschreaktionen

Der Anionenaustausch von ionischen Verbindungen lässt sich in zwei Bereiche aufteilen. Entweder können neue Anionen durch Verwendung einer Lewis-Säure gebildet werden, oder es kann eine Anionenmetathese erfolgen.

Die Reaktion von Halogensalzen mit Lewis-Säuren erfolgt durch Mischen eines quaternisierten Halogensalzes Q^+X^- mit der Lewis-Säure MX_n . An den Kontaktflächen der Verbindungen bildet sich die IL und scheidet sich ab. Je nach Verhältnis der verwendeten Komponenten bildet sich mehr als eine Anionenspezies.^[42-44] Die Anionenspezies stehen im Gleichgewicht zueinander, welches in Abbildung 7 für das Beispiel von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ($[EMIM][Cl]$) und $AlCl_3$ gezeigt wird.

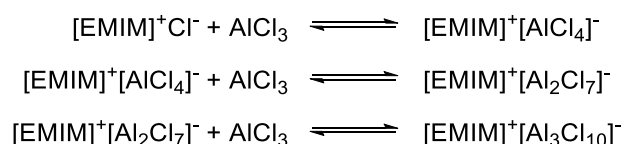


Abbildung 7: Gleichgewichtsreaktionen von Lewis-Säure basierten ionischen Flüssigkeiten.^[1]

Wenn $[EMIM][Cl]$ in der gleichen Menge oder im Überschuss zu $AlCl_3$ vorhanden ist, muss nur die erste Gleichgewichtsreaktion berücksichtigt werden. Diese Art ionische Flüssigkeiten kann mit einer Vielzahl von Anionen präpariert werden. Unter anderem werden Salze mit $AlEtCl_2$, BCl_3 , $CuCl$, $SnCl_2$ und $FeCl_3$ auf diese Art umgesetzt. Für zweifach negativ geladene Anionen müssen zwei Äquivalente des Kations eingesetzt werden, sofern die Reaktion nach der ersten Gleichgewichtsreaktion beendet werden soll. Diese Salze sind neutral und bilden $[EMIM]^+$ -Salze nach der Summenformel $[EMIM]_2[MCl_4]$, wobei M für ein Metallatom steht.^[1, 45]

Für die Herstellung metallfreier ILs wird die Anionenmetathese für den Anionenaustausch benutzt. Bei der Anionenmetathese wird meist das anorganische Anion, das sich beim Quaternisierungsschritt gebildet hat, durch ein anderes Anion ersetzt, das sowohl organischer als auch anorganischer Art sein kann. Die Reaktion erfolgt zwischen zwei Salzen, die in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B.: Methanol) gelöst werden.^[46-48] Diese Reaktion ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

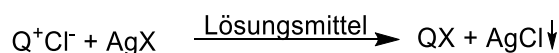


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Anionenmetathese mit Silbersalzen.

Besonders geeignet sind Silbersalze wie $AgNO_3$, $AgNO_2$, $AgBF_4$, $AgOAc$ oder Ag_2SO_4 , da sich bei der Reaktion ein Silberhalogenid bildet, das unlöslich ist und durch Filtration leicht abgetrennt werden kann. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, wodurch ionische

Flüssigkeiten in hoher Reinheit erhalten werden.^[49] Als Beispiel wird die Anionenmetathese mit einem Halogensalz und einem Silberhalogenid in Abbildung 9 gezeigt.

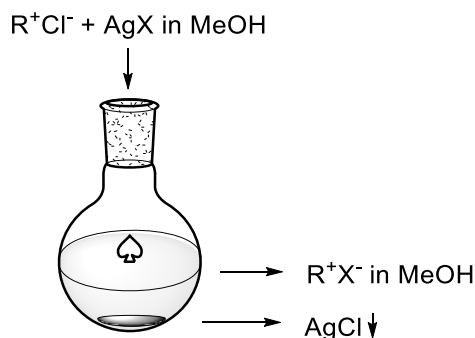


Abbildung 9: Anionenmetathese mit Silbersalzen.

Werden wasserlösliche Halogensalze für die Reaktion genutzt, kann die Anionenmetathese auch mit anderen Metall- oder Ammoniumsalzen oder der freien Säure des gewünschten Anions durchgeführt werden. Hierbei können beispielsweise $NaBF_4$ oder HPF_6 verwendet werden. Entweder scheidet sich die neu gebildete ionische Flüssigkeit ab und das gebildete Halogensalz verbleibt in der wässrigen Phase und kann abdekantiert werden oder die ionische Flüssigkeit muss mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert werden. Für ein Metallsalz ist diese Darstellungsart in Abbildung 10 skizziert.

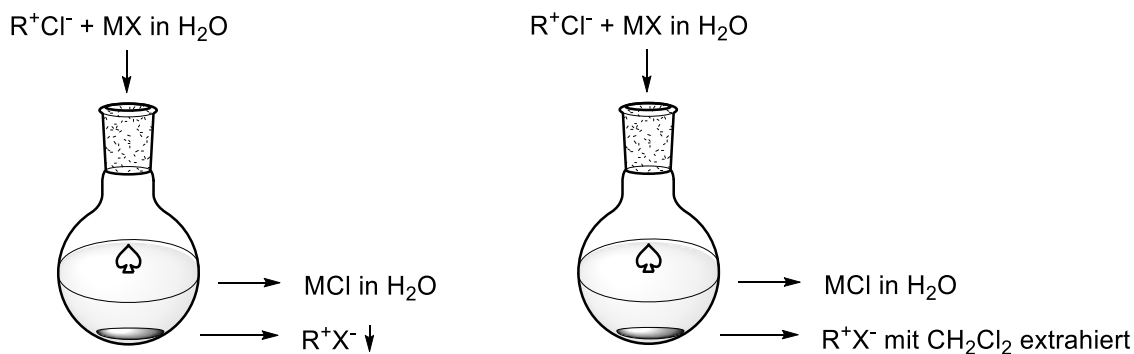


Abbildung 10: Anionenmetathese mit Metallsalzen.

Eine weitere Möglichkeit, um das Anion einer ionischen Flüssigkeit auszutauschen, besteht in der Verwendung eines basischen Anionenaustauschers. Mit diesem Gerät können in die ionische Flüssigkeit Hydroxidionen eingeführt werden. Diese können mit organischen Säuren per Neutralisationsreaktion umgesetzt werden. Auf diese Art sind unter anderem Carboxylatanionen für eine ionische Flüssigkeit generierbar. Eine schematische Darstellung wird in Abbildung 11 gezeigt.

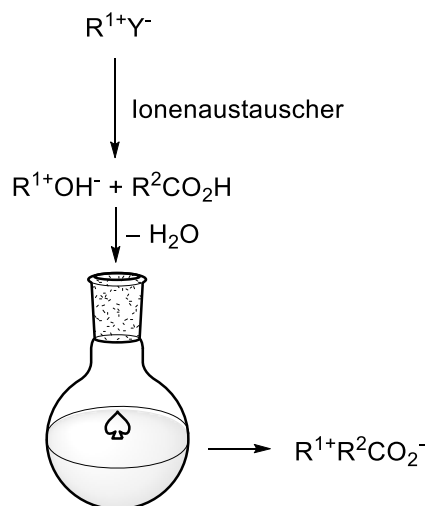


Abbildung 11: Anionenaustausch mit einem Ionentauscher und Neutralisation.

1.1.5.3 Herstellung von protischen ionischen Flüssigkeiten

Protische ionische Flüssigkeiten (PILs) sind per Definition ILs, bei denen das Kation ein azides Proton enthält. Sie basieren auf der Neutralisationsreaktion einer Brønsted-Säure mit einer Brønsted-Base (Abbildung 12).



Abbildung 12: Neutralisationsreaktion einer Brønsted-Säure und Brønsted-Base zu einer PIL.

PILs enthalten häufig Imidazole, Lactame, Guanidine und Amine als Kation. Die Anionen können von anorganischen Säuren wie Salpetersäure und Schwefelsäure oder organischen Säuren stammen, sowie von fluorinierten Verbindungen. Die verbreitetsten Kationen **23-27** und Anionen **28-33** sind in Abbildung 13 dargestellt, wobei R für einen beliebigen organischen Rest einschließlich Wasserstoff steht. Entscheidend für die Reaktion sind die Säure- und Basenstärken der eingesetzten Verbindungen. Im Allgemeinen verläuft die Neutralisationsreaktion besser, wenn starke Säuren und Basen benutzt werden. Die pK_a -Werte können generell als Anhaltspunkte genutzt werden, allerdings muss beachtet werden, dass pK_a -Werte in wässrigen Lösungsmitteln bestimmt werden und diese Bedingungen für eine protische ionische Flüssigkeit nicht übereinstimmen müssen.^[50]

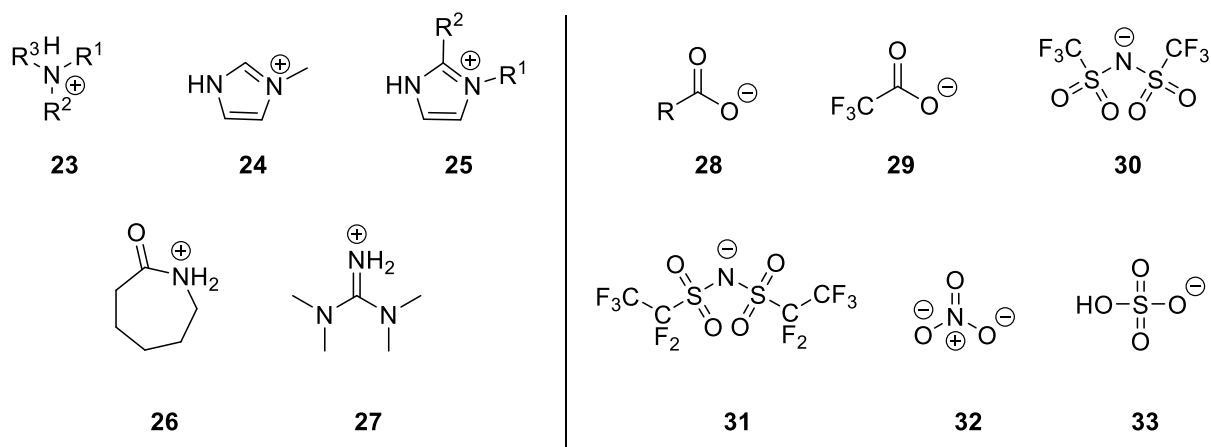


Abbildung 13: Übliche Kationen und Anionen protischer ionischer Flüssigkeiten.

1.1.6 Anwendungsbeispiele für ILs

Ionische Flüssigkeiten haben sich inzwischen in einigen industriellen Prozessen etabliert, was zeigt, dass das Themenfeld auch über die akademische Forschung hinaus von Bedeutung ist. Eine Auswahl dieser Anwendungen wird im Folgenden Kapitel vorgestellt.

Der BASIL[®]-Prozess^[1] (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids) der Firma *BASF* ist die bekannteste industrielle Anwendung mit ionischen Flüssigkeiten. Er wird verwendet, um Alkoxyphenylphosphine **36** aus Dichlorophenylphosphanen **35** herzustellen. Bei der Reaktion entsteht HCl, das durch eine Base neutralisiert werden muss. Zunächst wurde hierfür Triethylamin verwendet, was zur Bildung des Feststoffes Triethylammoniumchlorid führt. Die Aufarbeitung der Reaktion war arbeitsintensiv, da der ausfallende Feststoff durch lange Filterprozesse entfernt werden musste. Als Alternative wird heutzutage 1-Methylimidazol **34** als Base benutzt. Mit HCl bildet es eine IL **37** mit einem Schmelzpunkt von 75 °C. Die IL **37** bildet mit der Produktphase ein zweiphasiges System, was die Abtrennung des Nebenproduktes erleichtert. Die ionische Flüssigkeit wird mit NaOH behandelt und die freie Base wird regeneriert. Neben der Funktion als Base, wirkt 1-Methylimidazol auch als nucleophiler Katalysator, der die Reaktion beschleunigt. Durch die Verwendung der IL konnte daher die Ausbeute von 50 % auf 98 % erhöht und die Tonnage um den Faktor 86000 gesteigert werden. In Abbildung 14 wird ein vereinfachtes Schema zum BASIL[®]-Prozess gezeigt.

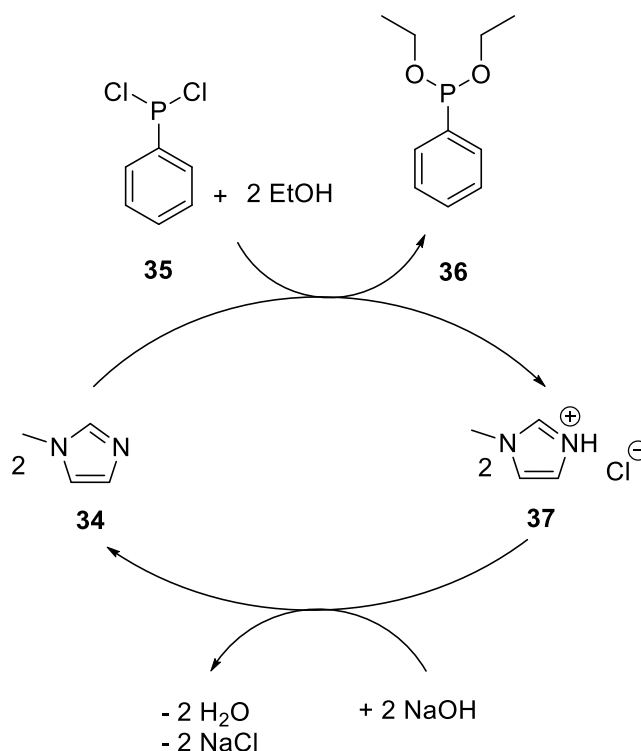


Abbildung 14: Schema des BASIL[®]-Prozesses.

Eine weitere industrielle Anwendung von ionischen Flüssigkeiten stellt der DIMERSOL-DIFASOL-Prozess dar. Er wurde vom *Institute Français du Pétrole* entwickelt. In dem Verfahren werden zwei Systeme miteinander kombiniert, um Alkene zu dimerisieren und langkettige verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Hexene und Octene herzustellen. Im DIMERSOL-Prozess wird die Reaktion mit einem Katalysatorensystem durchgeführt, das auf der Kombination eines Nickel-Katalysators mit einem Cobalt-Katalysator auf Alkylaluminiumchloridbasis basiert. Das Katalysatoremischung wird nach der Reaktion deaktiviert und ausgewaschen. Um das Auswaschen zu verhindern, wird die ionische Flüssigkeit *N,N'*-Dialkylimidazoliumchloroaluminat verwendet, um den Nickel-Katalysator zu immobilisieren. Gleichzeitig kann aus der IL-Phase durch Zugabe von Ni-Salzen der Katalysator generiert werden (DIFASOL-Prozess). Nach der Reaktion kann das System erneut verwendet werden. Die Aktivität des Katalysatorsystems und die Selektivität der Reaktion konnte im Vergleich zur vorherigen Methode bezüglich der Dimere erhöht werden.^[1]

In der Methanolcarbonylierung wird Essigsäure aus Methanol und Kohlenmonoxid hergestellt. Auch in diesem industriellen Verfahren der *Eastman Chemical Company* werden ILs verwendet, um den verwendeten Iridium-Katalysator zu immobilisieren. Nach der Reaktion wird das Produkt durch Destillation abgetrennt und der Katalysator mit IL kann erneut verwendet werden.^[51]

Der Lösevermittler für Pigmente Tego® Dispers 662C der Firma *Degussa* beruht auf einer ionischen Flüssigkeit mit einem Imidazoliumkation. Die meisten Farbpigmente enthalten Additive, die das Ausflocken oder Absetzen verhindern. Daher müssen oft organische Lösungsmittel verwendet werden, um die Pigmente in Lösung zu bringen. Mit dem Lösevermittler von *Degussa* können dagegen Pigmentpasten auf Wasserbasis universell eingesetzt werden, was die Umwelt schont und kostengünstiger ist.^[1]

In der Gaschromatographie werden Analyten in einem Lösungsmittel gelöst, das zusammen mit diesem während des analytischen Verfahrens verdampft wird. Unter Umständen kann der Lösungsmittelpeak im Chromatogramm wichtige Analytsignale überdecken. Daher verwendet die Firma *Novartis* ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel, da diese einen niedrigen Dampfdruck haben und es ermöglichen im Chromatogramm nur das Verdampfen des Analyten zu beobachten.^[52]

Ion jelly® ist eine in Gelatine gelierte ionische Flüssigkeit auf Imidazoliumbasis. Dieses Material wird bisher nicht im industriellen Maßstab verwendet, besitzt aber großes Potential, da es eine Leitfähigkeit zwischen 10^{-5} bis 10^{-4} Scm^{-1} erzeugt und das Gelee in verschiedene Formen geschnitten werden kann. Es ist sehr flexibel und durchsichtig. Es konnte erfolgreich

in Stromkreisläufen verwendet werden. Reine ILs haben im Vergleich dazu jedoch höhere Leitfähigkeiten zwischen 10^{-4} und $8 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$. Dieses Material kann möglicherweise in Batterien, Brennstoffzellen oder Solarzellen eingesetzt werden.^[53]

1.2 Katalyse

1.2.1 Eigenschaften metallischer ILs in der Katalyse

Obwohl bereits organische ionische Flüssigkeiten wie Ethylammoniumnitrat und Ethanolammoniumnitrat bekannt waren, wurden ionische Flüssigkeiten über einen langen Zeitraum mit Chlorometallaten gleichgesetzt.^[56] Vor den 1990er Jahren konzentrierte sich die Forschung über ionische Flüssigkeiten fast ausschließlich auf Chlorometallate, insbesondere Chloroaluminium(III)-Salze, da sich die Forschung zu dieser Zeit vor allem auf die Entwicklung von Elektrolyten für die *U.S. Air Force* konzentrierte. Vereinzelt waren bereits Beispiele für die katalytischen Eigenschaften dieser Salze bekannt. So hat *Wilkes* beschrieben, wie Chloroaluminiumsalze, die aus den Arbeiten der *U.S. Air Force* hervorgegangen sind, in Friedel-Crafts-Reaktionen als flüssige Lewis-Säure-Katalysatoren verwendet werden konnten. Er benutzte hierfür 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrachloraluminat ($[\text{EMIM}][\text{AlCl}_4]$) als Lösungsmittel und Katalysator.^[57] Die Reaktion kann mit dieser IL durchgeführt werden, da das Anion immer in einem Gleichgewicht zwischen ionischer Flüssigkeit und freiem AlCl_3 , das die katalytische Spezies darstellt, vorliegt. Neben Friedel-Crafts-Alkylierungen sind auf die gleiche Art auch Friedel-Crafts-Acylierungen in ionischen Flüssigkeiten durchführbar. Ein Beispiel für eine solche Katalyse ist die Reaktion von Toluol **38** mit Acetylchlorid **39** zum Friedel-Crafts-Acylierungsprodukt **40** (Abbildung 15).^[58]

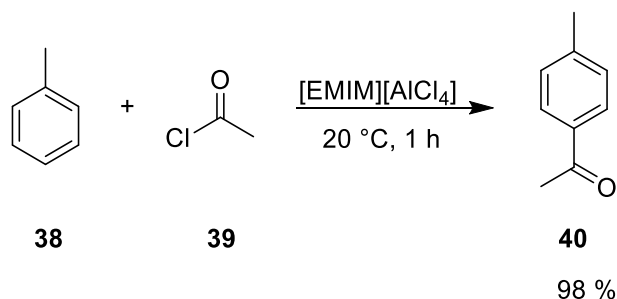


Abbildung 15: Friedel-Crafts-Acylierung in $[\text{EMIM}][\text{AlCl}_4]$.

Eine Zusammenfassung des Kenntnisstandes über Chloroaluminiumsalze lieferte *Welton* 1999 in einem Review, in dem die Darstellung und die Handhabung dieser IL-Klasse beschrieben wird.^[56] So werden umfassend die Analysemethoden beschrieben, die zu den Erkenntnissen des in 1.1.5.2 beschriebenen Gleichgewichtszustandes bei der Darstellung von Metallsalzen mit verschiedenen Verhältnissen von Anionen zu Kationen geführt haben. Bereits hier sind Reaktionen bekannt, in denen die metallischen ILs einen katalytischen Einfluss haben. Insbesondere elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen (Friedel-Crafts-Reaktion, Protonierung von Aromaten) und bestimmte Reaktionen mit Olefinen (Dimerisierungen, Polymerisierungen, Hydrogenierung) konnten zu dieser Zeit von metallischen ILs katalysiert werden.

Heutzutage gibt es eine breite Auswahl von metallischen ILs mit allen metallischen Elementen, die verschiedene organische Reaktionen katalysieren können. Um eine bessere Übersicht zu gewährleisten, werden im folgenden Abschnitt ausschließlich Reaktionen mit Chloroferratsalzen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, behandelt. Der Fokus wird dabei auf C-C-Bindungsknüpfungen gelegt.

2006 gelang es *Bica et al.* die Kumada-Kupplung des Grignard-Reagenzes 2-Fluorphenylmagnesiumbromid **41** mit aliphatischem *n*-Dodecylbromid **42** und 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrachloroferrat(III) ([BMIM][FeCl₄]) als Katalysator in Diethylether mit einer Ausbeute von 90 % zu katalysieren (Abbildung 16). Die Reaktion wird bei 0 °C durchgeführt, da es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Allerdings haben höhere Temperaturen keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Die Reaktion verlief sehr schnell und erwies sich als stabil gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit. Zudem war es möglich die IL mit nur geringem Aktivitätsverlust zu recyceln.^[59]

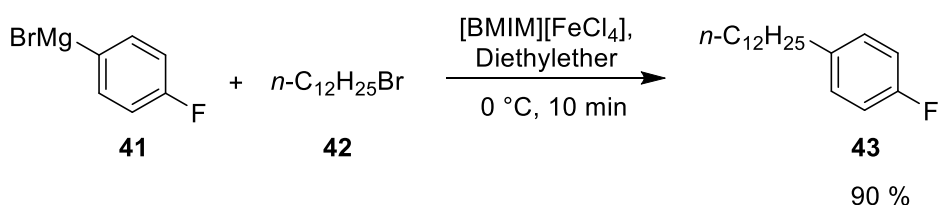


Abbildung 16: Grignard-Reaktion in einer metallischen ionischen Flüssigkeit.

Lee et al. beschrieben 2008 die Dimerisierung von Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **44** (NBD), die durch eine eisenhaltige ionische Flüssigkeit katalysiert wird. Es ist eine Oxidationsreaktion, in der die selektive Cyclodimerisierung zum hexacyclischen *endo-endo*-Dimer Hexacyclo[7.2.1.0^{2.8}.1^{3.7}.1^{5.13}.0⁶]tetradec-10-en **45** (H_{nn}) mit Diethylaluminiumchlorid (DEAC) und den ionischen Flüssigkeiten [BMIM][FeCl₄] oder 1-Butyl-3-methylimidazolium-heptachlorodiferrat(III) ([BMIM][Fe₂Cl₇]) durchgeführt wird (Abbildung 17).^[60]

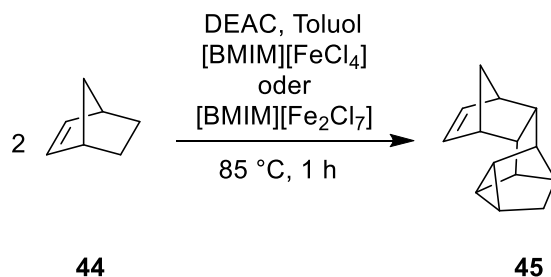


Abbildung 17: Dimerisierung von NBD mit einer metallischen IL.

In der Reaktion bildet sich neben dem gewünschten Hauptprodukt H_{nn} **45** eine Reihe von anders verknüpften Verbindungen. Bei der Verwendung von [BMIM][FeCl₄] mit

Diethylazodicarboxylat (DEAC) waren die Umsätze von NBD **44** gut und stiegen mit zunehmendem Anteil DEAC ebenso wie die Ausbeuten von H_{nn} **45** an. Im Vergleich dazu waren die Umsätze und Ausbeuten mit [BMIM][Fe₂Cl₇] besser, solange das Verhältnis von DEAC zu IL kleiner als 50: 1 war.

Mechanistisch gesehen verläuft die Reaktion vermutlich über eine Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) durch DEAC. Vergleichsexperimente mit FeCl₂ ergaben, dass die Fe(II)-Spezies durch DEAC und das [BMIM]-Kation aktiviert wurde, da die Reaktion nur in Anwesenheit aller Reagenzien ablief. Fe(II) ist in der Lage zwei Moleküle NBD **44** zu koordinieren und so die Reaktion zu katalysieren. Aus XPS-Messungen ging hervor, dass die Fe-Cl-Bindungen der Brücken-Chloratome im [Fe₂Cl₇]- Anion schwächer sind als die unverbrückten Chloratome. Daher kann [Fe₂Cl₇] leichter reduziert werden als [FeCl₄]. In Abbildung 18 sind die einzelnen Schritte der Reduktion von [BMIM][Fe₂Cl₇] gezeigt. Die Reduktion erfolgt über einen Ethyltransfer vom DEAC und allmähliche Eliminierung von *n*-Butan oder Ethylchlorid, wobei das instabile Intermediat [BMIM][Fe(II)₂Cl₅] gebildet wird, das sich schnell in die aktive Fe(II)-Spezies [(BMIM)⁺(Fe(II)Cl)⁺][Fe(II)Cl₄]²⁻ umwandelt. Alternativ kann das Intermediat weiter von DEAC zu Fe(0) reduziert werden. Es konnten sowohl Fe(III), als auch Fe(II) und Fe(0)-Spezies in der Reaktionslösung nachgewiesen werden, was auf den beschriebenen Ablauf hinweist.

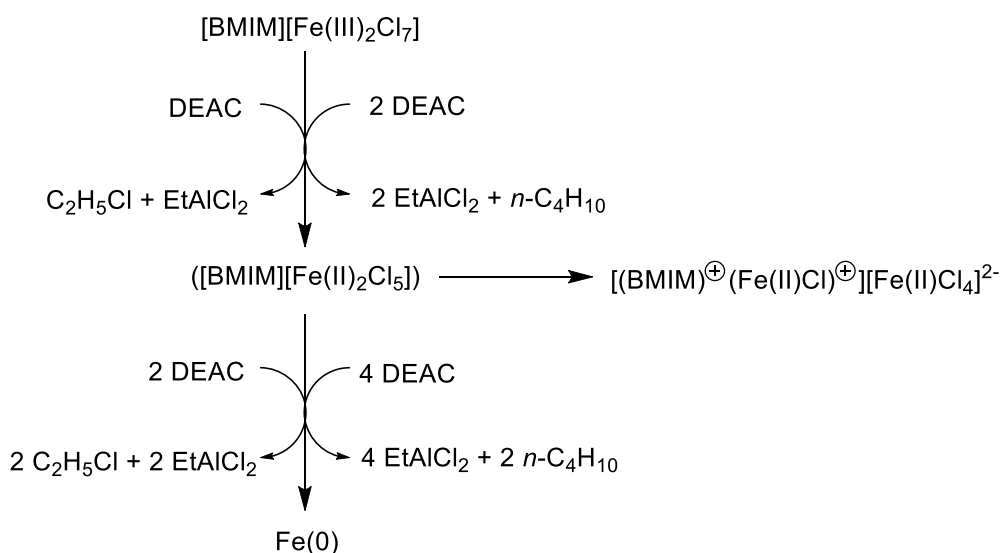


Abbildung 18: Aktivierung von [BMIM][Fe₂Cl₇] zu einer aktiven Fe(II)-Spezies.

Ähnlich wie [BMIM][Fe₂Cl₇] kann [BMIM][FeCl₄] durch DEAC zu dem Intermediat [BMIM][FeCl₃] reduziert werden. Das Intermediat kann entweder zu [Fe(II)][(BMIM)Cl₂] umgewandelt werden oder weiter zu Fe(0) reduziert werden (Abbildung 19). Einen ähnlichen Pfad durchläuft die Spezies, die sich aus FeCl₂ mit [BMIM][Cl] bildet. In beiden Reduktionen

hilft das [BMIM][Cl]-Salz bei der Generation der aktiven Spezies, da es hilft, die einfach zu reduzierenden Intermediate zu bilden und die aktive Spezies zu stabilisieren.

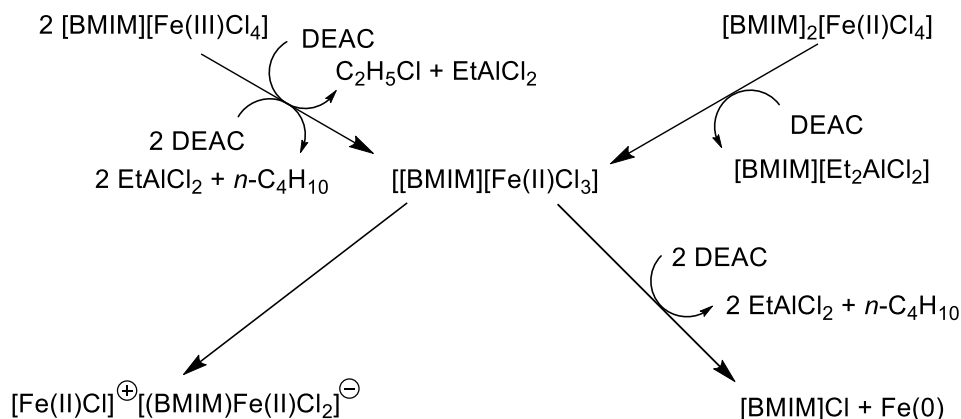


Abbildung 19: Bildung der Aktiven Fe(II)-Spezies aus $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$ und $[\text{BMIM}]_2[\text{FeCl}_4]$.

Lee *et al.* konnten zeigen, dass das Recycling der Reaktion möglich war, allerdings nahm die Aktivität des Katalysators mit jedem Reaktionszyklus weiter ab. Ein Grund dafür ist vermutlich die Bildung der Inaktiven Fe(0)-Spezies, die für weitere Reaktionen nicht zur Verfügung steht.^[60]

Eine weitere Reaktion, die durch eine $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$ -Spezies katalysiert werden kann, ist die Cycloaddition von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden **46** (Abbildung 20). He *et al.* veröffentlichten 2011 diese Reaktion, bei der die IL an Polystyrol immobilisiert (PS-MIMFeCl_4) wurde, um einen heterogenen Katalysator zu generieren.^[61]

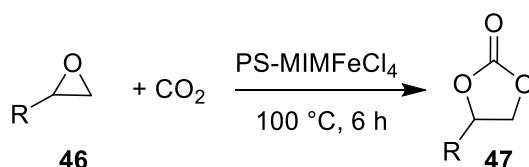


Abbildung 20: Cycloaddition von CO_2 und Epoxiden.

In der Modellreaktion von Propylenoxid mit CO_2 konnten He *et al.* mit der immobilisierten IL PS-MIMFeCl_4 als Katalysator eine Ausbeute von 77 % mit einer Selektivität von 81 % erzielen. Neben der Modellreaktion konnte eine Vielzahl weiterer Verbindungen umgesetzt werden, wobei gezeigt werden konnte, dass sowohl Edukte mit elektronendonierenden, als auch elektronenakzeptierenden Gruppen toleriert werden. Selbst terminale Epoxide mit großen Gruppen konnten erhalten werden, wenn He *et al.* die Reaktion mit längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen durchführten. Neben Epoxiden konnte die Methode auch zur Synthese von Oxazolidinonen benutzt werden. He *et al.* gelang auch das

Recycling der ionischen Flüssigkeit. Diese konnte in fünf Zyklen ohne nennenswerten Aktivitätsverlust wiederverwendet werden.

In dieser Reaktion wirkt die IL als Lewis-Säure-Katalysator und unterstützt die Produktbildung zusätzlich durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Im Mechanismus (Abbildung 21) ist zu erkennen, dass eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Chloridanion und dem C2-H des Imidazoliumrings in der aktiven Katalysatorspezies ausgebildet wird. Die Aktivierung des Epoxides erfolgt durch Koordination mit der Lewis-sauren-Fe(III)-Spezies. Gleichzeitig greift das Cl-Nucleophil, wie von den Autoren vorgeschlagen, das sterisch weniger gehinderte β -Kohlenstoffatom des Epoxides an, was zur Ringöffnung führt. Das entstandene Intermediat wird durch die Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert. Die Insertion des CO_2 ergibt ein Chloralkoxycarbonat. Über eine intramolekulare Cyclisierung wird das cyclische Carbonat erhalten und der Katalysator regeneriert. Der Mechanismus zeigt, dass die ionische Flüssigkeit durch ihre Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbindung und die Lewis-Säure-Aktivität die Reaktion katalysiert.^[61]

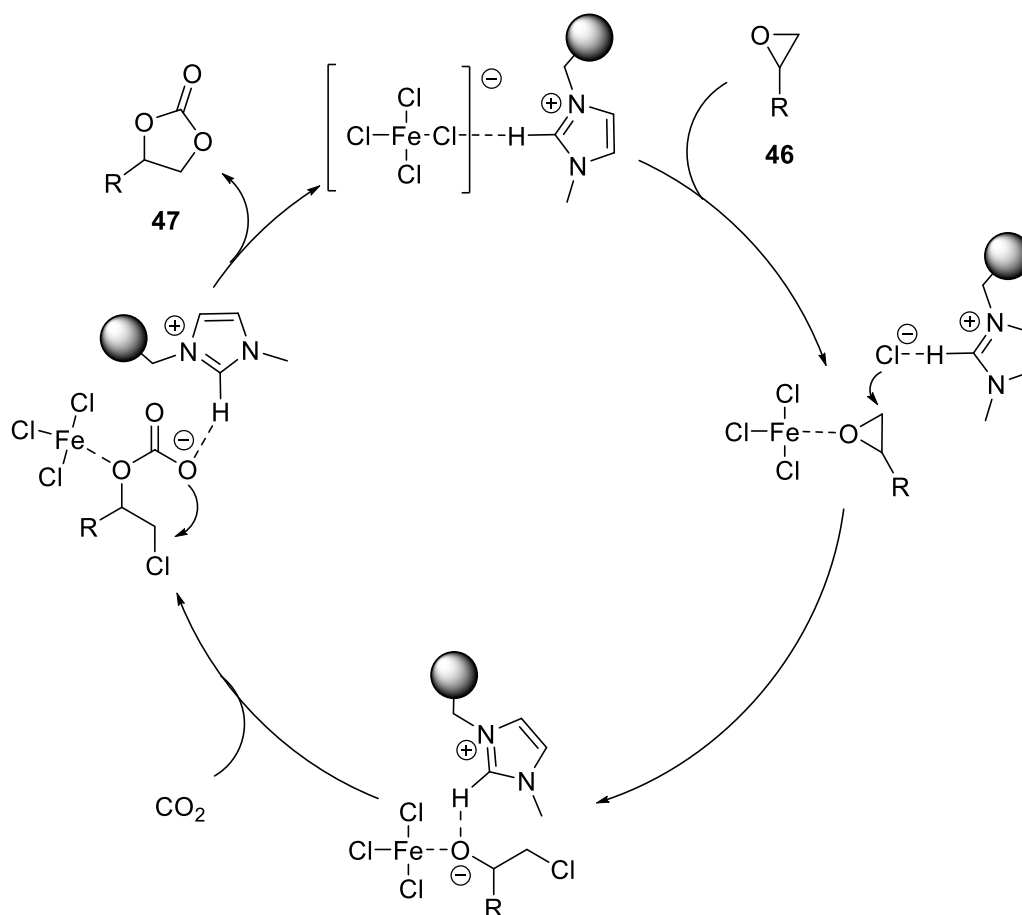


Abbildung 21: Mechanismus der Epoxidierung mit ILs.

Die Bignelli-Kondensation ist eine Eintopf-Dreikomponenten-Synthese, die von [BMIM][FeCl₄] katalysiert werden kann. In der Reaktion wird eine β -Carbonylverbindung **48** mit einem Aldehyd und Harnstoff zu 3,4-Dihydropyrimidinderivaten umgesetzt. In der Reaktion von Benzaldehyd **4**, Ethylacetacetat **48** und Harnstoff **49** haben Peng *et al.* 2007 mit [BMIM][FeCl₄] als Katalysator unter lösungsmittelfreien Bedingungen eine Ausbeute von 91 % erhalten (Abbildung 22). Der Katalysator konnte dabei recycelt und in 6 Reaktionszyklen ohne Aktivitätsverlust wiederverwendet werden. Außerdem konnte die Reaktion mit einer Reihe von cyclischen Aldehydderivaten ausgeführt werden, wobei es keine Rolle spielte, ob am Aromaten elektronenziehende oder -gebende Gruppen vorhanden waren. In dieser Reaktion wird die Lewis-Säure-Aktivität der mit dem [FeCl₄]-Anion im Gleichgewicht stehenden FeCl₃-Verbindung ausgenutzt, um den Harnstoff für die Reaktion zu aktivieren.^[62]

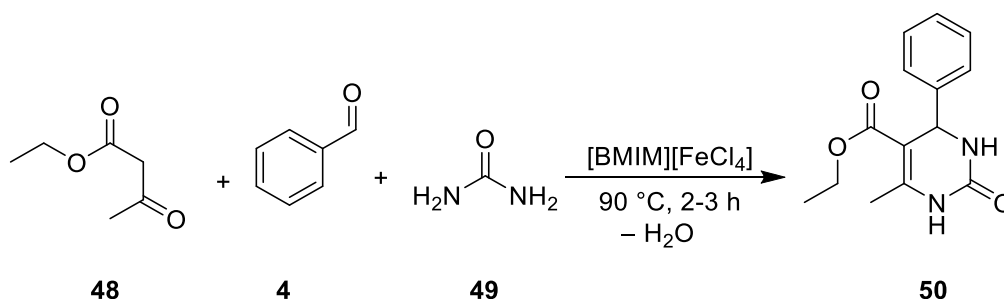


Abbildung 22: Bignelli-Kondensation mit einer IL.

Chinazolinderivate konnten von Saha *et al.* 2013 über eine Multikomponenten-Tandemreaktion gewonnen werden, bei der Kondensationsreaktionen mit einer Oxidation kombiniert werden. Die Reaktion von 2-Aminobenzophenon **51** mit Benzaldehyd **4** und Ammoniumacetat konnte von Saha lösungsmittelfrei in [BMIM][FeCl₄] innerhalb von 2.5 h bei 40 °C in einer Ausbeute von 94 % durchgeführt werden (Abbildung 23). Die Reaktion war außerdem mit verschiedenen Benzaldehydderivaten durchführbar, wobei keiner der verwendeten Substituenten die Reaktion negativ beeinflusste. Das Recycling der IL war möglich und sie konnte vier Mal ohne Aktivitätsverlust wiederverwendet werden.^[63]

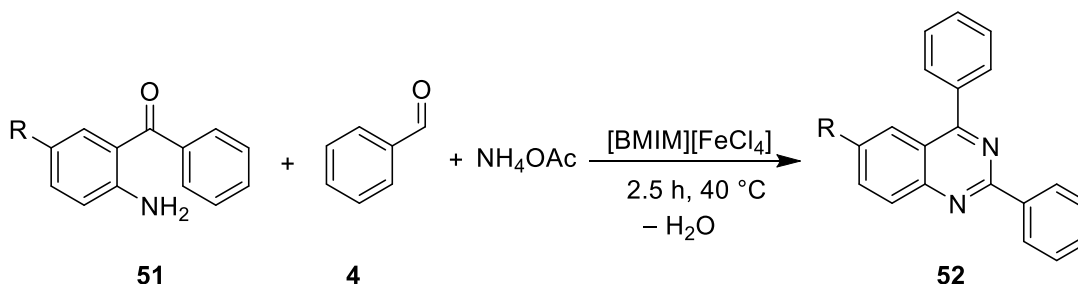


Abbildung 23: Multikomponenten-Tandemreaktion.

Der von *Saha et al.* postulierte Mechanismus (Abbildung 24) beginnt mit der Kondensation des Aldehyds **4** mit 2-Aminobenzophenon **51**. Das [BMIM]-Kation der ionischen Flüssigkeit aktiviert dabei den Aldehyd **4** über seine Lewis-Säure-Aktivität. Mit [BMIM]-Salzen, die kein Eisen-Anion besitzen, bleib die Reaktion an dieser Stelle stehen. Als nächstes kondensiert die Carbonylgruppe mit der Ammoniumspezies des NH_4OAc . Im dritten Schritt erfolgt eine Cyclisierung über einen Angriff des Stickstoffs an das Imin. Dabei wird das Proton des Ketim-Intermediates vom $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anion abstrahiert und das Amin durch die Lewis-Säure-Aktivität des [BMIM]-Kations aktiviert. Der Katalysator wird durch H^+ -Abstraktion regeneriert. Im letzten Schritt bildet sich das Produkt **52** per Oxidation durch Luftsauerstoff. Die Stabilität des $\text{H}^+[\text{FeCl}_4]^-[\text{BMIM}]^+$ Intermediates spielt eine wichtige Rolle für die Reaktion. Diese Reaktion ist ein gutes Beispiel für eine katalytische ionische Flüssigkeit, bei der Anion und Kation einen synergetischen Effekt auf die Reaktion ausüben. Das metallische Anion ist nicht allein für die Lewis-Säure-Aktivität der IL verantwortlich.^[63]

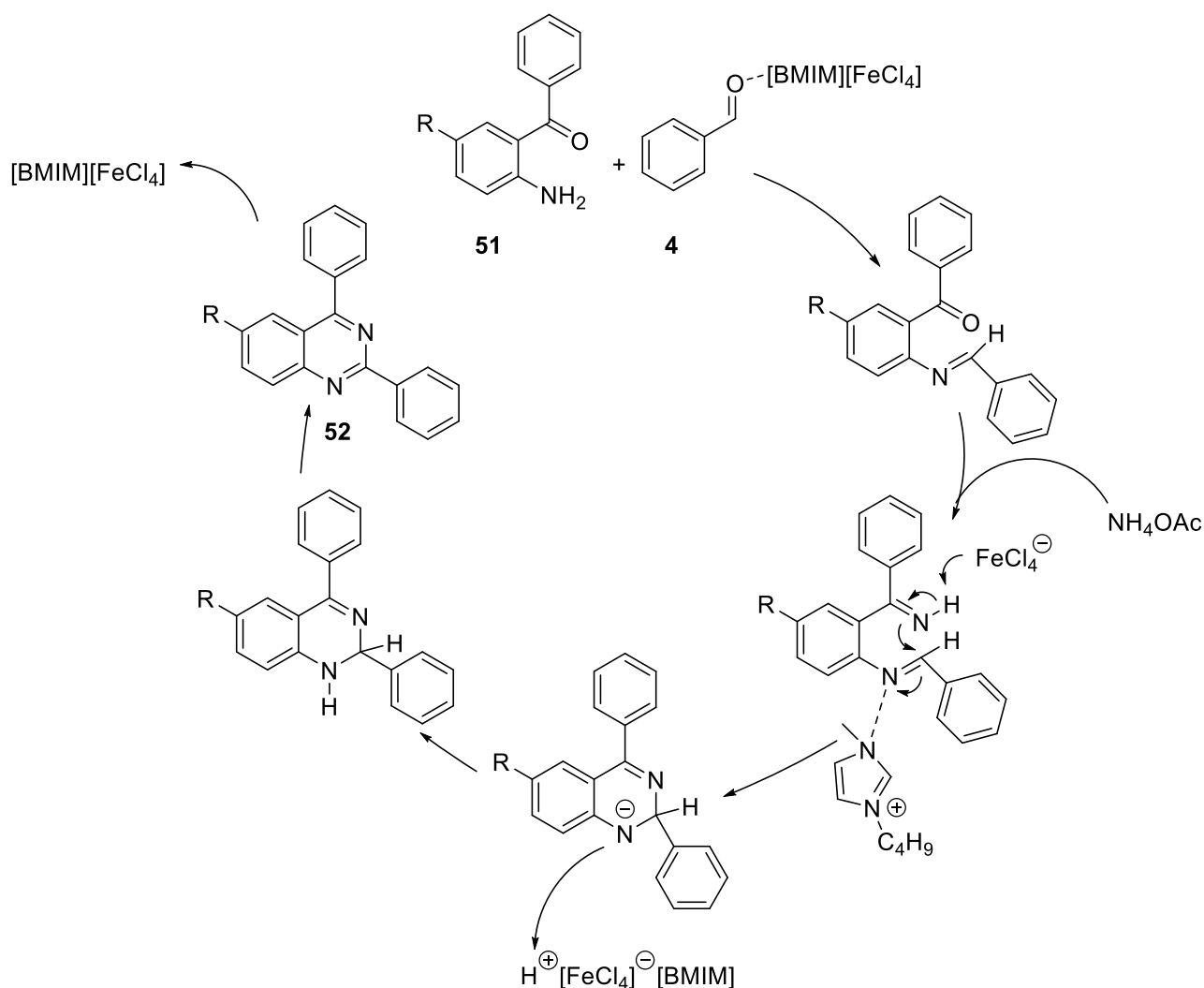


Abbildung 24: Mechanismus der Multikomponenten-Tandemreaktion.

1.2.2 Reaktionen mit PILs

Mit PILs wurde eine Vielzahl an Reaktionen erfolgreich durchgeführt. Daher wird nur eine Auswahl präsentiert. Eine Übersicht weiterer Reaktionen, die durch PILs katalysiert werden, finden sich in mehreren Reviews.^[64-66]

Zum Schutz von Aminen wird häufig die Schutzgruppe *tert*-Butyloxycarbonyl (*N*-Boc) verwendet. Die klassische Methode zur Einführung der Schutzgruppe verwendet entweder schädliche Katalysatoren und stark azide Bedingungen oder basischen Bedingungen, bei denen giftige Nebenprodukte entstehen. Alternativ wurde von *Heydari et al.* 2009 die PIL 1,1,3,3-Tetramethylguanidiniumacetat [TMG][OAc] und von *Shirini et al.* 2012 die PIL 1,3-Disulfonsäureimidazoliumhydrogensulfat als Reaktionsmedium in der Reaktion eines Amins **53** mit Di-*tert*-butylpyrocarbonat ((Boc)₂O) verwendet (Abbildung 25). Die ILs aktivieren in der Reaktion den Carbonylkohlenstoff von (Boc)₂O durch Wasserstoffbrückenbindungen, worauf eine nukleophile Reaktion mit dem Amin **53** folgt. Im Unterschied zu den klassischen Methoden kann die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen ohne zusätzlichen Katalysator und ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Außerdem ist es möglich die ILs zu recyceln.^[68-69]

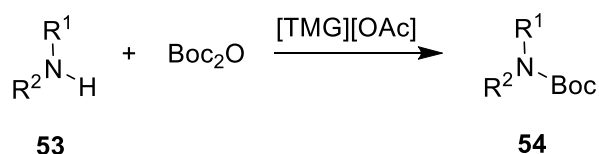


Abbildung 25: *N*-Boc Schützung eines Amins mit [TMG][OAc].

Die Baeyer-Kondensation benötigt zur Bildung eines Triarylmethans **57** aus verschiedenen aromatischen Aldehyden **55** und Dimethyl- oder Diethylanilinen **56** starke Brønsted- oder Lewis-Säuren als Katalysatoren, die nicht recycelbar und korrosiv sind und zudem in hohen Konzentrationen eingesetzt werden müssen. *Mukhopadhyay et al.* haben die Reaktion 2017 mit 3-Methylimidazoliumhydrogensulfat ([HMIM][HSO₄]) durchgeführt (Abbildung 26). Dabei konnten exzellente Ausbeuten von bis zu 96 % erhalten werden, da die IL eine starke Säure ist. Außerdem war [HMIM][HSO₄] recycelbar und hat bei der Wiederverwendung zu einer Ausbeute von 92 % geführt.^[70]

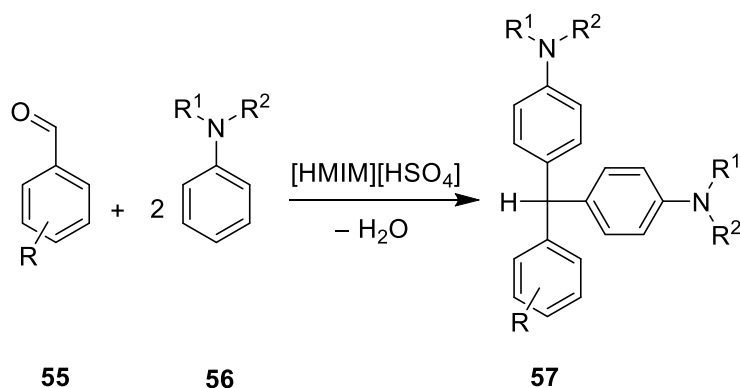


Abbildung 26: Baeyer-Kondensation mit [HMIM][HSO₄].

Eine weitere Kondensationsreaktion, die mit PILs durchgeführt werden kann, ist die Knoevenagel-Kondensation bei der eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zwischen einer Carbonyl- und einer aktivierten Methylenverbindung geknüpft wird. Die konventionelle Methode, um die Reaktion durchzuführen, beruht auf dem Einsatz einer Base. Die Kondensation wurde von *Shingare et al.* 2002 mit EAN **9** als Lösungsmittel und Katalysator in der Reaktion von aromatischen Aldehyden **58** mit 3-Methyl-1-phenylpyrazolin-5-(4H)-on **59** mit 70 % Ausbeute beschrieben (Abbildung 27).

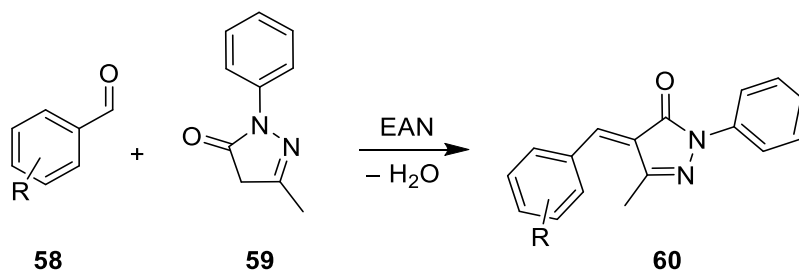


Abbildung 27: Knoevenagel-Kondensation mit EAN **9**.

Die Knoevenagel-Kondensation von *Shingare et al.* mit EAN **9** hat sich als vielfältig nutzbar erwiesen. Neben der vorgestellten Reaktion konnten auch eine Vielzahl von anderen Verbindungen umgesetzt werden. Im Vergleich mit üblichen Bedingungen konnte die Reaktion mit EAN **9** in kürzerer Zeit durchgeführt werden und ergab deutlich höhere Ausbeuten. Unter klassischen Bedingungen wurden Ausbeuten zwischen 33 % und 47 % erreicht, während mit EAN **9** Ausbeuten von 70 % bis 97 % erhalten wurden. *Shingare et al.* verglichen die sehr guten Ausbeuten bei Verwendung von PILs mit den Ausbeuten der Reaktion bei Verwendung von aprotischen Imidazoliumsalzen mit BF₄⁻ oder PF₆⁻-Anionen. Die Reaktion ergab unter Einsatz der aprotischen ILs nach 24 h Ausbeuten von 54-77 %, während die Reaktion in EAN **9** nach 30 min zu einer Ausbeute von 94 % führte. Die besseren Ergebnisse der PIL ergeben sich durch die Brønsted-Säure-Aktivität. Zusätzlich zu den guten Ausbeuten war die Aufarbeitung der Reaktion besonders leicht, da die Produkte

bei Wasserzugabe ausgefallen sind und die IL durch Filtration wiedergewonnen werden konnte.^[71]

Ethylammoniumnitrat **9** (EAN) und *N*-Methyl-2-pyrrolidinhydrogensulfat ([NMP][HSO₄]) wurden von *Mulla et al.* und von *Bhanage et al.* 2012 zugleich als Katalysator und Lösungsmittel in der Multikomponentensynthese von 1-Amido- und 1-Carbamatoalkylnaphtholen und -phenolen **64** verwendet (Abbildung 28).^[72-73] Als Ausgangsstoffe wurden von ihnen Aldehyde und Amide, Carbamate oder Harnstoffe und Naphthol oder Phenol **61** verwendet. Mit EAN **9** wurden von *Mulla et al.* nach 1 h bei RT Ausbeuten von 85 %- 95 % erhalten. Mehrfache Wiederverwendung der IL ergab nur einen vernachlässigbaren Aktivitätsverlust.^[72] Mit anderen Ausgangsstoffen führten *Bhanage et al.* die Reaktion mit [NMP][HSO₄] bei 125 °C bei Reaktionszeiten, die kürzer als 20 min waren, durch und erhielten Ausbeuten zwischen 60 % und 95 %.^[73] Der Vorteil der Reaktion mit EAN **9** besteht in deutlich niedrigeren Kosten als beim Einsatz von Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten. Außerdem konnte die Reaktion mit EAN **9** bei RT durchgeführt werden.

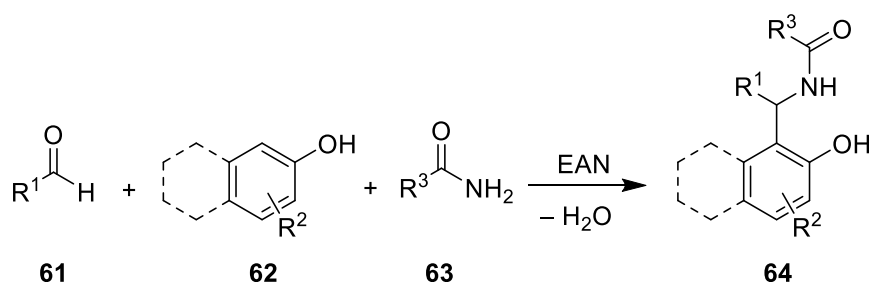


Abbildung 28: Drei-Komponenten Kondensation mit EAN **9**.

Eine häufige Oxidationsreaktion ist die Transformation von Alkoholen zu entsprechenden Carbonylverbindungen. Salpetersäure ist ein beliebtes Oxidationsmittel, da sie ein gebräuchliches Reagenz ist und stark oxidierend wirkt. Weitere Methoden haben eine Reihe von Nachteilen wie die Benutzung von giftigen Schwermetallen, lange Reaktionszeiten, geringe Ausbeuten und aufwändige Aufarbeitungsprozesse sowie die Verwendung von giftigen, flüchtigen Lösungsmitteln.

Die PIL 3-Methylimidazoliumhydrogensulfat ([HMIM][HSO₄]) konnte von *Hajipour et al.* 2007 sowohl als Reaktionsmedium als auch als Reagenz in Kombination mit NaNO₃ in der Oxidation von benzylicchen Alkoholen **65** mit guten bis sehr guten Ausbeuten benutzt werden (Abbildung 29).^[74]

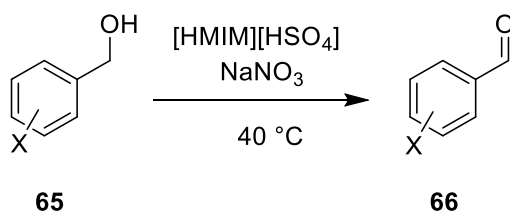


Abbildung 29: Oxidation von benzyischen Alkoholen mit [HMIM][HSO₄].

Eine weitere Möglichkeit zur Umsetzung von benzyischen Alkoholen **67** besteht in der Verwendung von Pyridiniumnitrat ([HPy][NO₃]) als Lösungsmittel und Promoter (Abbildung 30), wie *Shan et al.* 2011 berichteten. Die Reaktion findet unter einer Sauerstoffatmosphäre statt, da bei der Reaktion das Nitratanion der IL zu NO₂ reduziert wird und mit dem als Nebenprodukt gebildeten Wasser und Sauerstoff reoxidiert wird. Die Ausbeuten der Reaktion waren gut und betrugen zwischen 88 % und 91 %. Andere getestete PILs scheiterten aufgrund der Löslichkeit der benzyischen Alkohole in ihnen bei dieser Reaktion.^[75]

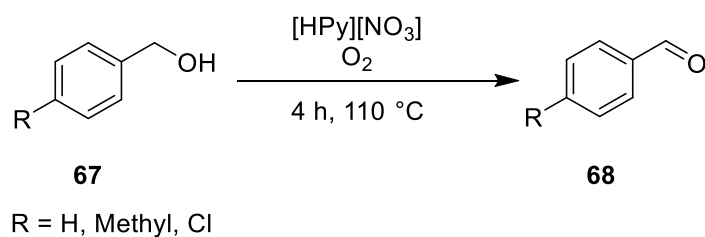


Abbildung 30: Oxidation von benzyischen Alkoholen mit [HPy][NO₃] unter Sauerstoff.

Hajipour et al. zeigte 2007, dass aromatische und aliphatische Alkohole **69** gezielt zu Aldehyden **70** umgesetzt werden können, wenn Kaliumpersulfat mit der PIL 3-Methylimidazoliummethansulfonat ([HMIM][CH₃SO₃]) eingesetzt wird (Abbildung 31). Die Reaktionen konnten überwiegend unter milden Reaktionstemperaturen von 40-50 °C bei Reaktionszeiten von maximal 15 min durchgeführt werden. Die Ausbeuten betrugen in der Regel über 85 %. Es hat sich gezeigt, dass elektronendonierende Substituenten am Benzolring die Reaktion beschleunigen, während elektronenziehende Gruppen die Reaktionsrate verringern und Substanzen mit diesen Gruppen höhere Temperaturen zur Umsetzung benötigen. Es war möglich die ionische Flüssigkeit nach dem Waschen mit Diethylether erneut in der Reaktion zu verwenden.^[76]

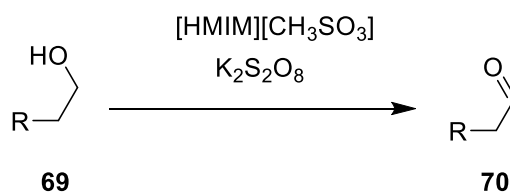


Abbildung 31: Oxidation von Alkoholen mit [HMIM][CH₃SO₃].

Eine kompliziertere Reaktion stellt die Oxidation von Baylis-Hillman-Addukten dar. *Yadv et al.* veröffentlichten 2008 eine Methode mit der sie entweder mit 2-Iodoxybenzoesäure in [BMIM][Br] ((IBX)/[BMIM][Br]) oder mit einer Kombination von NaNO₃ und [HMIM][HSO₄] durchgeführt werden kann. Dabei werden durch eine Isomerisierungs-oxidation β -Ketomethylen- oder *E*-Zimtaldehydverbindungen **72/ 74** erhalten. Diese α,β -ungesättigten Verbindungen reagierten mit Trimethylsilylcyanid (TMSCN) direkt in Form einer Michael-Addition zu den thermodynamisch stabileren β -Cyanoprodukten **73/ 75**. [HMIM][HSO₄] wirkt sowohl als Säurekatalysator, als auch Lösungsmittel für die Oxidationsreaktion und die Hydrocyanisierung (Abbildung 32).^[77]

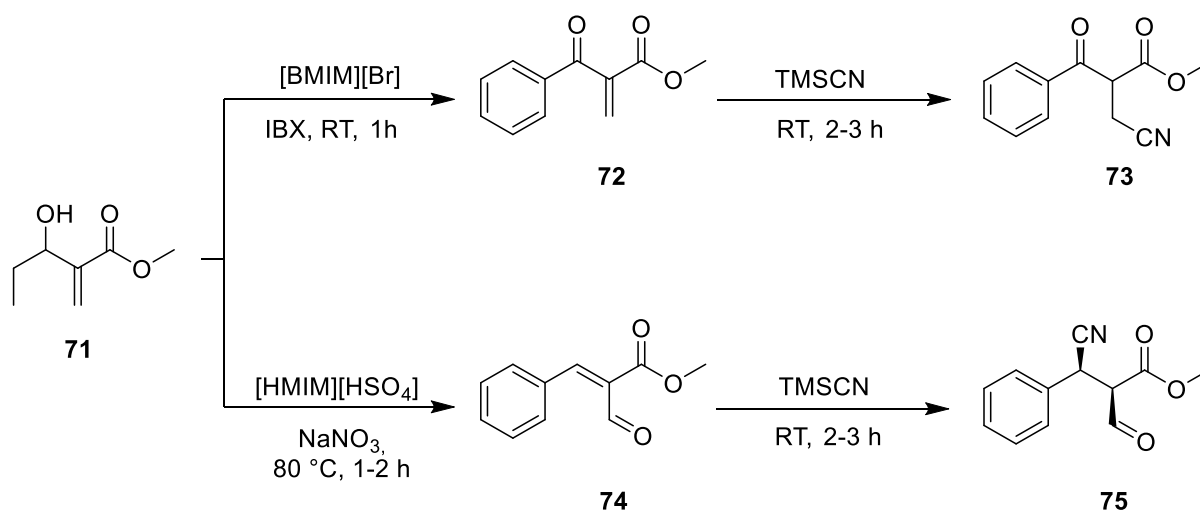


Abbildung 32: Kombination einer Oxidationsreaktion mit einer Hydrocyanisierung von Baylis-Hillman-Addukten.

Halogenierte organische Verbindungen bilden eine wichtige Klasse, da sie durch einfache chemische Transformationen in andere funktionelle Gruppen umgewandelt werden können. Arylhalogene sind Startmaterialien für die Bildung von organometallischen Reagenzien, eine Vielzahl von Chemikalien und Pharmazeutika. Die protische ionische Flüssigkeit 3-Methylimidazoliumnitrat ([HMIM][NO₃]) wurde von *Chiappe et al.* 2006 als Co-Lösungsmittel und Promoter für oxidative Halogenierungen von unaktivierten oder sterisch gehinderten aromatischen Verbindungen **76** mit wässrigen Halogensäuren (HX) mit hohen Ausbeuten von bis zu 96 % eingesetzt (Abbildung 33). Die ionische Flüssigkeit konnte einfach hergestellt und verwendet werden. Sie konnte Halogensäuren oxidieren und wurde durch Sauerstoff reoxidiert. Es handelt sich um einen grünen oxidativen Prozess mit einer hohen Atomökonomie.^[78]

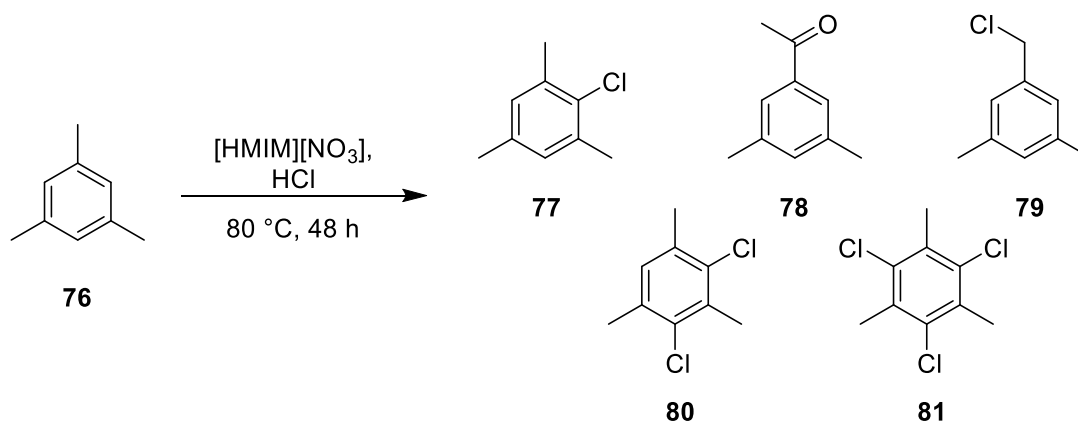


Abbildung 33: Oxidative aromatische Chlorierungen von Mesitylen **76** durch [HMIM][NO₃].

Ein weiteres Beispiel für eine Oxidationsreaktion, die durch [HMIM][NO₃] katalysiert wird, ist die Bildung von Oximen **83** aus Alkoholen **82** und Hydroxylaminhydrochlorid unter Einwirkung von Mikrowellen. *Mirjafari et al.* haben dabei 2011 Ausbeuten von 85 % bis 99 % erzielt. Die PIL wirkt in der Reaktion als Lösungsmittel und Promotor. Im Vergleich dazu wurden mit den aprotischen ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat ([BMIM][PF₆]), [BMIM][Cl], 1-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat ([BMIM][HSO₄]) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethan)sulfonimid ([BMIM][NTf₂]), sowie dem Reagenz Salpetersäure keine Ausbeuten erhalten. In Abbildung 34 ist die Reaktion mit den besten Ergebnissen dargestellt.^[79]

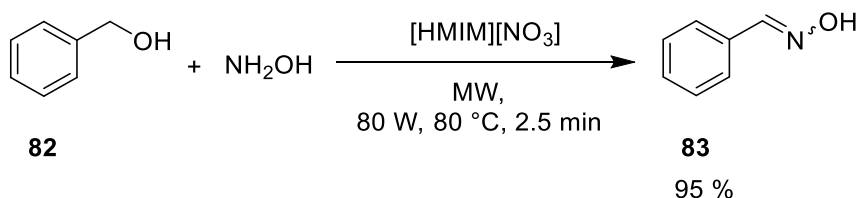


Abbildung 34: Oxidation von Alkoholen zu Oximen mit [HMIM][NO₃].

Henderson et al. zeigten 2013, dass aliphatische, aromatische und heterocyclische Thiole mit der PIL Triethylammoniummethansulfonat (TEAMS) und einem Überschuss von 10 % Methylsulfonsäure zu Diphenylmethylthioether umgewandelt werden können. Die Reaktion wurde in einem Mikrowellenofen durchgeführt und ergab Ausbeuten von bis zu 99 %. Die IL konnte wiederverwendet werden und verbesserte bei manchen Reaktionen die Ausbeute bei mehrfacher Benutzung, da bei einem der Edukte, die nicht reagierten Reste nicht aus der IL entfernt werden konnten und sich dadurch ein Überschuss gebildet hat, der das Reaktionsgleichgewicht beeinflusst. Abbildung 35 stellt die Optimierungsreaktion zwischen Diphenylmethanol **84** und β -Mercaptoethanol **85** mit den besten Ergebnissen dar.^[80]

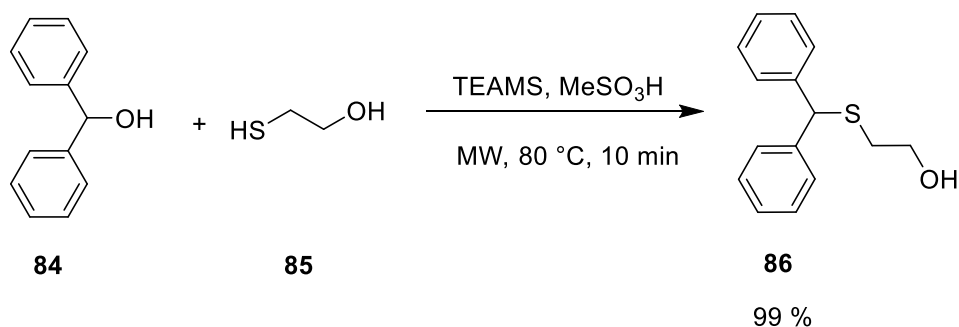


Abbildung 35: Optimierte Reaktion von Diphenylmethanol **84** mit β -Mercaptoethanol **85** in TEAMS.

Eine gut erforschte Reaktion, in der protische ionische Flüssigkeiten benutzt werden, ist die Baeyer-Villiger Oxidation. Diese Reaktion ermöglicht die Oxidation von cyclischen oder linearen Ketonen zu Lactonen und Estern mit Hilfe eines Oxidationsmittels. Als Beispiel wird hier die Baeyer-Villiger Oxidation von Cyclohexanon **87** in einer PIL vorgestellt (Abbildung 36), die *Chrobok et al.* 2010 veröffentlicht hat. Für diese Reaktion wird Oxone[®] (KHSO₅) als Oxidationsmittel benutzt. Die besten Ausbeuten bei der Umsetzung von Cyclohexanon wurden erzielt, wenn als Lösungsmittel die PIL 3-Methylimidazoliumacetat ([HMIM][OAc]) genutzt wurde (93 %). Von anderen getesteten ILs konnte nur 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([BMIM][BF₄]) gleich gute Ergebnisse erzielen. Andere Acetate und [BMIM]-Salze haben die Reaktion zwar auch unterstützt, aber die Ausbeuten waren schlechter und die benötigten Reaktionszeiten länger. Eine Reihe von anderen Ketonen konnte ebenfalls mit ausgezeichneten Ausbeuten unter den gleichen Bedingungen umgesetzt werden. Faktoren, die die Reaktion beeinflussen, sind unter anderem die Löslichkeit von Oxone[®] in der ionischen Flüssigkeit und die Möglichkeit einer aziden Katalyse der PILs. Ebenso kann die Viskosität der ILs die Reaktionsrate beeinflussen. Das Recycling von [HMIM][OAc] konnte mehrfach ohne signifikanten Aktivitätsverlust durchgeführt werden.^[81]

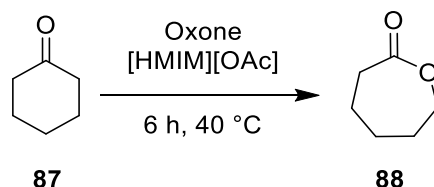


Abbildung 36: Baeyer-Villiger Oxidation in [HMIM][OAc].

1.3 Kupplungsreaktionen

1.3.1 Klassische Kupplungsreaktionen

Bei Kupplungsreaktionen wird eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen zwei Kohlenwasserstoffen wie Alkyl-, Aryl- oder Vinylgruppen durch einen katalytisch wirkenden Metallkomplex geknüpft. Das Metallion des Komplexes gehört dabei zu den Übergangsmetallen. Kupplungsreaktionen werden unterschieden in Homokupplungsreaktionen, bei denen eine Substanz mit sich selbst reagiert, und Kreuzkupplungsreaktionen, bei denen zwei verschiedene Reaktanden miteinander verknüpft werden. Es gibt eine Vielzahl von Kupplungsreaktionen, wobei viele der Namensreaktionen Variationen von anderen Kupplungen sind. Im Folgenden wird eine Auswahl der wichtigsten und bekanntesten Kupplungsreaktionen vorgestellt.^[55]

Die ersten Organometallverbindungen für eine Kupplungsreaktion basierten auf Organocupraten, den sogenannten Gilman-Reagenzien **90**. Die Herstellung erfolgt über die Reaktion einer lithiumorganischen Verbindung **89** mit Kupfer(I)iodid in Diethylether oder THF als Lösungsmittel bei -78 °C (Abbildung 37).^[55,82]

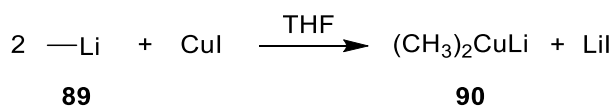


Abbildung 37: Herstellung des Gilman-Reagenzes.

Das Gilman-Reagenz **90** kann mit halogenierten organischen Verbindungen, mit Ausnahme von Fluorverbindungen, reagieren. Dabei wird das Halogen durch einen organischen Rest ersetzt. Die Reaktion eignet sich, wenn eine nucleophile Substitution nicht möglich ist, weil die Verbindung durch Vinyl- oder Arylgruppen deaktiviert ist. Ein Beispiel für die Verwendung eines Gilman-Reagenzes **90** mit Iodbenzol **91** ist in Abbildung 38 gezeigt.^[55]

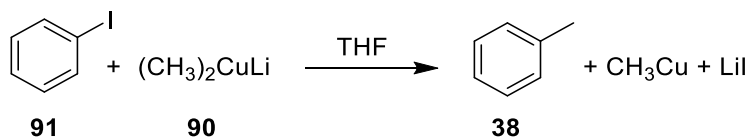


Abbildung 38: Anwendungsbeispiel des Gilman-Reagenzes.

Eine weitere durch Kupfer katalysierte Kupplungsreaktion ist die Ullmann-Reaktion. Sie kann benutzt werden, um zwei Arylhalogenide zu verknüpfen. Es sind sowohl Homo- als auch Kreuzkupplungen möglich. Als Katalysator dient in der Reaktion Kupferpulver, das sich im Reaktionsverlauf mit den Edukten zu einer Organometallverbindung umsetzt. Für die

Umsetzung sind hohe Temperaturen von 200 °C notwendig. In Abbildung 39 wird ein Beispiel der Ullmann-Reaktion gezeigt.^[55, 83]

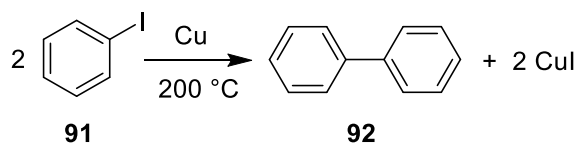


Abbildung 39: Beispiel der Ullmann-Reaktion.

Die Glaser-Kupplung verbindet zwei endständige Alkine **93** zu einem symmetrischen Diin **94** unter Benutzung von einwertigen Kupfersalzen als Katalysator und Zugabe von Ammoniak als Base. Für die Reaktion wird außerdem Sauerstoff als Oxidationsmittel benötigt (Abbildung 40).^[84]

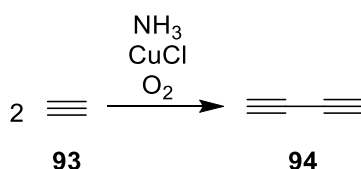


Abbildung 40: Glaser-Kupplung.

Eine weitere wichtige Kupplungsreaktion ist die Heck-Reaktion (Abbildung 41). Es handelt sich dabei um eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung. Als Liganden trägt das Palladium vier Triphenylphosphine. Durch die Reaktion können Aryl-, Benzyl- und Vinylhalogenide oder -triflate **95** mit einem Alken **96** umgesetzt werden. Die Reaktion wird in basischer Lösung durchgeführt, um frei werdenden Halogenwasserstoff zu binden.^[55, 84]

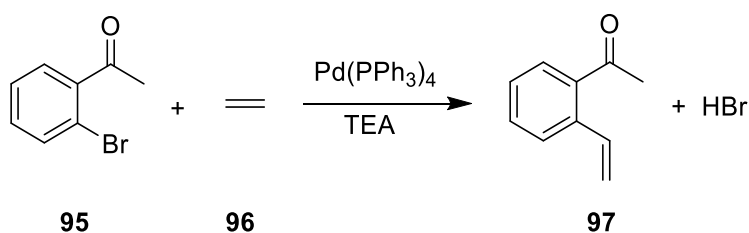


Abbildung 41: Beispiel einer Heck-Reaktion.

Die Suzuki-Kupplung (Abbildung 42) ist eng mit der Heck-Kupplung verwandt. Sie wird benutzt, um Biphenyle oder Biphenylderivate **100** herzustellen. Im Unterschied zur Heck-Kupplung werden als Ausgangsverbindungen Organoborane **99** und Halogenalkane, -aryle oder -vinyle **98** verwendet. Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen der Heck-Kupplung. Als Katalysator wird z.B. Pd(PPh₃)₄ in basischer Lösung eingesetzt.^[84]

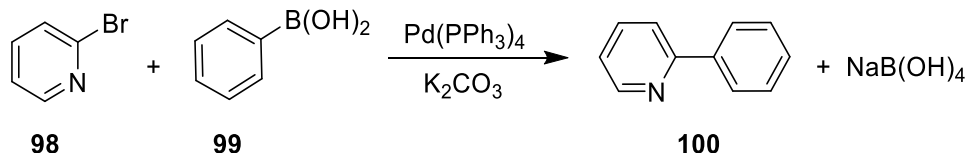


Abbildung 42: Beispiel einer Suzuki-Reaktion.

Die Stille-Kupplung verbindet Organozinnverbindungen **102** mit sp^2 -hybridisierten organischen Halogeniden **101**. Als Katalysator wird z.B. $\text{Pd(PPh}_3)_4$ benutzt. Aryl- und Vinylgruppen werden bevorzugt umgesetzt. Alkylgruppen koppeln nur, wenn ein Tetraalkylstannan verwendet wird. In Abbildung 43 wird ein Beispiel für die Stille-Kupplung gezeigt.^[84]

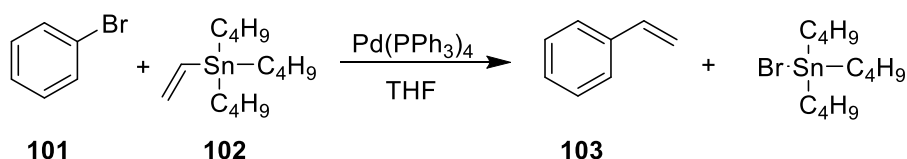


Abbildung 43: Beispiel für eine Stille-Kupplung.

Die Sonogashira-Kupplung verwendet ein Katalysatorensystem bestehend aus einem Pd(0) -Komplex und einem Kupferhalogenid in einem basischen Lösungsmittel. Sie dient der Kupplung von Arylhalogeniden **101** und endständigen Alkinen **53** (Abbildung 44).^[84-85]

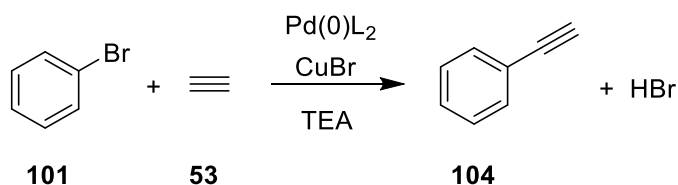


Abbildung 44: Sonogashira-Kupplung.

In der Kumada-Kupplung werden Alkenyl- oder Arylhalogenide **106** alkenyliert oder aryliert. Die Ausgangsverbindungen basieren auf Grignard-Verbindungen **105** (Abbildung 45). Als Katalysator werden Nickelkomplexe benutzt. Im Unterschied zu anderen Kupplungsreaktionen können hier auch sp^3 -hybridisierte Reste in der Reaktion eingesetzt werden.^[84]

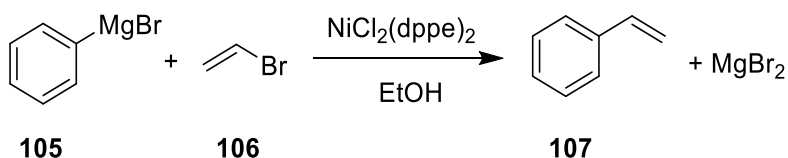


Abbildung 45: Kumada-Kupplung.

1.3.2 Oxidative Kupplungsreaktionen und C-H-Aktivierungsreaktionen

Oxidative Kupplungsreaktionen können eine umweltfreundlichere Alternative zu traditionellen Kupplungsreaktionen sein. Die Nachteile typischer Kupplungsreaktionen werden in den Beispielen aus Kapitel 1.3.1 deutlich. Häufig werden teure Metalle wie Palladium als Katalysator eingesetzt und wenn stattdessen günstigere Kupferkatalysatoren eingesetzt werden, werden deutlich harschere Reaktionsbedingungen, wie erhöhte Temperaturen von bis zu 200 °C, benötigt. Zudem ist gewöhnlich eine vorherige Funktionalisierung der Edukte zu Halogeniden oder Organometallverbindungen notwendig. Oxidative Kupplungsreaktionen können viele dieser Nachteile umgehen.

Oxidative Kupplungsreaktionen sind vielseitig nutzbar und verfügen je nach System über verschiedenste Mechanismen. Allen gemeinsam ist, dass eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aus zwei Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen per Dehydrogenierung generiert wird. Da sich dabei die Oxidationszahl des Kohlenstoffes um eins erhöht, handelt es sich um eine Oxidation. Für das Redoxsystem wird ein Oxidationsmittel benötigt. Häufig wird das Metallion des Katalysators in der Reaktion reduziert und durch ein Oxidationsmittel wie Sauerstoff wieder regeneriert. Es gibt aber auch metallfreie Systeme für oxidative Kupplungsreaktionen. Die Anwendung oxidativer Kupplungsreaktionen beschränkt sich nicht auf die Knüpfung von C-C-Bindungen. Auch Bindungen zwischen Kohlenstoffen und Heteroatomen können durchgeführt werden.^[86]

In den folgenden Abschnitten werden Eisen- und Ruthenium-katalysierte oxidative Kupplungsreaktionen in einigen Beispielen behandelt.

1.3.2.1 Eisen-katalysierte oxidative Kupplungsreaktionen

Eine gut erforschte oxidative Kupplungsreaktion mit Eisenkatalysatoren ist die Kupplung von Phenolderivaten. Phenolkupplungen können über eine Scholl-Reaktion verlaufen, bei der zwei aromatische Ringe in Gegenwart einer Lewis-Säure wie AlCl_3 oder FeCl_3 verbunden werden. Beispielsweise konnten *Bushby et al.* im Jahr 2000 1,4-Dihexyloxybenzol **108** mit einem Überschuss FeCl_3 mit einer Ausbeute von 37 % zu 2,2',5,5'-Tetrahexyloxybiphenyl **109** umsetzen (Abbildung 46).

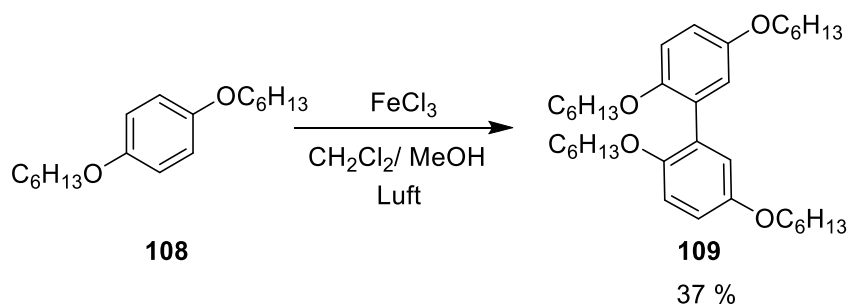


Abbildung 46: Phenol-Kupplung.

Die geringe Ausbeute des Dimers erklärt sich durch die Bildung von Verbindungen mit hohem Molekulargewicht durch weitere Kupplungen des Ausgangsstoffes in *ortho*-Position. Wird die *ortho*-Position geblockt wie in der *o*-Dialkoxybenzolverbindung **110** in Abbildung 47, wird eine Ausbeute von 85 % erhalten, da die Reaktion nach der Dimerisierung gestoppt wird.

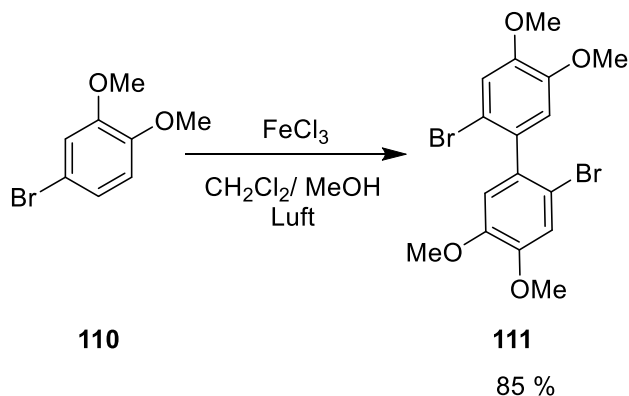


Abbildung 47: Dimerisierungsreaktion.

Der Mechanismus von Scholl-artigen Reaktionen ist noch nicht vollständig erforscht. Es wird aber angenommen, dass die Reaktion über das stabile, radikalische Intermediat **112** in Abbildung 48 verläuft. Neben der Möglichkeit, dass sich in der Reaktion ein radikalisches Kation bildet, wird auch die Bildung eines Areniumkations diskutiert.^[87]

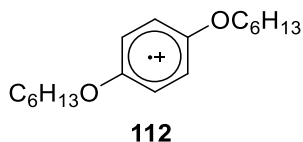


Abbildung 48: Radikalisches Intermediat.

Von großem Interesse ist die Kupplungsreaktion von Naphtholen, da es eine häufige Struktureinheit für Naturstoffe und Katalysatoren ist. Das Kupplungsprodukt von 2-Naphthol **113** ist 1,1'-Bi-2-naphthanol **114** (BINOL). Es handelt sich dabei um ein Molekül mit axialer

Chiralität, das ebenso wie seine Derivate als chiraler, bidentater Ligand in asymmetrischen Synthesen benutzt wird. Die oxidative Kupplung von Naphtholen mit Eisen(III)-Salzen wie $[K_3Fe(CN)_6]$ ist seit langem bekannt.^[88] Meistens wird die Reaktion in wässrigen Lösungen durchgeführt. *Toda et al.* haben 1989 gezeigt, dass es aber auch möglich ist, die Reaktion lösungsmittelfrei durchzuführen. Werden fein gepulvertes 2-Naphthol **113** und 2 eq $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ im Reagenzglas bei 50 °C für 2 h gemischt, kann BINOL **114** mit einer Ausbeute von 95 % erhalten werden (Abbildung 49).^[89] Im Vergleich dazu ergibt die gleiche Reaktion in wässrigem Methanol nur eine Ausbeute von 60 %, was zeigt, dass die lösungsmittelfreie Reaktion effizienter ist. Bei RT verläuft die Reaktion deutlich langsamer und benötigt eine längere Reaktionszeit.

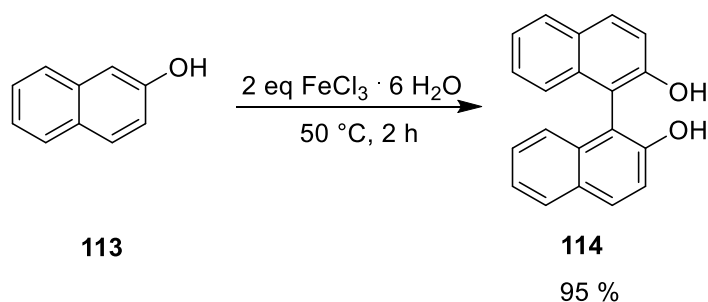


Abbildung 49: Kupplung von 2-Naphthol **113** unter lösungsmittelfreien Bedingungen.

Andere Naphtholderivate **115-116** mit Aryl-Gruppen, sowie ein Keton **117** (Abbildung 50) konnten von *Toda et al.* ebenfalls mit hohen Ausbeuten (58 %- 97 %) umgesetzt werden. Bei diesen Reaktionen wurde zur Unterstützung der Reaktion Ultraschall eingesetzt.

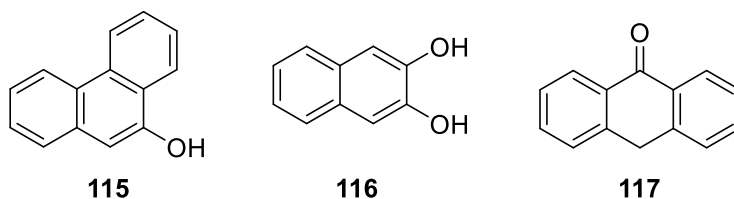


Abbildung 50: Eingesetzte Verbindungen in der Naphtholkupplung.

Eine Verbesserung der Durchmischung konnte auch durch die Verwendung einer Kugelmühle erfolgen. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in einer gründlichen Vermischung der Reaktanten und einer sanften Erhitzung während des Mahlens. Die Ausbeute von BINOL **114** beträgt 87 %. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Reaktionsmischung wurde außerdem Natriumchlorid zugesetzt.

Als besonders einfach und effizient hat sich 1996 die Reaktion bei *Ding et al.* erwiesen, wenn eine Suspension von 2-Naphthol **113** und Eisen(III)chlorid in Wasser unter Luftsauerstoff für 1 h bei 50 °C gerührt wurde. Wenn das Verhältnis von Eisensalz zu Naphthol **113**

mindestens äquimolar war, wurden gute Ausbeuten von über 90 % erreicht. Wurde weniger Eisen verwendet oder die Reaktion unter Schutzgas durchgeführt, wurden geringere Ausbeuten erhalten.^[90]

Der Mechanismus der BINOL-Bildung mit Eisensalzen verläuft wahrscheinlich über die Ausbildung radikalischer Zwischenstufen, die durch Oxidation einer Doppelbindung entsteht. Die Rekombination zweier Radikale erzeugt BINOL **114** unter Abspaltung zweier Protonen (Abbildung 51).^[89]

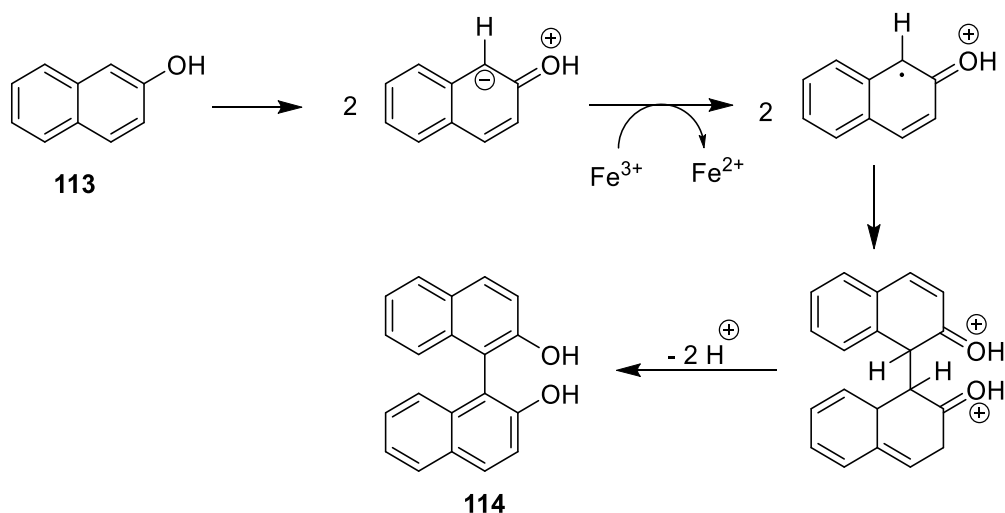


Abbildung 51: Mechanismus der oxidativen Kupplung zu BINOL **114**.

Neben den Homokupplungen von 2-Naphthol **113** haben *Ding et al.* 1997 gezeigt, dass auch Kreuzkupplungen möglich sind. Wurden 2-Naphthol **113** und 2-Naphthylamin **118** zu einem Mischkristall mit äquimolaren Anteilen kristallisiert und dieser feingepudert mit 4 eq $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser suspendiert und 6 h bei 50 °C unter Schutzgas gerührt, wurde das Kreuzkupplungsprodukt 2-Amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthalen **119** von *Ding et al.* mit einer Ausbeute von 70 % erhalten (Abbildung 52).^[91]

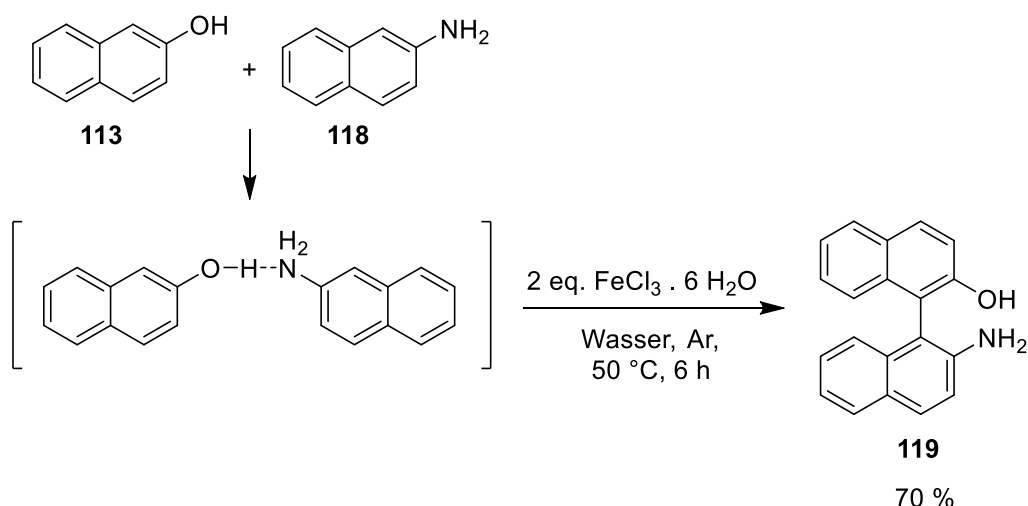


Abbildung 52: Oxidative Kreuzkupplung von 2-Naphthol **113** und 2-Naphthylamin **118**.

Die Reaktion konnte auch mit ähnlichen Ergebnissen durchgeführt werden, wenn die Edukte ohne vorherige Kristallisation einzeln zugegeben wurden. Der Versuch der lösungsmittelfreien Synthese durch Mahlen resultierte in einem vollständigen Umsatz von 2-Naphthol **113**. Das Kreuzkupplungsprodukt **119** wurde jedoch nur in geringen Ausbeuten erhalten.

Andere koordinierende Gruppen für die Kupplung von Arylen können auf weiteren Heteroatomen beruhen. Unter den stickstoffsubstituierten Arylen ist Anilin **120** das einfachste. Anilin **120** konnte von *Yan et al.* mit katalytischen Mengen FeCl_3 zu Polyanilin **121** umgesetzt werden (Abbildung 53). Während in den bisher beschriebenen Reaktionen entweder das Eisensalz im Überschuss benutzt wurde oder Luftsauerstoff als Oxidationsmittel gewirkt hat, musste in diesem Fall als Oxidationsmittel Ozon zugesetzt werden, um den Eisenkatalysator zu regenerieren. Alternativ konnte der Katalysator auch elektrochemisch regeneriert werden.^[92]

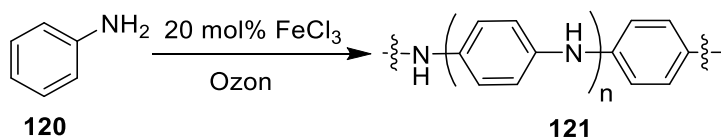


Abbildung 53: Eisenkatalysierte oxidative Kupplung von Anilin **120** zu Polyanilin **121**.

Tertiäre aromatische Amine konnten von *Razus et al.* mit sechsfachem Überschuss von FeCl_3 zu Dimeren umgesetzt werden.^[93] Das ist untypisch für diese Substanzklasse, da sie dafür bekannt ist mit Eisen(III)chlorid zu oligomerisieren.^[94] Ein Beispiel für die Dimerisierungsreaktion ist die Reaktion von *p*-Tolyldiphenylamin **122** mit FeCl_3 in Chloroform bei 0-40 °C (Abbildung 54). Die Konzentration des Eduktes musste 0.125 mol L^{-1} betragen,

da bei höheren Konzentrationen und geringeren Überschüssen an FeCl_3 Oligomere gebildet wurden. Mit den passenden Reaktionsbedingungen wurde eine Ausbeute des Dimeres **123** von 90 % erhalten.

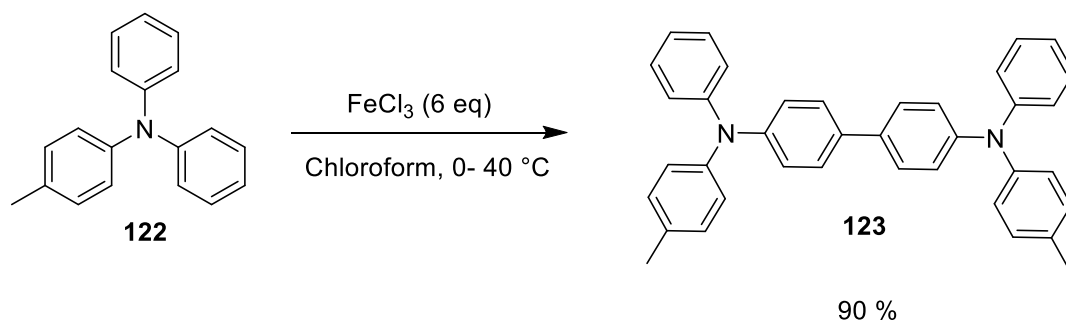


Abbildung 54: Dimerisierung tertiärer aromatischer Amine.

Oxidative Kupplungsreaktionen können ein Bestandteil von Tandemreaktionen sein. Damit verwandt sind Domino- oder Kaskadenreaktionen. Die Begriffe beschreiben eine Reaktionsfolge aus mehreren einzelnen Reaktionsstufen, die spontan nacheinander ablaufen, wodurch sie in einem einzelnen Reaktionsgefäß ohne zwischenzeitliche Aufarbeitung der Zwischenstufen ablaufen kann. Der Vorteil eines solchen Reaktionssystems liegt in der Zeitersparnis und der Vermeidung von Abfällen.

Ein Beispiel für eine solche Tandemreaktion, in der einer der Reaktionsschritte eine durch Eisen katalysierte Oxidation ist, ist die Synthese von symmetrischen und unsymmetrischen 1,1-Bis-indolylmethanen, die 2009 von *Li et al.* publiziert wurde.^[95] Die Reaktion kombiniert die Oxidation von C-H-Bindungen und eine C-O-Bindungsspaltung. In der Reaktion von Indol **124** mit Tetrahydrofuran **125** konnte das 1,1-Bis-indolylmethanprodukt **126** mit einer Ausbeute von 86 % hergestellt werden, wenn FeCl_2 als Katalysator und Di-*tert*-butylperoxid ($(t\text{-BuO})_2$) als Oxidationsmittel verwendet wurden (Abbildung 55). Die Eisensalze FeBr_2 und FeCl_3 konnten vergleichbar hohe Ausbeuten erzielen.^[95]

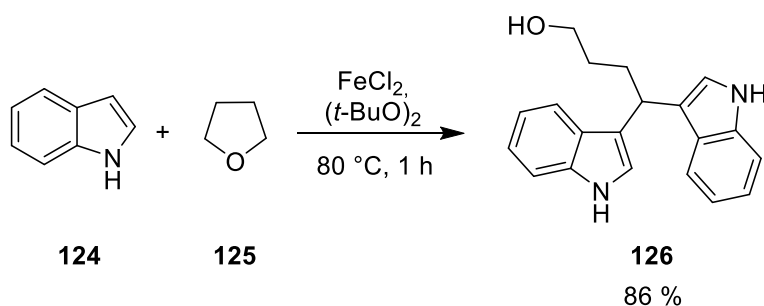


Abbildung 55: Eisen-katalysierte Tandemreaktion von Indol und Tetrahydrofuran.

Die Reaktion mit substituierten Indolen wurde von *Li et al.* berichtet, wobei Ausbeuten zwischen 74 % und 84 % erhalten wurden. Strukturelle Veränderungen des Ethers hatten ebenfalls keine negativen Auswirkungen auf die Reaktivität. Allerdings konnten zwei Regioisomere beobachtet werden, wenn 2-Methyltetrahydrofuran benutzt wurde. Lineare Ether konnten ebenfalls mit guten Ausbeuten umgesetzt werden. Asymmetrische Bis-Indolylmethane wurden hergestellt, indem erst eine Indolspezies abreagierte und nach einer Stunde eine andere Indolspezies zugesetzt wurde. Die erhaltenen Verbindungen wurden mit Ausbeuten zwischen 54 % und 76 % hergestellt. Es wurde aber immer zugleich ein geringer Anteil von Monoindolierungsprodukten gefunden.^[95]

Für die Reaktion wurde von *Li et al.* der in Abbildung 56 gezeigte Mechanismus vorgeschlagen. Die Abspaltung eines Protons und gleichzeitige Oxidation durch das Eisen erzeugt radikalisches Tetrahydrofuran **125**, das zusammen mit Indol **124** an das gebildete Fe^{3+} -Kation koordiniert. Per radikalischer Addition wird ein radikalisches Intermediat erhalten. Der nachfolgende SET (single electron transfer) reduziert den Eisenkatalysator und oxidiert die reaktive Spezies zum einfach substituierten Zwischenprodukt. Es folgt eine eisenkatalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung des Zwischenproduktes mit einem weiteren Indolmolekül zu Produkt **126**.

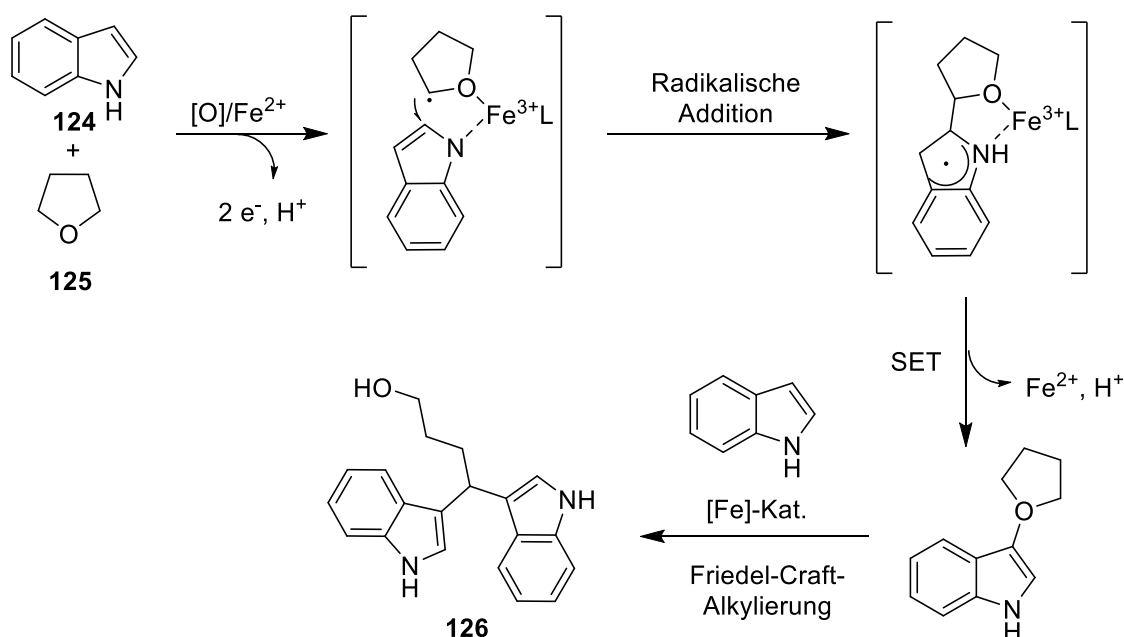


Abbildung 56: Mechanismus der Tandemreaktion.^[95]

1.3.2.2 Oxidative Kupplungsreaktionen mit Ruthenium

Ruthenium ist ein Element der Eisengruppe, unterscheidet sich jedoch in seinen Eigenschaften von Eisen. Rutheniumverbindungen werden in einer Vielzahl von Reaktionen wie Hydrierungen, Methanisierung, Cyclisierungen oder Olefin-Metathesen als Katalysator eingesetzt.^[96]

2011 konnte mit einem Katalysatorsystem bestehend aus RuCl_3 und CuCl_2 die direkte Carbocyclisierung eines Alkins **127** mit einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff in der α -Position eines Amids über eine oxidative Deprotonierung unter neutralen Bedingungen von *Li et al.* durchgeführt werden. Das System wurde mit einer Reihe von substituierten Verbindungen durchgeführt und führte zu Ausbeuten von 28 % bis 76 % (Abbildung 57).^[97]

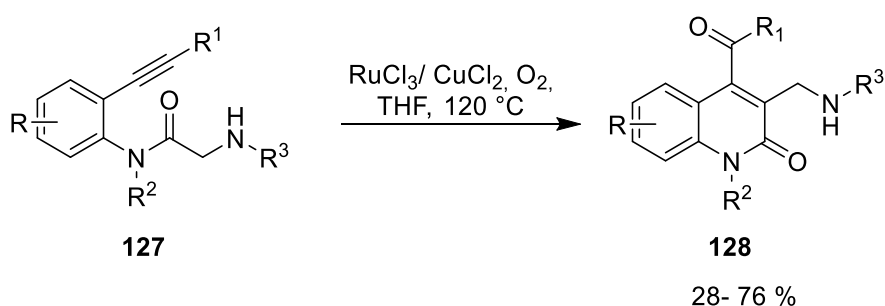


Abbildung 57: Rutheniumkatalysierte Cyclisierungsreaktion.

In einer direkten Kreuzkupplungsreaktion von elektronenarmen Alkenen konnten im Jahr 2017 1,3-Dienamide **131** mit exzellenten *Z,E*-Selektivitäten von *Zhong et al.* hergestellt werden. Die Reaktion wurde mit einem günstigen Rutheniumkomplex durchgeführt. In Abbildung 58 ist die Optimierungsreaktion zwischen *N*-Methoxy-2-methyl-2-propenamid **129** und *n*-Butylacrylat **130** dargestellt. In diesem Beispiel wurde eine Ausbeute von 82 % erhalten, wobei die Selektivität 99 % betrug.^[98]

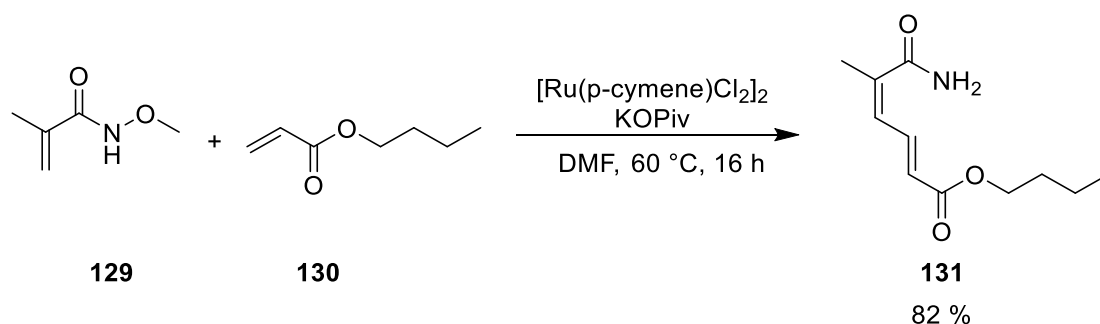


Abbildung 58: Rutheniumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion.

Die Untersuchung des Verhaltens weiterer Substrate in der Reaktion ergab, dass aliphatische Gruppen des Acrylamids gut toleriert wurden, während die Verwendung von

arylsubstituierten Verbindungen die Ausbeute selbst bei erhöhten Temperaturen drastisch senkte. Elektronendonatoren hatten einen ausbeutesteigernden Effekt.

Die Reaktion zeichnet sich dadurch aus, dass sie ohne Oxidationsmittel auskommt. Stattdessen ist Pivalinsäure ein essentieller mechanistischer Bestandteil, da Kaliumpivalinat (KOPiv) an den Rutheniumkomplex koordiniert und ihn damit für die Reaktion aktiviert.

Die Olefinierung von Imidazo[1,2-a]pyridinen mit Acrylaten und einem Rutheniumkatalysator führt zur Bildung von Produkten mit exzellenter C-3-Regioselektivität und *E*-Stereoselektivität. Wurde der Katalysator $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ in katalytischen Mengen mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Oxidationsmittel und mit dem Additiv AgSbF_6 in 1,2-Dichlorethan (DCE) in der Reaktion von 2-Methylimidazo[1,2-a]pyridin **132** mit Ethylacrylat **133** eingesetzt, konnte das substituierte Produkt **134** selektiv als *E*-Entantiomer mit einer Ausbeute von 76 % erhalten werden (Abbildung 59).^[99]

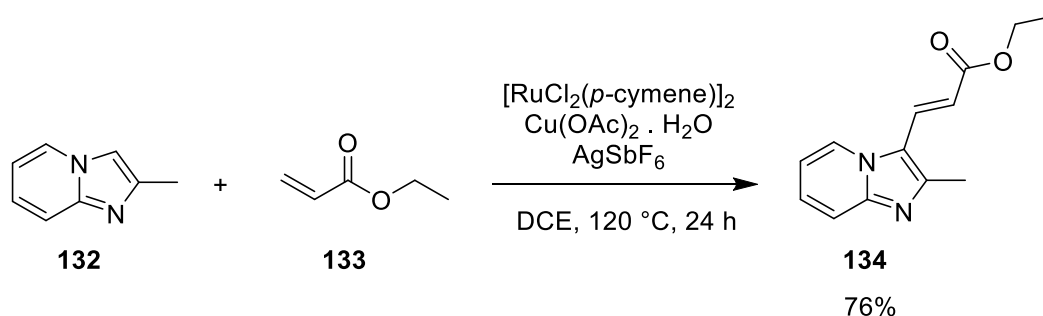


Abbildung 59: Olefinierung von Imidazo[1,2-a]pyridinen.

Die Reaktion zeigte mit einer Reihe von substituierten Acrylen und Imidazo[1,2-a]pyridinen eine gute Reaktivität, wobei sowohl elektronenziehende, als auch –donierende Gruppen toleriert wurden. Die Ausbeuten waren moderat bis gut in einem Bereich zwischen 50 % und 75 %.

Ein möglicher Mechanismus für die Reaktion ist in Abbildung 60 gezeigt. Über eine Insertion des Ethylacrylates **133** in die Ru-C-Bindung des intermediären Ruthenium-Imidazo[1,2-a]pyridin-Komplexes und anschließender reduktiver Eliminierung wird das Produkt **134** und Rutheniumhydrid gebildet, welches durch $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ reoxidiert wird, um erneut in der Katalyse eingesetzt werden zu können.^[99]

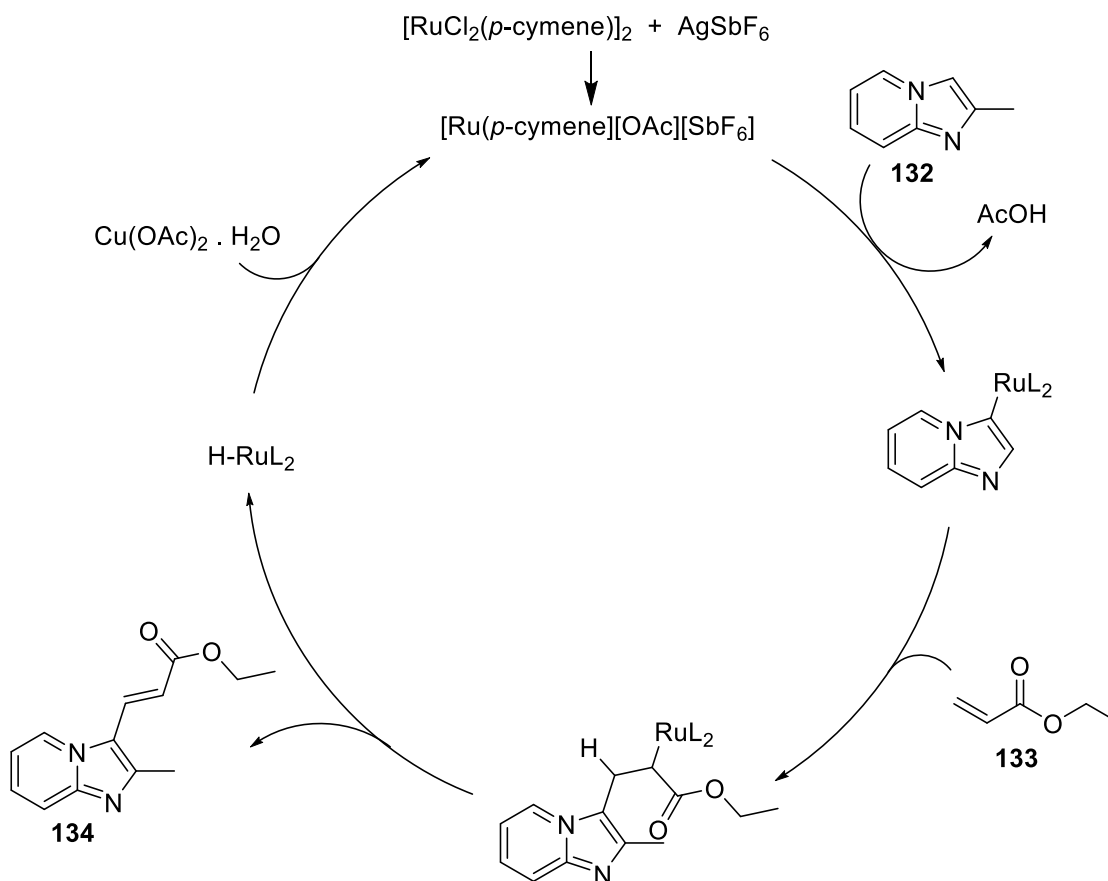


Abbildung 60: Mechanismus der Olefinierung.

Eine weitere Anwendung von Rutheniumkatalysatoren in der oxidativen Katalyse haben *Li et al.* 2011 mit der regioselektiven Kreuzkupplung von substituierten Benzolen mit Cycloalkanen vorgestellt. Die Reaktion von Benzoesäure **135** mit Cyclohexan **136** ergab eine Ausbeute von 77 %, wobei selektiv 92 % das *para*-Produkt gebildet wurde, wenn $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ katalytisch eingesetzt und mit Di-*tert*-butylperoxid ($(t\text{-BuO})_2$) und Bis(diphenylphosphino)butan (dppb) kombiniert wurde (Abbildung 61).^[100]

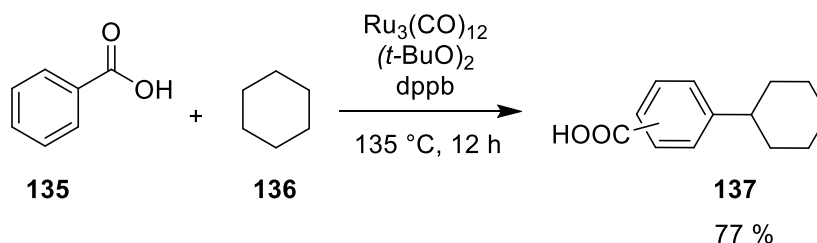


Abbildung 61: Regioselektive Kreuzkupplung von Benzolen mit Cycloalkanen.

Die Reaktion wurde mit verschiedenen substituierten Benzolen durchgeführt. Waren die Benzole mit Estern, die ein Carbonylkohlenstoff enthalten, substituiert, lagen die Ausbeuten um die 70 %, während der Anteil des *para*-Produktes bei über 90 % lag. Unselektiver wurde

die Reaktion mit Ethern, Nitrilen oder Halogeniden, bei denen Mischprodukte erhalten wurden.

1.4 Chirale Erkennung

1.4.1 Chiralität

Chirale Verbindungen sind dadurch charakterisiert, dass ihr Bild und ihr Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können. Es gibt verschiedene Formen von Chiralität. Am häufigsten findet sich bei chiralen Substanzen die Chiralität in einem Stereozentrum, die sich dadurch ergibt, dass das zentrale Atom an vier unterschiedliche Substituenten gebunden ist, wobei ein Substituent auch ein freies Elektronenpaar sein kann. Weitere Formen der Chiralität sind axiale, planare und helikale Chiralität (Verbindungen **119**, **138-140**, Abbildung 62). Die physikalischen Eigenschaften von Enantiomeren unterscheiden sich nicht. Nur die Drehrichtung von polarisiertem Licht ist bei den zueinander gehörenden Enantiomeren unterschiedlich. Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt und Reaktivität gegenüber achiralen Verbindungen sind gleich, aber unterschiedlich mit anderen chiralen Verbindungen. Chiralität ist in Pharmazeutika und Naturstoffen von Bedeutung, da die Enantiomere unterschiedliche Wirkungsweisen auf den Organismus haben können.^[55]

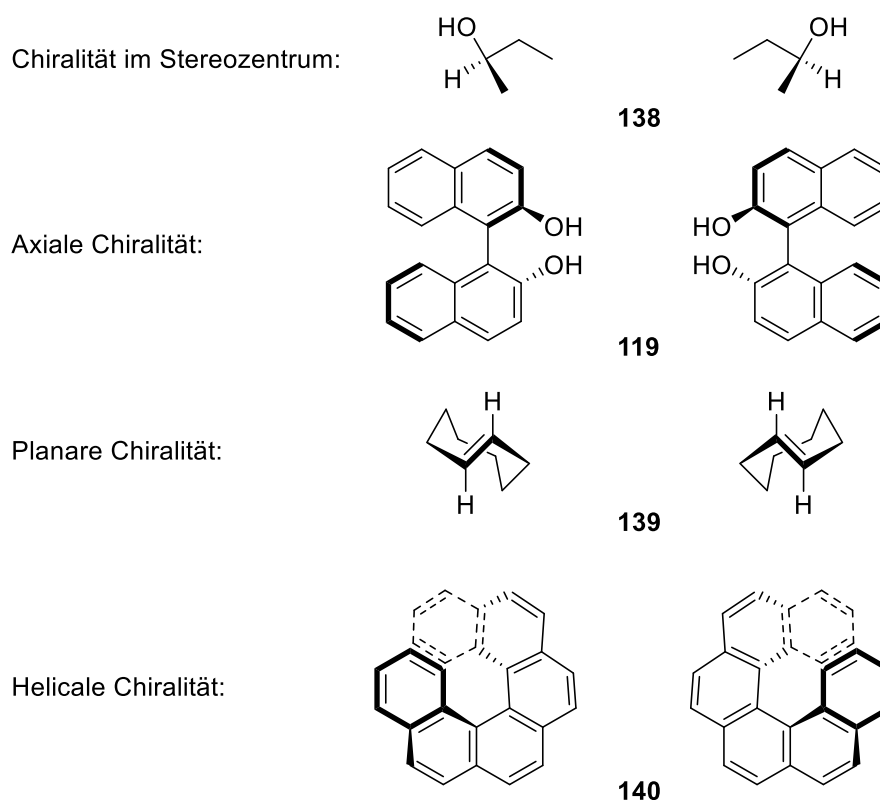


Abbildung 62: Formen der Chiralität.

1.4.2 Chirale Erkennung im NMR

Enantiomere sind nicht ohne weiteres in NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu unterscheiden. Daher werden für die chirale Erkennung in der NMR-Spektroskopie chirale Auxiliare benutzt.^[101-103] Es handelt sich um enantiomerenreine Substanzen, die durch die Bildung von Diastereomeren eine Aufspaltung der enantiomeren Substanz ermöglichen. Die Diastereomere können sich über kovalente Bindungen (wie bei der Veresterung von Alkoholen mit Mosher-Säure) oder durch Wasserstoffbrücken, dipolare Wechselwirkungen oder π - π -Wechselwirkungen bilden.

Ist die chemische Verschiebung groß genug, um die Signale zu trennen, kann durch Integration der enantiomere Überschuss bestimmt werden. Neben Mosher-Säure werden in der chiralen Erkennung Lanthanoid-Komplexe, Cyclodextrine, Kronenether und Chinonaderivate verwendet. Außerdem wurden einige chirale Salze und ionische Flüssigkeiten als Auxiliare benutzt.^[104-109]

In Abbildung 63 wird das Prinzip der chiralen Erkennung in NMR-Messungen verdeutlicht. Die Spektren von Enantiomeren sind deckungsgleich, daher kann daraus der Enantiomerenüberschuss nicht ermittelt werden. Mit einem chiralen Auxiliar bilden sich diastereomere Agglomerate, die unterscheidbare NMR-Spektren haben. Durch Integration kann so der Enantiomerenüberschuss ermittelt werden.^[104]

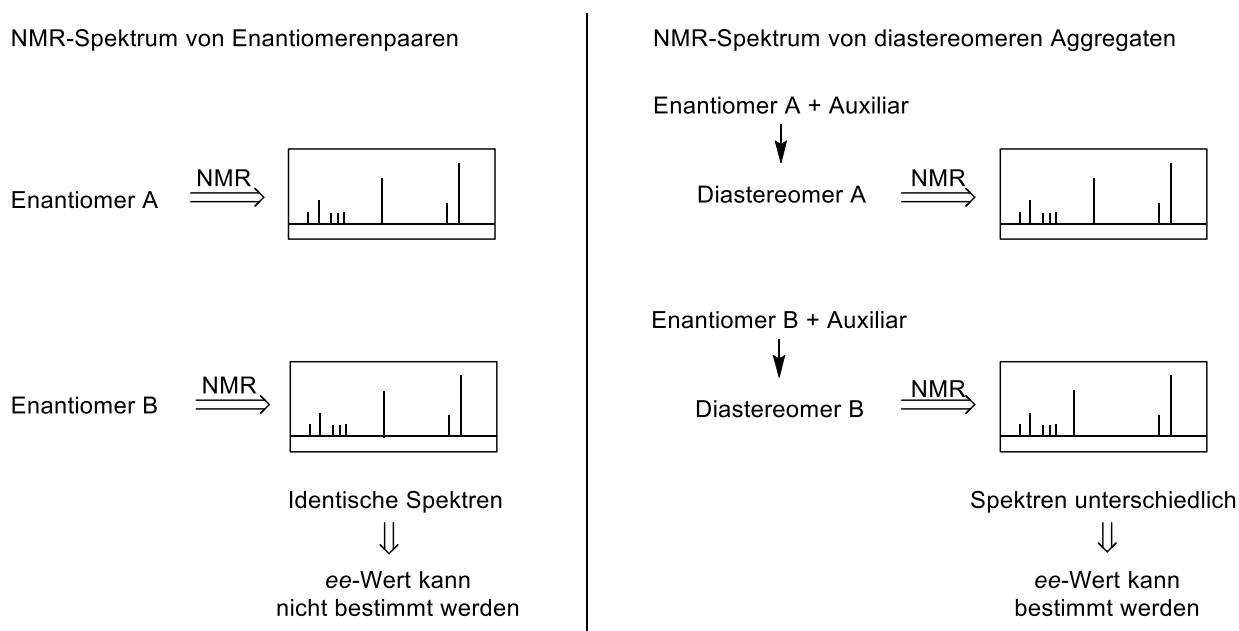


Abbildung 63: Chirale Erkennung in NMR-Spektren mit chiralen Auxiliaren.

1.4.3 Enantioselektive flüssig-flüssig Extraktion

Die enantioselektive flüssig-flüssig Extraktion (ELLE) ist eine Technik für die Trennung chiraler Substanzen. Das Prinzip wird in Abbildung 64 erklärt. Es wird ein zweiphasiges System eingesetzt, das gewöhnlich aus einer wässrigen und einer organischen Phase besteht. Die racemische Substanz ist überwiegend in der wässrigen Phase löslich. Dem Konzentrationsgleichgewicht folgend, löst sich ein geringer Teil der Substanz auch in der organischen Phase. Die Zugabe eines lipophilen, chiralen Host (eng. Wirt) führt zu einem enantioselektiven Substrattransport. Der chirale Host wechselwirkt bevorzugt mit einem Enantiomer (Gast) und transportiert dieses in einem Gast-Wirt-Komplex in die organische Phase. In der wässrigen Phase wird das andere Enantiomer angereichert.^[110]

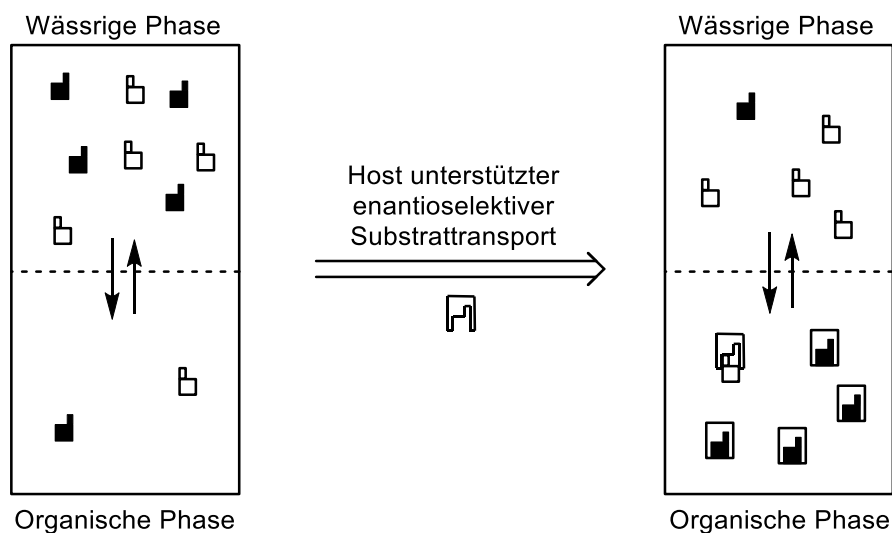


Abbildung 64: Prinzip der ELLE.

Die ELLE beruht auf chiraler Erkennung (siehe Kapitel 1.4.2) zwischen chiralen Molekülen. Die Komplexe bilden sich aufgrund von ionischen Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, dipolaren Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder π - π -Wechselwirkungen. Typische Host-Substanzen für den ELLE-Prozess sind Weinsäurederivate, Kronenether, Cyclodextrine, Metallkomplexe, BINOL-Derivate, Chinonaderivate oder TRISPHAT-Salze und auch chirale ionische Flüssigkeiten können dafür genutzt werden.^[111]

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollen ionische Flüssigkeiten in ihren Funktionen als Katalysatoren, Oxidationsmittel, Lösungsmittel und Extraktionsmittel untersucht werden. Zu diesem Zweck werden metallische ionische Flüssigkeiten auf Basis von Eisen und Kupfer hergestellt und in C-H-aktivierten oxidativen Kupplungsreaktionen eingesetzt. Diese Klasse ionischer Flüssigkeiten kann zugleich als Lewis-Säurekatalysator, Oxidationsmittel und Lösungsmittel fungieren und unterstützt damit die Prinzipien der *Green Chemistry*.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Verwendung von protischen ionischen Flüssigkeiten als Oxidationsmittel. Dafür sollen protische ionische Flüssigkeiten mit Nitratanionen hergestellt werden und in C-H-aktivierten oxidativen Kupplungsreaktionen sowohl als Oxidationsmittel, als auch als Lösungsmittel genutzt werden.

Eine weitere Gruppe ionischer Flüssigkeiten, die in dieser Arbeit als Lösungsmittel verwendet werden soll, enthält quartäre Amine als Kation. Diese ionischen Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine geringe Viskosität aus und unterstützen Reaktionen als ein Lösungsmittel, das recycelt und erneut in Reaktionen eingesetzt werden kann. Im Gegensatz zu Imidazolium-basierten ILs werden sie nicht deprotoniert oder gehen mit Metallen C-H-Aktivierungsreaktionen ein (siehe Kapitel 1.1.3).

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen handelt es sich um C-H-aktivierte Kupplungsreaktionen. Im Vergleich zu anderen Kupplungsreaktionen muss bei diesem Reaktionstyp keine vorherige Funktionalisierung der Edukte erfolgen, wodurch die Reaktion atomökonomisch ist und vorbereitende Arbeitsschritte eingespart werden können, durch die zusätzliche Ressourcen genutzt werden müssten. Der Einsatz von nicht giftigen Katalysatoren, ungefährlichen, recycelbaren Lösungsmitteln und nicht giftigen, leicht zugänglichen Oxidationsmitteln führen zu einem Reaktionssystem, das viele Punkte der *Green Chemistry* berücksichtigt.

Ein weiteres Thema dieser Arbeit ist die chirale Erkennung mit Hilfe chiraler ionischer Flüssigkeiten und organischer Salze im NMR und Versuche zur chiralen Extraktion von Racematen mit einer Auswahl von Salzen, die aus den Arbeiten von A. Winkel^[104] hervorgegangen sind.

2.2 Darstellung ionischer Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten können auf unterschiedliche Arten hergestellt werden (siehe 1.1.5). Im Rahmen dieser Arbeit wurden Quaternisierungsreaktionen, Anionenmetathesen und Neutralisationsreaktionen zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten genutzt.

2.2.1 Darstellung metallischer ionischer Flüssigkeiten

Metallische ionische Flüssigkeiten wurden in dieser Arbeit aufgrund ihrer katalytischen und oxidativen Eigenschaften verwendet. Die Herstellung dieser ILs orientierte sich an den Methoden von *Koo et al.* und *Gärtner et al.*^[112-113] Dabei erfolgt die Darstellung durch die Zugabe eines organischen Halogensalzes zu einem Metallsalz und der Entfernung des frei werdenden Kristallwassers nach erfolgter Reaktion, sofern ein Hydratsalz verwendet wird. Durch die Variation der molaren Verhältnisse von organischem Salz zum Metallsalz können ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen. Die Bestimmung der einzusetzenden Verhältnisse zwischen Halogensalz und Metallsalz hängt davon ab, ob ein zwei- oder dreiwertiges Metallsalz verwendet wird. Für ein dreiwertiges Salz wie FeCl₃ gelten die Reaktionsgleichungen in den Abbildungen 65 und 66.

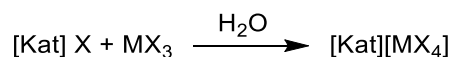


Abbildung 65: Herstellung von metallischen ionischen Flüssigkeiten mit dreiwertigen Salzen;
[Kat]: Kation, M: Metallatom, X: Halogenidion.

Nach Schema 65 wurden die ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrachloroferrat(III) ([BMIM][FeCl₄]) **127**, 1-Ethyl-3-imidazoliumtetrachloroferrat(III) ([EMIM][FeCl₄]) **128**, 1-Octyl-3-methylimidazoliumtetrachloroferrat(III) ([OMIM][FeCl₄]) **129**, Tetrabutylphosphoniumtetrachloroferrat(III) ([TBP][FeCl₄]) **130**, Trihexyltetradecylphosphoniumtetrachloroferrat(III) ([THTDP][FeCl₄]) **131**, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrabromoferrat(III) ([EMIM][FeBr₄]) **132**, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromotrichloroferrat(III) ([EMIM][FeBrCl₃]) **133** und Tetrabutylphosphoniumbromotrichloroferrat(III) ([TBP][FeBrCl₃]) **134** in äquimolaren Ausbeuten aus den korrespondierenden Chlorid- und Bromidsalzen hergestellt. Es handelt sich mit Ausnahme der [TBP]-Salze **130** und **134** um RTILs, die braun bis bernsteinfarben und viskos sind. Die Strukturformeln und Namen der Verbindungen sind in den Einträgen 1 bis 8 der Tabelle 1 dargestellt. Von diesen ionischen Flüssigkeiten sind bis auf [TBP][FeBrCl₃] **134** alle Verbindungen literaturbekannt,^[112,114-119] Allerdings wurden nicht für alle angegebenen ILs Analysedaten veröffentlicht. Die Analyse der Substanzen erfolgte in dieser Arbeit über IR- und Raman-Messungen und massenspektrometrische Methoden, da Eisen ein paramagnetisches Metall ist und NMR-Messungen nicht zur eindeutigen

Bestimmung der Verbindungen beitragen konnten. Die Messwerte korrespondieren mit den vorhandenen Literaturwerten.

Sollen ionische Flüssigkeiten mit einem höheren Metallverhältnis hergestellt werden, wird das Metallsalz in mehr Äquivalenten zugegeben. In Abbildung 66 ist die Synthese bei einem Verhältnis von zwei Äquivalenten Metallsalz zu einem Äquivalent Halogensalz dargestellt.

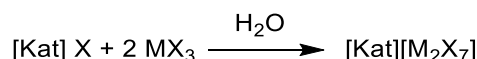


Abbildung 66: Herstellung von metallischen ionischen Flüssigkeiten mit dreiwertigen Salzen bei Verwendung von 2 Äquivalenten Metallsalz; [Kat]: Kation, M: Metallatom, X: Halogenidion.

Die ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-3-methylimidazoliumheptachlorodiferrat(III) ([BMIM][Fe₂Cl₇]) **135**, Tetrabutylphosphoniumheptachlorodiferrat(III) ([TBP][Fe₂Cl₇]) **136** und Trihexyltetradecylphosphoniumheptachlorodiferrat(III) ([THTDP][Fe₂Cl₇]) **137** (Tabelle 1, Einträge 9-11) konnten so erfolgreich aus den Chloridsalzen der korrespondierenden ILs synthetisiert werden. Des Weiteren wurde eine ionische Flüssigkeit auf Eisen-Basis hergestellt, indem ein Äquivalent des Salzes Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid mit 1.5 Äquivalenten FeCl₃ gemischt wurde ([THTDP][FeCl₄]/ 0.5 FeCl₃) **138** (Tabelle 1, Eintrag 12). Alle ionischen Flüssigkeiten erzielten Ausbeuten von 100 %. Das [THP]-Salz **136** ist bei RT ein Feststoff, der aber bei 85.6 °C flüssig wird. Im Vergleich zu den ionischen Flüssigkeiten, die nur ein Äquivalent Eisen enthalten, sind diese ionischen Flüssigkeiten viskoser und neigen zu Abscheidungen von Feststoffen, die sich mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht befinden. Auffällig ist außerdem, dass sich nicht etwa nur das zusätzliche Metallsalz in der entstehenden ionischen Flüssigkeit, die in Abbildung 66 gezeigt ist, löst, sondern sich die Metallspezies [M₂X₇]⁻ im Gleichgewicht mit der Lösung bildet. Von den Salzen mit [Fe₂Cl₇]-Anion sind [TBP][Fe₂Cl₇] **136** und [THTDP][Fe₂Cl₇] **137** bisher nicht in der Literatur bekannt. Das [BMIM]-Salz **135** ist bekannt, wurde aber bisher nicht umfassend charakterisiert.^[60] Der Nachweis erfolgte auch bei diesen Salzen per IR-, Raman- und massenspektroskopischen Messungen, da sie paramagnetisches Eisen enthalten.

Wird ein zweiwertiges Metallsalz eingesetzt, verläuft die Reaktion wie in den Abbildungen 67 und 68.

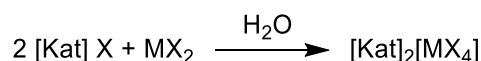


Abbildung 67: Herstellung von metallischen ionischen Flüssigkeiten mit zweiwertigen Salzen; [Kat]: Kation, M: Metallatom, X: Halogenidion.

Nach Abbildung 67 wurden die ionischen Flüssigkeiten Bis-(1-Butyl-3-methylimidazolium)tetrachlorocuprat(II) ([BMIM]₂[CuCl₄]) **139**, Bis-(Tetrabutylphosphonium)-tetrachlorocuprat(II) ([TBP]₂[CuCl₄]) **140** und Bis-(Trihexyltetradecylphosphonium)-tetrachlorocuprat(II) ([THTDP]₂[CuCl₄]) **141** (Tabelle 1, Einträge 13-15) erfolgreich als hellbraune Flüssigkeiten hergestellt. [TBP]₂[CuCl₄] **140** ist eine neu synthetisierte ionische Flüssigkeit. Die beiden ILs **139** und **141** wurden bereits publiziert, aber noch nicht charakterisiert.^[113, 120]

Im Unterschied zu dreiwertigen Salzen, kann das Metallatom des zweiwertigen Kupfers zwei Halogenatome aufnehmen. Daher ergibt sich eine ionische Flüssigkeit, die zwei Kationen besitzt. Um den Metallanteil für diesen Typ ionische Flüssigkeit zu erhöhen, reicht es daher, wenn nur ein Äquivalent des Halogensalzes verwendet wird (Abbildung 68).

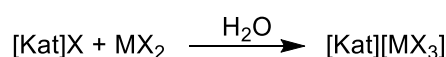
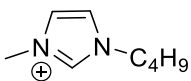
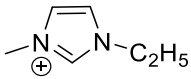
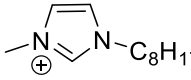
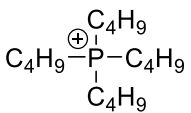
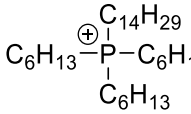
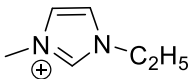
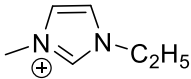
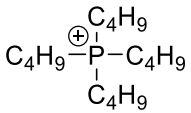
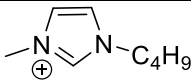
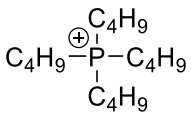
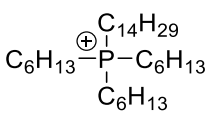
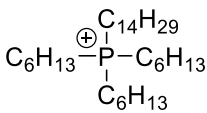
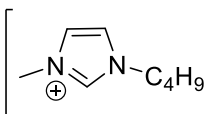
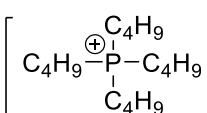
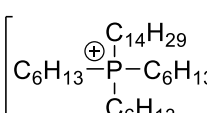
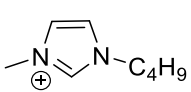


Abbildung 68: Herstellung von metallischen ionischen Flüssigkeiten mit zweiwertigen Salzen bei Verwendung eines Äquivalents Halogensalz; [Kat]: Kation, M: Metallatom, X: Halogenidion.

Auf diese Art wurden die Salze 1-Butyl-3-methylimidazoliumtrichlorocuprat(II) ([BMIM][CuCl₃]) **141**, Tetrabutylphosphoniumtrichlorocuprat(II) ([TBP][CuCl₃]) **142** und Trihexyltetradecylphosphoniumtrichlorocuprat(II) ([THTDP][CuCl₃]) **143** synthetisiert (Tabelle 1, Einträge 16-18). Die Ausbeuten betrugen jeweils 100 %. Die hergestellten ionischen Flüssigkeiten sind grell orange Substanzen. [BMIM][CuCl₃] **141** ist literaturbekannt, wurde bisher jedoch nicht charakterisiert.^[121] Alle Salze wurden im Rahmen dieser Arbeit massenspektroskopisch und per IR- und Raman-Messungen charakterisiert. Auch hier musste auf NMR-Messungen verzichtet werden, da das enthaltene Kupfer zu einer zu starken Verbreiterung der Signale geführt hat, die dazu führte, dass die Spektren nicht auswertbar waren.

Tabelle 1: Hergestellte metallische ionische Flüssigkeiten

Nr.	Strukturformel	Abkürzung	Name
1	 $[\text{FeCl}_4]^-$ 127	[BMIM][FeCl ₄]	1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrachloroferrat(III)
2	 $[\text{FeCl}_4]^-$ 128	[EMIM][FeCl ₄]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrachloroferrat(III)
3	 $[\text{FeCl}_4]^-$ 129	[OMIM][FeCl ₄]	1-Octyl-3-methylimidazolium-tetrachloroferrat(III)
4	 $[\text{FeCl}_4]^-$ 130	[TBP][FeCl ₄]	Tetrabutylphosphonium-tetrachloroferrat(III)
5	 $[\text{FeCl}_4]^-$ 131	[THTDP][FeCl ₄]	Trihexyltetradecylphosphonium-tetrachloroferrat(III)
6	 $[\text{FeBr}_4]^-$ 132	[EMIM][FeBr ₄]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrabromoferrat(III)
7	 $[\text{FeBrCl}_3]^-$ 133	[EMIM][FeBrCl ₃]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-bromotrichloroferrat(III)
8	 $[\text{FeBrCl}_3]^-$ 134	[TBP][FeBrCl ₃]	Tetrabutylphosphonium-bromotrichloroferrat(III)

Nr.	Strukturformel	Abkürzung	Name
9	 135	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]^-$ [BMIM][Fe₂Cl₇]	1-Butyl-3-methylimidazolium-heptachlorodiferrat(III)
10	 136	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]^-$ [TBP][Fe₂Cl₇]	Tetrabutylphosphonium-heptachlorodiferrat(III)
11	 137	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]^-$ [THTDP][Fe₂Cl₇]	Trihexyltetradecylphosphonium-heptachlorodiferrat(III)
12	 138	$[\text{FeCl}_4]^-$ [THTDP][FeCl₄]/ 0.5 FeCl ₃	Trihexyltetradecylphosphonium-tetrachloroferrat(III) + 0.5 eq FeCl ₃
13	 139	$[\text{CuCl}_4]^-$ [BMIM]₂[CuCl₄]	Bis-(1-Butyl-3-methylimidazolium)-tetrachlorocuprat(II)
14	 140	$[\text{CuCl}_4]^-$ [TBP]₂[CuCl₄]	Bis-(Tetrabutylphosphonium)-tetrachlorocuprat(II)
15	 141	$[\text{CuCl}_4]^-$ [THTDP]₂[CuCl₄]	Bis-(Trihexyltetradecylphosphonium)-tetrachlorocuprat (II)
16	 142	$[\text{CuCl}_3]^-$ [BMIM][CuCl₃]	1-Butyl-3-methylimidazolium-trichlorocuprat(II)

Nr.	Strukturformel	Abkürzung	Name
17	$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{P}^+-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} $ 143	$[\text{CuCl}_3]^-$ [TBP][CuCl ₃]	Tetrabutylphosphoniumtrichlorocuprat(II)
18	$ \begin{array}{c} \text{C}_{14}\text{H}_{29} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{P}^+-\text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} $ 144	$[\text{CuCl}_3]^-$ [THTDP][CuCl ₃]	Trihexyltetradecylphosphonium-trichlorocuprat(II)

2.2.2 Synthese protischer ionischen Flüssigkeiten

Protische ionische Flüssigkeiten (PILs) werden durch die Neutralisation einer Brønsted-Base mit einer Brønsted-Säure hergestellt (siehe 1.1.6.3).^[50] Verhältnismäßig leicht kann das mit einem Amin als Brønsted-Base erfolgen. Zur Synthese wird das Amin in wässriger Lösung vorgelegt und bis zum Erreichen des pH-Wertes 7 mit einer wässrigen Brønsted-Säure titriert.^[40] Dabei wird die Reaktion auf 0 °C gekühlt, da die Neutralisierung eine exotherme Reaktion ist. Dadurch werden erhöhte Reaktionstemperaturen, die zum einen zu Nebenreaktionen führen könnten und zum anderen durch unkontrolliertes Sieden ein Sicherheitsrisiko darstellen, verhindert. Nach Entfernen des Wassers liegt eine ionische Flüssigkeit bestehend aus einem protonierten Amin und dem Säureanion vor. Im Unterschied zu anderen ionischen Flüssigkeiten befindet sich das System zwischen protoniertem Amin und neutraler Spezies in einem Gleichgewicht bei dem das protonierte Amin abhängig von der Säurestärke des Anions begünstigt ist. Bei diesem Typ ionische Flüssigkeit ist daher immer ein geringer Anteil Säure und freies Amin vorhanden. Die Herstellung von protischen ionischen Flüssigkeiten durch Neutralisierung einesamins ist schematisch in Abbildung 69 gezeigt.

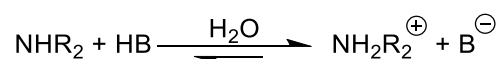
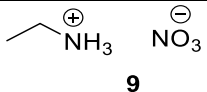
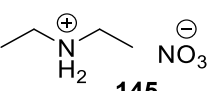
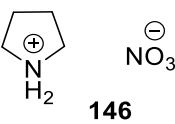
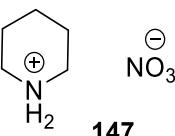
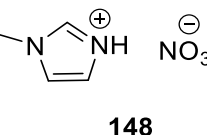
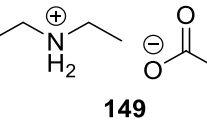
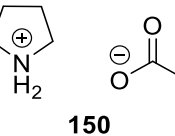


Abbildung 69: Herstellung von protischen ionischen Flüssigkeiten; R: beliebiger Rest, B: deprotonierte Base.

Auf diese Art wurden die ionischen Flüssigkeiten in Tabelle 2 hergestellt. Ethylammoniumnitrat (EAN) **9** (Tabelle 2, Eintrag 1) wurde als klare, farblose Flüssigkeit erhalten, während Diethylammoniumnitrat (DEAN) **145** (Tabelle 2, Eintrag 2) eine gelartige weiße Masse bildete. Die weiteren Nitrate Pyrrolidiniumnitrat (PyrN) **146**, Piperidiniumnitrat (PipN) **147**, und *N*-Methylimidazoliumnitrat (HMIMN) **148**, die aus stickstoffhaltigen Heterocyclen hergestellt worden sind, ergaben klare, gelbliche ionische Flüssigkeiten. Neben den Nitraten wurden außerdem die Acetate Diethylammoniumacetat (DEAA) **149** und Pyrrolidiniumacetat (PyrA) **150** (Tabelle 2, Einträge 7-8) aus Diethylamin und Pyrrolidin mit Essigsäure hergestellt.

Tabelle 2: Hergestellte protische ionische Flüssigkeiten

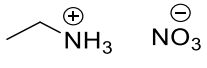
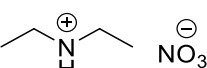
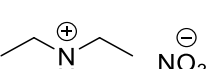
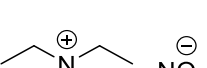
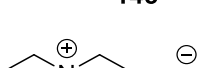
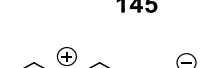
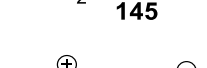
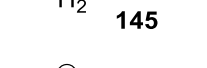
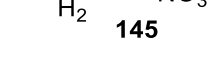
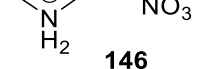
Nr.	Struktur	Abkürzung	Name
1		EAN	Ethylammoniumnitrat
2		DEAN	Diethylammoniumnitrat
3		PyrN	Pyrrolidiniumnitrat
4		PipN	Piperidiniumnitrat
5		HMIMN	N-Methylimidazoliumnitrat
6		DEAA	Diethylammoniumacetat
7		PyrA	Pyrrolidiniumacetat

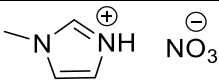
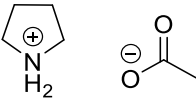
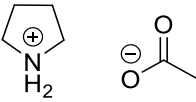
Die hergestellten protischen ionischen Flüssigkeiten sind mit Ausnahme von HMIMN **148** literaturbekannte Verbindungen.^[122-127] Ein Vergleich mit NMR-spektroskopischen Daten konnte nicht erfolgen, da die Verbindungen bisher nicht NMR-spektroskopisch untersucht wurden,

Von den ionischen Flüssigkeiten EAN **9**, DEAN **145**, PyrN **146**, PipN **147**, HMIMN **148** und PyrA **150** (Tabelle 1, Einträge 1-13) wurden außerdem Varianten hergestellt, bei denen die Säure im Überschuss zugegeben wurde. Dadurch ist die ionische Flüssigkeit azider und die Lage des Gleichgewichts zwischen dem freien Amin und der protonierten Form wird beeinflusst. Die DEAN-Varianten werden mit zunehmendem Anteil Säure flüssiger (Tabelle 3, Einträge 2-8). Während das DEAN **145** mit einem äquimolaren Verhältnis von Amin zu Säure ein geliger Feststoff ist, wird es mit zunehmendem Säureanteil flüssiger, bis es bei einem Verhältnis von 1 : 1.4 schließlich eine klare Flüssigkeit ist. Die Herstellung der

ionischen Flüssigkeiten aus Tabelle 3 erfolgte über eine Neutralisationstiteration bei der anschließend der entsprechende Volumenanteil der Säure zugefügt wurde. Nach Entfernen des Wassers wurde die ionische Flüssigkeit mit dem entsprechenden Verhältnis erhalten.

Tabelle 3: Protische ionische Flüssigkeiten mit Säureüberschuss

Nr.	Struktur	Abkürzung	Verhältnis (Amin : Säure)
1	 9	EAN	1 : 1.5
2	 145	DEAN	1 : 1.1
3	 145	DEAN	1 : 1.2
4	 145	DEAN	1 : 1.3
5	 145	DEAN	1 : 1.4
6	 145	DEAN	1 : 1.5
7	 145	DEAN	1 : 1.6
8	 145	DEAN	1 : 2
9	 146	PyrN	1 : 1.5
10	 147	PipN	1 : 1.5

Nr.	Struktur	Abkürzung	Verhältnis (Amin : Säure)
11	 148	HMIMN	1 : 1.5
12	 150	PyrA	1 : 1.5
13	 150	PyrA	1 : 2

2.2.3 Quaternisierungsreaktionen zur Darstellung von Salzen

Die Darstellung von Kationen per Quaternisierungsreaktion ist eine weit verbreitete Methode. Hierbei wird bei einem Molekül an einem seiner Phosphor- oder Stickstoffatome eine Alkylgruppe angefügt. Es handelt sich dabei um eine Substitutionsreaktion. Amine, Imidazole oder andere Stickstoffverbindungen, sowie geeignete Phosphorverbindungen, werden dabei mit einem Halogenalkan in einem Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt.^[1] In Abbildung 70 ist die Reaktion exemplarisch für ein Amin dargestellt.

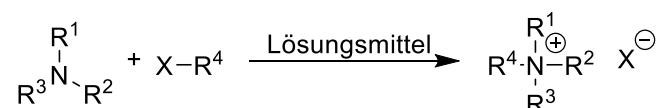


Abbildung 70: Schema der Quaternisierungsreaktion; R¹-R⁴: aromatische oder aliphatische Reste, X: Halogenatom.

Es wurden zwei Ammoniumsalze hergestellt. Zuerst wurde Triethylamin **20** mit 1-Brombutan **21** in Ethanol umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 80 °C gerührt (Abbildung 71).

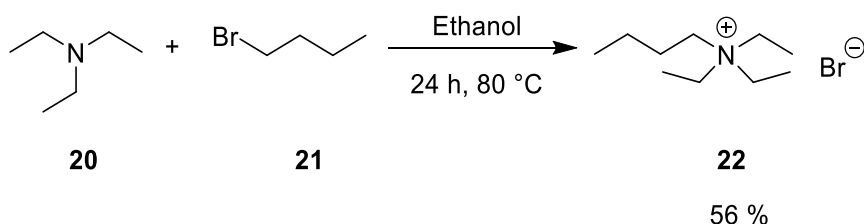


Abbildung 71: Reaktion von Triethylamin **20** mit 1-Brombutan **21**.

In der Reaktion konnte Butyltriethylammoniumbromid ([BuEt₃N]Br) **22** mit einer Ausbeute von 56 % erhalten werden.

Die Herstellung von Butyltriethylammoniumbromid **22** aus 1-Brombutan **21** und Triethylamin **20** wurde von *Zhang et al.* in Ethanol durchgeführt und sie konnten erfolgreich das Produkt synthetisieren.^[128] Im Unterschied zu den Versuchsbedingungen in dieser Arbeit haben *Zhang et al.* eine Reaktionszeit von 48 h gewählt. Die Ausbeuten können nicht verglichen werden, weil *Zhang et al.* keine Angaben darüber gemacht haben, da sie das Salz direkt weiter für die Synthese einer ionischen Flüssigkeit genutzt haben. Im Unterschied zu dieser Arbeit hat *Niu et al.*^[129] die Reaktion in Acetonitril durchgeführt und nach einer Reaktionszeit von 24 h eine Ausbeute von 85 % erhalten.

Eine Möglichkeit, warum die Reaktion in dieser Arbeit niedrigere Ausbeuten ergab, kann in der Wahl des Lösungsmittels bestehen. Wenn primäre Halogenalkane substituiert werden,

handelt es sich immer um einen einschrittigen S_N2 -Mechanismus.^[55] In diesem Reaktionstyp nimmt das Lösungsmittel Einfluss durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen und seine Dielektrizitätskonstante. Protische polare Lösungsmittel wie Ethanol senken durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die Aktivität der Reaktionspartner. Ethanol bildet als protisches Lösungsmittel durch Wasserstoffbrückenbindungen einen Lösungsmittelkäfig um die Reaktanden aus, der diese abschirmt und die Reaktion behindert. In der vorliegenden Reaktion ist außerdem auch Triethylamin **20** vorhanden, das Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann und von Ethanol zusätzlich gehemmt werden kann.

Trotzdem kann eine S_N2 -Reaktion unter den passenden Umständen auch in Ethanol durchführbar sein, da Ethanol ein verhältnismäßig schwaches Nukleophil ist und die abschirmende Ion-Dipol-Wechselwirkung auf Ionen daher nur schwach ausgeprägt ist. Die Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels sagt aus, wie gut es in der Lage ist, geladene Teilchen in Lösung zu stabilisieren.^[55] Ein polares Lösungsmittel stabilisiert Ionen und führt zu einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Da die meisten in Substitutionen genutzten Substanzen aber in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich sind, wird häufig als Kompromiss ein aprotisches polares Lösungsmittel wie MeCN benutzt. Protische Lösungsmittel wie Ethanol können die Reaktion dagegen unterstützen, wenn zwei elektronisch neutrale Spezies wie 1-Brombutan **21** und Triethylamin **20** genutzt werden. Die Lösungsmittelleffekte sprechen dafür, dass Ethanol theoretisch in dieser Reaktion durch den Einsatz von ungeladenen Molekülen als Startmaterialien besser geeignet sein könnte als MeCN. Zumal Ethanol ein weniger umweltschädliches und gesundheitsschädliches Lösungsmittel ist als MeCN, weshalb dieses in der vorliegenden Reaktion verwendet wurde. MeCN könnte dafür das Produkt durch seine höhere Dielektrizitätskonstante besser lösen als Ethanol, was die Reaktion verbessern könnte.^[55] Bedeutender als die Wahl des Lösungsmittels scheint die Reaktionsdauer zu sein. Da Triethylamin **20** eine schwache Base ist (pK_b -Wert: 3.25 bei 25 °C),^[130] hätte eine längere Reaktionszeit, wie bei *Niu et al.* beschreiben, möglicherweise die Reaktion begünstigt.

Neben $[BuEt_3N][Br]$ **22** wurde auf die gleiche Art auch Propyltriethylammoniumbromid $[ProEt_3N][Br]$ **152** aus Triethylamin **20** und 1-Brompropan **151** mit einer Ausbeute von 26 % hergestellt (Abbildung 72).

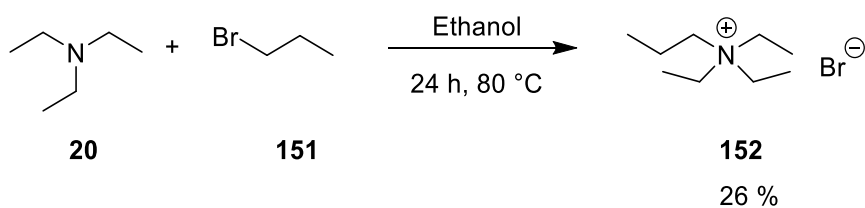


Abbildung 72: Reaktion von Triethylamin **20** mit 1-Brompropan **151**.

Die Verbindung **152** ist bisher nicht literaturbekannt und wurde in dieser Arbeit per NMR-, IR- und massenspektroskopischen Messungen charakterisiert.

Wie *Niu et al.*^[129] zeigten, hätten die Reaktionen durch Verwendung von MeCN als Lösungsmittel und längeren Reaktionszeiten optimiert werden können, aber da es sich bei den Salzen um Zwischenstufen zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten handelt und sie in ausreichender Menge hergestellt worden sind, wurde auf diese Versuche zu einer weiteren Optimierung verzichtet.

2.2.4 Synthese ionischer Flüssigkeiten durch Anionenmetathese

Bei ionischen Flüssigkeiten lassen sich durch Austausch der Anionen unterschiedliche Eigenschaften generieren. Aus den oben hergestellten Bromidsalzen und anderen Halogensalzen lässt sich eine Reihe von anderen ionischen Flüssigkeiten durch Anionenmetathese herstellen. Zur Herstellung von Butyltriethylammoniumbis(trifluormethan)sulfonimid $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** (Abbildung 73 und Tabelle 4, Eintrag 1) wurden $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{Br}]$ **22** mit Lithiumbis(trifluormethan)sulfonimid **153** in Wasser 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurden die entstandenen Phasen voneinander getrennt und die ionische Flüssigkeit mehrfach mit Wasser gewaschen, um das entstandene Lithiumbromid zu entfernen. Nach mehrtägigem Trocknen im Hochvakuum konnte $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** als gelbliche Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 93 % erhalten werden.

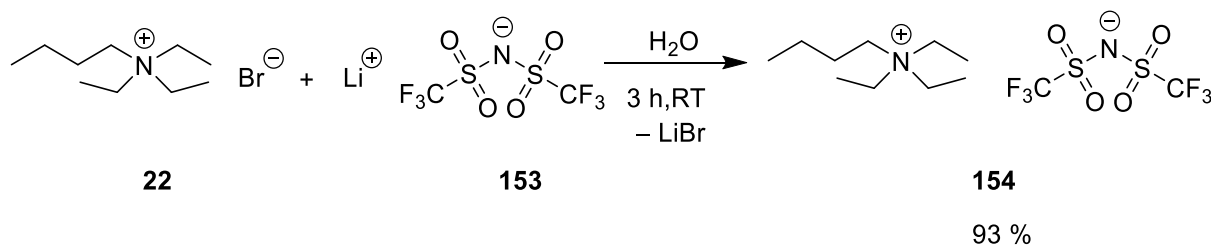


Abbildung 73: Synthese von $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154**.

Die Reaktion wurde nach dem Vorbild von Xiao *et al.*^[131] durchgeführt, die unter den gleichen Bedingungen $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** hergestellt und eine Ausbeute von 89 % erhalten haben. Bei der Aufarbeitung der Reaktion wurde sich an den Techniken orientiert, die bei der Herstellung von 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumbis(trifluormethan)sulfonimid ($[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$) **160** von Harper *et al.* angewendet werden.^[132]

Auf die gleiche Art wurden Propyltriethylammoniumbis(trifluormethan)sulfonimid ($[\text{ProEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$) **159** (90 %), 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethan)sulfonimid ($[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$) **160** (57 %) und Trihexyltetradecylphosphoniumbis(trifluormethan)sulfonimid ($[\text{THTDP}][\text{NTf}_2]$) **161** (53 %) (Tabelle 4, Einträge 2-4) als ionische Flüssigkeiten hergestellt. Dabei wurden für das $[\text{BMIM}]$ - **160** und $[\text{THTDP}]$ -Salz **161** die korrespondierenden Chloride verwendet. $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ **160**^[132] und $[\text{THTDP}][\text{NTf}_2]$ **161**^[133] sind literaturbekannte Salze, während $[\text{ProEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **159** neu hergestellt wurde. Die beiden literaturbekannten Salze wurden in deutlich niedrigeren Ausbeuten erhalten als von Harper *et al.*^[132] und Licence *et al.*^[133], die eine Ausbeute von 90 % angaben. In dieser Arbeit ist es vermutlich zu Verlusten bei der Aufreinigung gekommen, da die Phasentrennung nicht eindeutig war. Insbesondere das langkettige Kation $[\text{THTDP}]^+$ ist als Tensid bei der Aufreinigung problematisch, was eine saubere Phasentrennung zusätzlich erschwerte.

Durch Anionenmetathese wurden auch Salze mit anderen Anionen hergestellt. Durch die Umsetzung von [BuEt₃N][Br] **22** mit Natriumtetrafluoroborat und Wasser als Lösungsmittel wurde Butyltriethylammoniumtetrafluoroborat **155** ([BuEt₃N][BF₄]) hergestellt (Tabelle 4, Eintrag 5 und Abbildung 74).

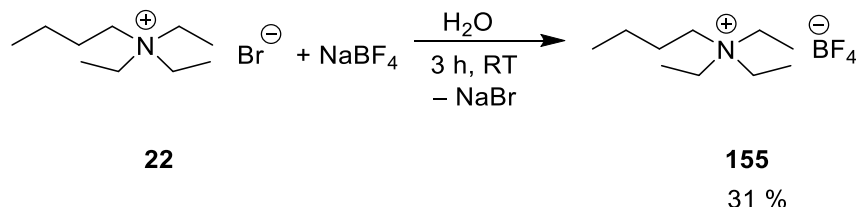


Abbildung 74: Herstellung eines Tetrafluoroborats.

[BuEt₃N][BF₄] **155** wurde mit einer Ausbeute von 31 % hergestellt. Vermutlich war Wasser nicht das am besten geeignete Lösungsmittel für die Reaktion, aber es wurde gewählt, da es eine grünere Alternative zu Aceton ist, das *Xiao et al.* verwendet hat, um das Salz mit einer Ausbeute von 51 % herzustellen.^[132] Da das Salz aber ein Feststoff ist und nicht als ionische Flüssigkeit eingesetzt werden konnte, wurde auf eine Wiederholung des Versuches verzichtet.

Ein weiteres Salz wurde aus [BuEt₃N][Br] **22** und Natriumhexafluorophosphat in Wasser hergestellt (Tabelle 4, Eintrag 6 und Abbildung 75).

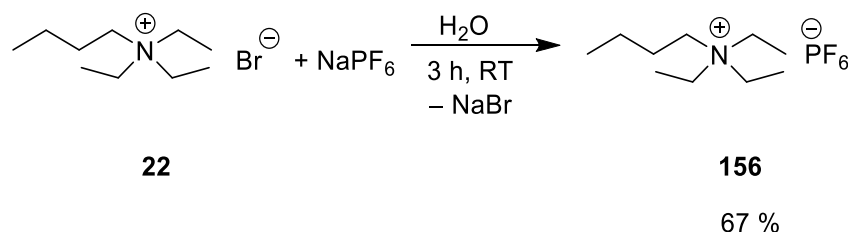


Abbildung 75: Herstellung eines Hexafluorophosphates.

Die Ausbeute der Reaktion betrug 67 %. *Xiao et al.* haben das Salz mit einer Ausbeute von 94 % hergestellt.^[132] Die Reaktion von *Xiao et al.* unterscheidet sich dadurch, dass als Reagenz Kaliumhexafluorophosphat benutzt wurde. Da nur eine geringe Menge der ionischen Flüssigkeit benötigt wurde, wurde die Reaktion nicht weiter optimiert.

Die Synthese von Butyltriethylammoniumhydrogensulfat ([BuEt₃N][HSO₄]) **157** erfolgte aus [BuEt₃N][Br] **22** und Natriumhydrogensulfat in Aceton (Tabelle 4, Eintrag 7 und Abbildung 76).

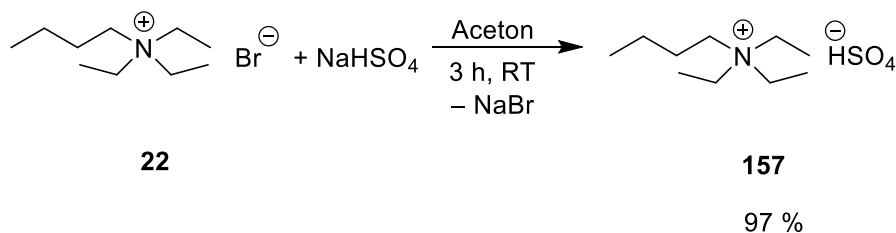


Abbildung 76: Herstellung eines Hydrosulfats.

Als letztes Salz wurde per Anionenmetathese 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumacetat **158** ([BMIM][OAc]) aus 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid **2** ([BMIM][Cl]) und Natriumacetat in Ethanol als Lösungsmittel hergestellt (Tabelle 4, Eintrag 8 und Abbildung 77).

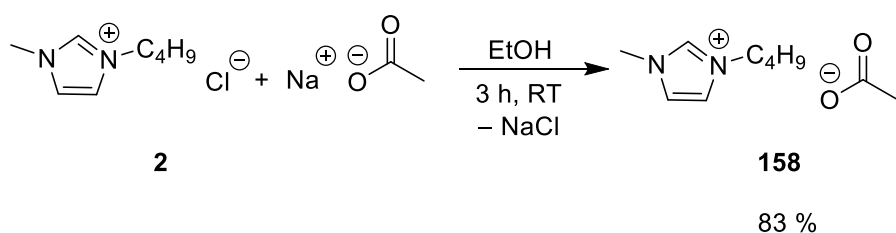
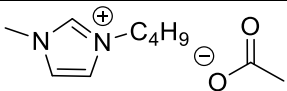


Abbildung 77: Herstellung eines Acetats.

Die in Abbildung 77 gezeigte Reaktion wurde in dieser Form noch nicht durchgeführt. Die Ausbeute ist verhältnismäßig hoch. In Ethanol ist NaCl nicht löslich. Somit wird eines der Reaktionsprodukte aus dem Gleichgewicht entfernt und das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben. Gewöhnlich wird [BMIM][OAc] **158** aus Kaliumacetat oder Essigsäure hergestellt.^[121,134] Die Ausbeuten sind hierbei mit 95 % etwas besser als die hier erzielte Ausbeute von 83 %, was aber auch auf die Aufarbeitung zurück zu führen ist. Alle hergestellten Salze wurden in dieser Arbeit umfassend analysiert und charakterisiert.

Tabelle 4: Durch Anionenmetathese hergestellte ionische Flüssigkeiten.

Nr.	Struktur	Abkürzung	Name	Ausbeute
1	154	[BuEt ₃ N][NTf ₂]	Butyltriethylammonium- bis(trifluormethan)- sulfonimid	93 %
2	159	[ProEt ₃ N][NTf ₂]	Propyltriethyl- ammonium- bis(trifluormethan)- sulfonimid	90 %
3	160	[BMIM][NTf ₂]	1-Butyl-3-methyl- imidazolium- bis(trifluormethan)- sulfonimid	57 %
4	161	[THTDP][NTf ₂]	Trihexyltetradecyl- phosphonium- bis(trifluormethan)- sulfonimid	53 %
5	155	[BuEt ₃ N][BF ₄]	Butyltriethyl ammonium- tetrafluoroborat	31 %
6	156	[BuEt ₃ N][PF ₆]	Butyltriethyl ammonium- hexafluorophosphat	67 %
7	157	[BuEt ₃ N][HSO ₄]	Butyltriethyl ammonium- hydrogensulfat	97 %

Nr.	Struktur	Abkürzung	Name	Ausbeute
8	 158	[BMIM][OAc]	1-Butyl-3-methyl- imidazoliumacetat	83 %

2.2.5 Darstellung und Anionenmetathese chiraler und racemischer Salze für die chirale Erkennung

In den Bachelorarbeiten von *F. Pippert*^[135] und *F. Liu*^[136] wurden chirale Salze zur chiralen Erkennung verwendet. Die Herstellung der Sulfate **164** und **166** erfolgte nach modifizierten Vorschriften von *Groote et al.*^[137] und *A. Winkel*^[35,104] Natrium-(*R*)-(1-Phenylethylamino)methansulfonat **164** und Natrium-(±)-(1-Phenylethylamino)methansulfonat **166** wurden aus (*R*)-1-Phenylethylamin (*R*)-**162**, bzw. (±)-1-Phenylethylamin (±)-**162** und Natriumhydroxymethansulfonat **163** in Wasser hergestellt (Abbildung 78 und 79). Die Reaktionen wurden bei 95 °C für 15 h gerührt. Die Produkte wurden mit 91 % ((*R*)-**164**) und 84 % ((±)-**164**) Ausbeute erhalten.

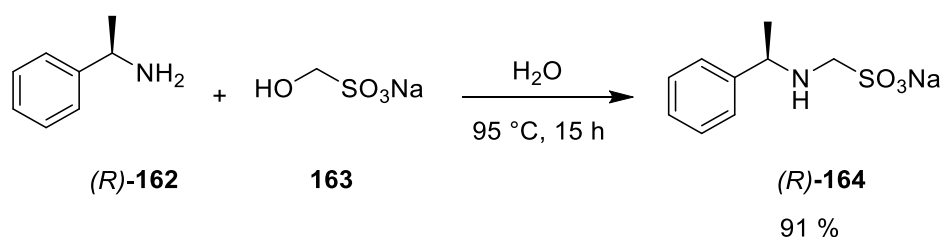


Abbildung 78: Schema der Synthese von Natrium-(*R*)-(1-Phenylethylamino)methansulfonat (*R*)-**164**.

In der Arbeit von *Winkel*^[104] wurde (*R*)-**164** mit einer Ausbeute von 95 % hergestellt. Die hier erzielten Ausbeuten liegen also in einem vergleichbaren Bereich.

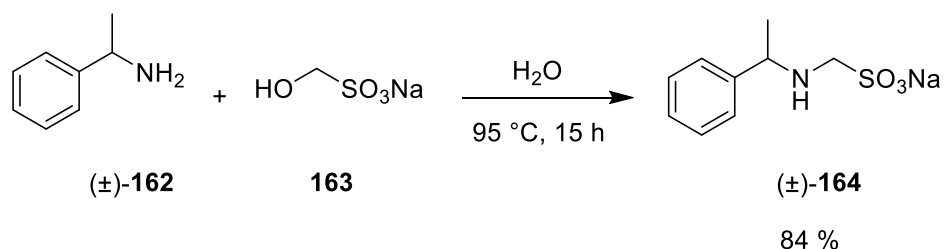
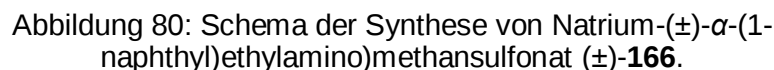


Abbildung 79: Schema der Synthese von Natrium-(±)-(1-Phenylethylamino)methansulfonat (±)-**164**.

Mit der gleichen Methode wurde (±)- α -(1-Naphthyl)ethylamin **165** mit Natriumhydroxymethansulfonat **163** umgesetzt (Abbildung 80). Natrium-(±)- α -(1-naphthyl)ethylamino)methansulfonat **166** wurde mit einer Ausbeute von 90 % erhalten.



The reaction shows (R)-164 reacting with compound 167 in CH₂Cl₂/Wasser at RT for 1 h to yield (R)-168 in 32% yield.
(R)-164 + **167** → **(R)-168** (32 %)

Mit anderen Salzen, bei denen das Kation die chirale Spezies ist, wurden Anionenmetathesen nach Vorschriften von A. Winkel^[104] durchgeführt. Das Chininderivat **169** wurde mit NaPF₆, NaBF₄ oder LiNTf₂ zu den Salzen **170-172** umgesetzt (Abbildung 83). Die Ausbeuten variierten dabei von 35 % (**170**) zu 58 % (**171**) bis 74 % (**172**).



-68-

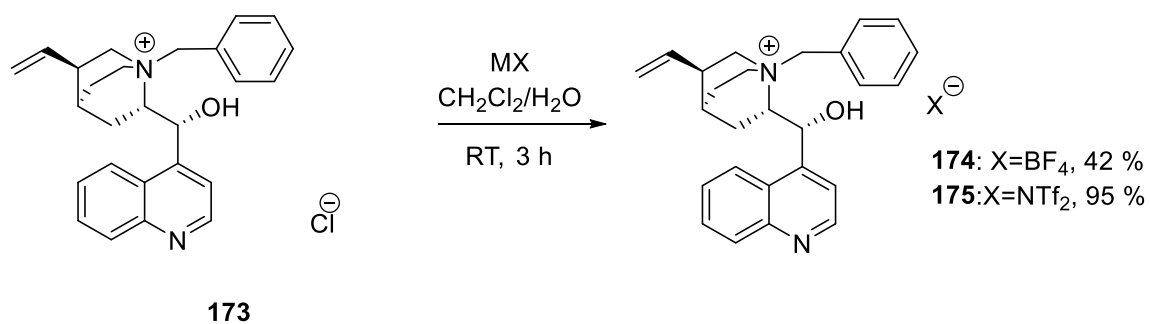


Abbildung 83: Ionenmetathese ausgehend von **173**.

Die Salze **174** und **175** konnten erfolgreich hergestellt werden. Die Ausbeute des BF_4 -Salzes **174** betrug 42 %, während das NTf_2 -Salz **175** 95 % Ausbeute ergab. Im Vergleich mit *Winkels* Arbeit zeigt sich, ^[104] dass ähnliche Ausbeuten erzielt wurden.

2.2.6 Ionische Flüssigkeiten für die Messung von Brechungsindices

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Wagner* der *Universität Paderborn* wurden ionische Flüssigkeiten mit ungewöhnlich hohen Brechungsindices hergestellt. Diese sollen in zukünftigen Projekten als Kontrastmittel bei der Vermessung mesoporöser Materialien dienen. Bei der Synthese wurde sich an den Arbeiten von *Seddon et al.*^[138] und *Ohno et al.*^[139] orientiert, in denen ionische Flüssigkeiten entwickelt wurden, deren Brechungsindices über 1.6 liegen. Zunächst wurde sich an den ionischen Flüssigkeiten von *Seddon et al.* orientiert. Hierbei wurden große Halogenidgruppen als Anion verwendet. Zunächst wurde 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromodiiodid **177** ([EMIM][BrI₂]) aus 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid [EMIM][Br] **176** und elementarem Iod hergestellt (Abbildung 84). Dazu wurden die Edukte unter Schutzgas und unter Lichtausschluss für 16 h bei RT gerührt, um Nebenreaktionen wie radikalische Halogenierungen zu verhindern. Anschließend wurde die ionische Flüssigkeit mehrere Tage im Hochvakuum getrocknet. Sie ist eine tiefviolette, undurchsichtige Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 100 %.

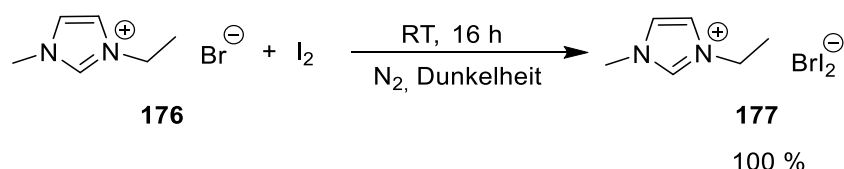


Abbildung 84: Synthese von [EMIM][BrI₂] **177**.

Nach dem gleichen Prinzip wurde die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumpentaiodid **179** ([EMIM][I₅]) synthetisiert. In diesem Fall wurde jedoch das elementare Iod mit 2 Äquivalenten zugegeben, um das gewünschte Anion zu erhalten (Abbildung 85). Auch diese Reaktion konnte erfolgreich durchgeführt werden und ergab eine Ausbeute von 100 %. Beide Salze konnten per NMR-, IR- und massenspektroskopische Messungen charakterisiert werden.

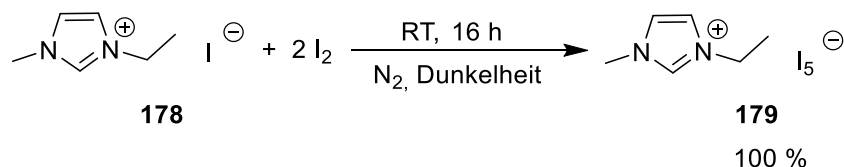


Abbildung 85: Synthese von [EMIM][I₅] **179**.

Des Weiteren wurde versucht eine ionische Flüssigkeit herzustellen, die einen hohen Brechungsindex aufweist. In den Arbeiten von *Ohno et al.*^[139] wurden ionische Flüssigkeiten auf der Basis von Triphenylphosphin **180** mit langen Alkylgruppen hergestellt. Im Molekül vorhandene Halogenide scheinen den Brechungsindex zu erhöhen. Ebenso hat die Größe des Moleküls einen Einfluss. Um diese Effekte maximal auszunutzen, wurde versucht eine

langkettige polyfluorierte Struktureinheit anzufügen. Die lösungsmittelfreie Reaktion von 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyljodid **181** mit Triphenylphosphin **180** bei 95 °C für 24 h war nicht erfolgreich (Abbildung 86).

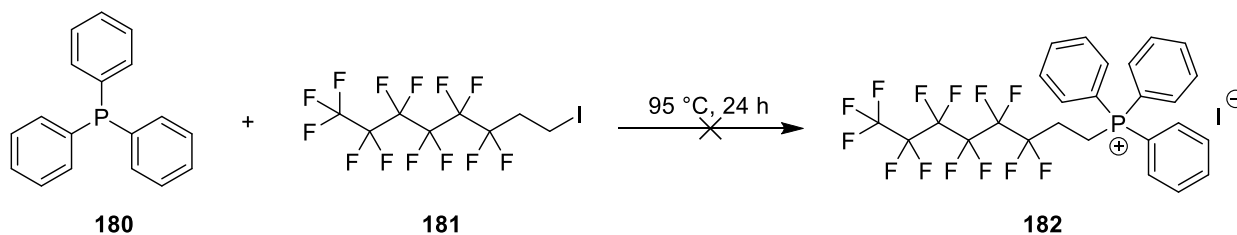


Abbildung 86: Geplante Synthese eines polyfluorierten Salzes **182**.

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Substitutionsreaktion eines Halogenalkans mit einem Phosphin. Iod ist unter den Halogeniden die beste Abgangsgruppe,^[55] aber das Phosphin ist durch drei sterisch anspruchsvolle Phenylgruppen stark gehindert. Der geplante Anionenaustausch zum Saccharid **183** konnte wegen dem fehlenden Produkt **182** nicht durchgeführt werden (Abbildung 87).

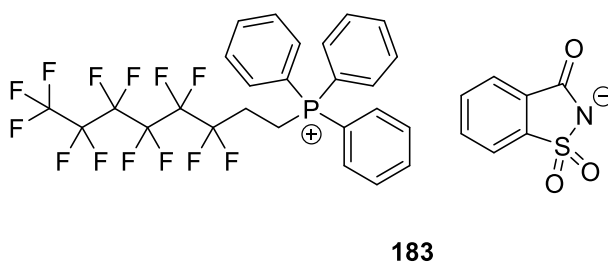


Abbildung 87: Geplantes Saccharid-Salz **183**.

2.3 Ionische Flüssigkeiten als Katalysatoren

2.3.1 Metallische ionische Flüssigkeiten als Katalysatoren

Es ist bekannt, dass Eisensalze C-H-aktivierte oxidative Homo- und Kreuzkupplungsreaktionen katalysieren können (siehe 1.3.2.1). Des Weiteren wurde die metallische ionische Flüssigkeit [BMIM][FeCl₄] **127** in Arbeiten des Arbeitskreises Wilhelm bereits von D. Konieczna^[140] im Rahmen der Photoreduktion von Kohlenstoffdioxid benutzt.

In dieser Arbeit sollen ionische Flüssigkeiten als Katalysatoren in oxidativen Kupplungsreaktionen mit C-H-Aktivierung untersucht werden.

2.3.1.1 Die Tandemreaktion von Benzaldehyd mit Anilin und Phenylacetylen mit metallischen ionischen Flüssigkeiten^[141]

Im Projektstudium und der Masterarbeit^[142] aus dem Jahr 2012 wurden metallische ionische Flüssigkeiten zur Synthese von BINOL **114** aus 2-Naphthol **113** verwendet (Abbildung 88). Die Reaktion konnte mit 0.5 eq [BMIM][FeCl₄] durchgeführt werden und ergab eine Ausbeute von 23 %. Wurde [BMIM]₂[CuCl₄] benutzt, konnte kein Produkt isoliert werden.

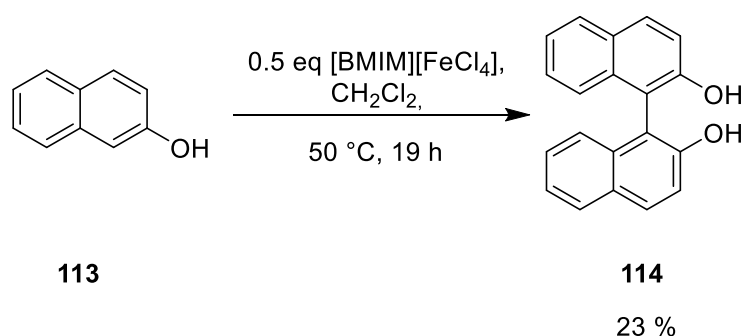


Abbildung 88: Synthese von BINOL **114** mit metallischen ionischen Flüssigkeiten.^[142]

Die Untersuchung von metallischen ionischen Flüssigkeiten sollte nun anhand der Reaktion von Benzaldehyd **4**, Anilin **120** und Phenylacetylen **104** zu 2,4-Diphenylchinolin **184** erfolgen. Die Reaktion ist von besonderem wissenschaftlichem Interesse, da es eine Tandem-Reaktion ist. Dieser Reaktionstyp vereint mehrere aufeinander folgende Reaktionen und erspart dabei eine Aufarbeitung des Zwischenproduktes und schont damit Ressourcen und Zeit. *Tu et al.*^[143] haben diese C-H-Aktivierung mit anschließender oxidativen Kupplungsreaktion mit Eisen(III)chlorid als Katalysator mit einer Ausbeute von 70 % durchgeführt (Abbildung 89 und Tabelle 5, Eintrag 1).

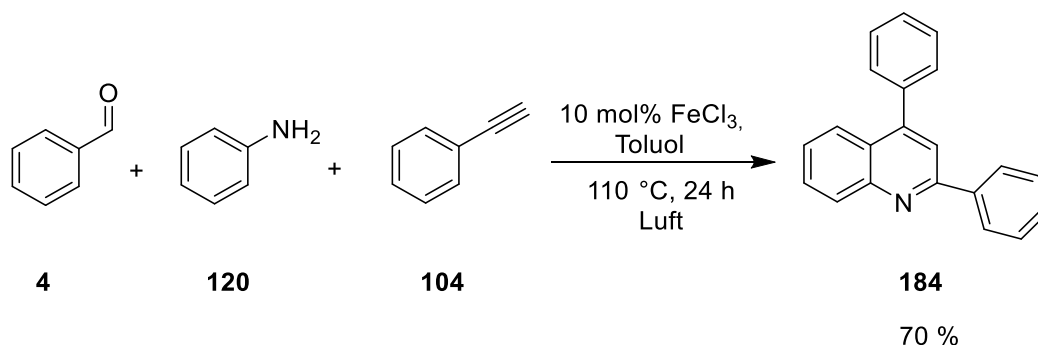


Abbildung 89: Reaktion von Benzaldehyd **4**, Anilin **120** und Phenylacetylen **104** zu 2,4-Diphenylchinolin **184**.

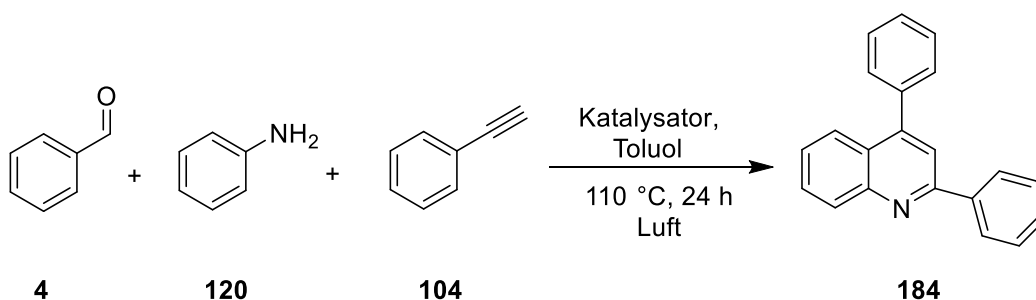
Inspiriert durch diese Arbeit wurde diese Reaktion als Modellreaktion für Studien mit ionischen Flüssigkeiten ausgewählt. Zu Reproduktionszwecken wurden zunächst keine ionischen Flüssigkeiten als Katalysator genutzt. Die Reaktion wurde in Toluol durchgeführt bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C und einer Reaktionszeit von 24 h. Im Unterschied zu *Tu et al.* wurde für die Reaktion nicht FeCl₃ als Katalysator benutzt, sondern 10 mol% des Hexahydrates (FeCl₃ · 6 H₂O). Dieser Schritt ist sinnvoll, da ionische Flüssigkeiten gewöhnlich immer einen signifikanten Wassergehalt haben^[1] und somit bereits in diesem Schritt Hinweise erhalten werden konnten, ob die Reaktion empfindlich auf Wasser reagiert. Bei dieser Reaktion wurde eine Ausbeute von 53 % erreicht (Tabelle 5, Eintrag 2). Diese Ausbeute ist niedriger als die von *Tu et al.* Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass der Wassergehalt eine Relevanz hat. Wasser kann in einem Reaktionsgemisch verschiedene Effekte haben. Es kann Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden oder als Ligand fungieren und somit Bindungsstellen des Katalysators belegen. Zudem kann es die Löslichkeit von Substanzen beeinflussen. Da allerdings im Schritt der Iminbildung der Tandemreaktion ebenfalls ein Äquivalent Wasser frei wird und durch das Kristallwasser des Eisen(III)chlorid Hexahydrates nur 0.6 Äquivalente Wasser zusätzlich in das System eingebracht werden, ist der hemmende Einfluss des Wassers in der Reaktion ungewöhnlich. Auf den Mechanismus der Reaktion einschließlich der Iminbildung wird später in diesem Kapitel ausführlich eingegangen.

Im nächsten Schritt wurde der Katalysator mit einer ionischen Flüssigkeit ersetzt. Zunächst wurden ionische Flüssigkeiten verwendet, die im Verhältnis 1 : 1 (Kation : Eisenspezies) hergestellt wurden (vgl. 2.2.1). Dabei wurden [BMIM][FeCl₄] **127**, [TBP][FeCl₄] **130** und [THTDP][FeCl₄] **131** mit 10 mol% eingesetzt (Tabelle 5, Einträge 3-5). Da keine dieser ionischen Flüssigkeiten die Reaktion unterstützte, wurden ionische Flüssigkeiten mit höherem Eisenanteil (1 : 2 = Kation zu Eisenspezies) gewählt. Die Reaktion ergab mit [BMIM][Fe₂Cl₇] **135** eine Ausbeute von 44 % (Tabelle 5, Eintrag 6). Wurden [TBP][Fe₂Cl₇]

136 oder [THTDP][Fe₂Cl₇] **137** als Katalysatoren benutzt, ergaben sich Ausbeuten von 62 % und 54 % (Tabelle 5, Einträge 7-8).

Neben den Eisenchloridsalzen wurden auch die ionischen Flüssigkeiten [EMIM][FeBrCl₃] **133** und [EMIM][FeBr₄] **132** verwendet. Beide Salze konnten die Reaktion nicht katalysieren, wenn sie mit einem Anteil von 10 mol% zugegeben wurden (Tabelle 5, Einträge 9-10). Diese ionischen Flüssigkeiten wurden auch mit einem Äquivalent eingesetzt. Mit [EMIM][FeBrCl₃] **133** lief die Reaktion auch unter diesen Bedingungen nicht ab, während die Reaktion mit [EMIM][FeBr₄] **132** eine Ausbeute von 10 % ergab (Tabelle 5, Einträge 11-12).

Tabelle 5: Ergebnisse der Reaktion von Benzaldehyd **4**, Anilin **120** und Phenylacetylen **104** mit verschiedenen Eisensalzen.



Nr. ^a	Katalysator	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausbeute ^b
1 ^c	FeCl ₃	Toluol	110	24	70 %
2	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	Toluol	110	24	53 %
3	[BMIM][FeCl ₄] 127	Toluol	110	24	-
4	[TBP][FeCl ₄] 130	Toluol	110	24	-
5	[THTDP][FeCl ₄] 131	Toluol	110	24	-
6	[BMIM][Fe ₂ Cl ₇] 135	Toluol	110	24	44 %
7	[TBP][Fe ₂ Cl ₇] 136	Toluol	110	24	62 %
8	[THTDP][Fe ₂ Cl ₇] 137	Toluol	110	24	54 %
9	[EMIM][FeBrCl ₃] 133	Toluol	110	24	-
10	[EMIM][FeBr ₄] 132	Toluol	110	24	-
11 ^d	[EMIM][FeBrCl ₃] 133	Toluol	110	24	-
12 ^d	[EMIM][FeBr ₄] 132	Toluol	110	24	10 %

a: Reaktionsbedingungen: 1 eq Benzaldehyd **4**, 1.05 eq Anilin **120**, 1.5 eq Phenylacetylen **104**, 10 mol% Katalysator, 1 mL Toluol, 110 °C, 24 h, b: Isolierte Ausbeuten, c: Ergebnis von *Tu et al.*^[143], d: 1 eq IL.

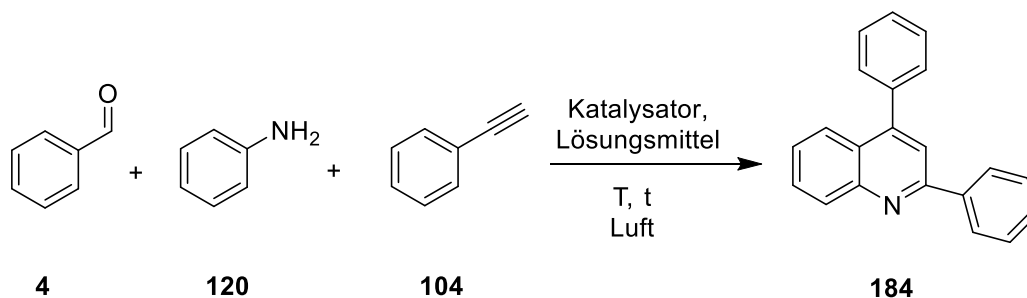
Die Ergebnisse aus Tabelle 5 legen nahe, dass die Reaktion nur mit einem Überschuss an Eisensalz ablaufen kann. Es ist zu vermuten, dass die Anionen und Kationen eine so starke

Ionenbindung eingehen, dass bei der Lewis-Säure keine Koordinationsstellen für die Reaktanden frei sind. Erst wenn die Lewis-Säure überschüssig vorliegt, können Bindungen zu weiteren Verbindungen aufgebaut werden. Die Ausbeuten der Reaktionen mit ionischen Flüssigkeiten mit $[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ -Anion liegen in einem vergleichbaren Bereich zu der Ausbeute, die sich durch den Einsatz von Eisen(III)chlorid-Hexahydrat ergeben hat.

Die Reaktion mit $[\text{TBP}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ **130** hat zwar die höchsten Ausbeuten ergeben, aber die Substanz ist bei RT fest und weist einen verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt auf. Daher ist das Mischverhalten mit den Lösungsmitteln und den Reaktanden dieser IL weniger gut und die Aufarbeitung der Reaktion schwieriger. Aus diesem Grund wurden in den nachfolgenden Experimenten nur $[\text{BMIM}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ **135** und $[\text{THTDP}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ **137** benutzt.

Als nächstes wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Die Ausbeute wurde auf 40 % reduziert, wenn die Reaktionszeit auf 18 h reduziert wurde und $[\text{BMIM}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ **135** benutzt wurde (Tabelle 6, Eintrag 1). Da ionische Flüssigkeiten auch als Lösungsmittel Anwendung finden, wurde eine Reaktion mit $[\text{BMIM}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ **135** ohne zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt. Da nun für die Höhe der Reaktionstemperatur keine Limitierung durch den Siedepunkt von Toluol vorlag, konnte die Reaktionstemperatur auf 130 °C erhöht werden. Diese Reaktion ergab eine Ausbeute von 16 % (Tabelle 6, Eintrag 2). Die gleiche Reaktion unter lösungsmittelfreien Bedingungen wurde auch mit $[\text{THTDP}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ **137** bei 130 °C für 24 h durchgeführt. Hierbei betrug die Ausbeute 38 % (Tabelle 6, Eintrag 3). Bei 110 °C betrug die Ausbeute dagegen nur 30 % (Tabelle 6, Eintrag 4). Des Weiteren wurde das Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan benutzt. Die Reaktionstemperatur wurde durch den Siedepunkt des Lösungsmittels limitiert und betrug 85 °C. Die Ausbeute betrug hierbei 50 % (Tabelle 6, Eintrag 5). Somit wurde die beste Ausbeute in Toluol erzielt. Wenn die Reaktion mit $[\text{THTDP}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ **137** in einem Mikrowellenofen durchgeführt wurde, betrug die Ausbeute 41 % bei 110 °C, 150 W und 10 min (Tabelle 6, Eintrag 6).

Tabelle 6: Variation der Versuchsbedingungen in der Reaktion von Benzaldehyd **4**, Anilin **120** und Phenylacetylen **104**.



Nr. ^a	Katalysator	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausbeute ^b
1	[BMIM][Fe ₂ Cl ₇] 135	Toluol	110	18	40 %
2	[BMIM][Fe ₂ Cl ₇] 135	-	130	24	16 %
3	[THTDP][Fe ₂ Cl ₇] 137	-	130	24	38 %
4	[THTDP][Fe ₂ Cl ₇] 137	-	110	24	30 %
5	[THTDP][Fe ₂ Cl ₇] 137	1,2-Dichlorethan	85	24	50 %
6 ^c	[THTDP][Fe ₂ Cl ₇] 137	-	110	10 min	41 %

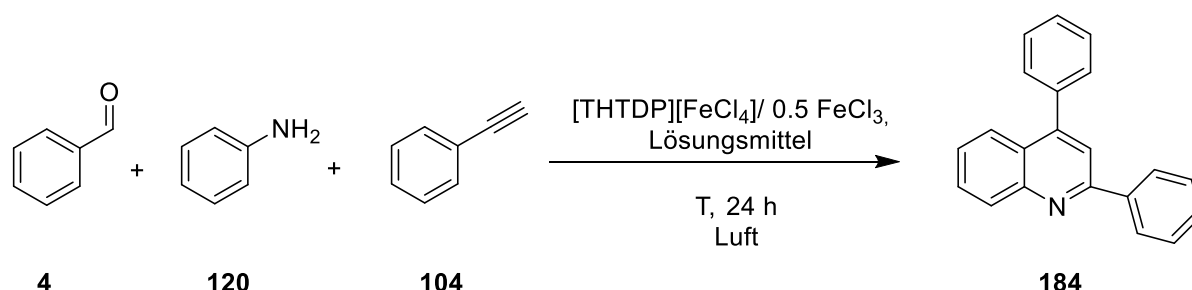
a: Reaktionsbedingungen: 1 eq Benzaldehyd **4**, 1.05 eq Anilin **120**, 1.5 eq Phenylacetylen **104**, 10 mol% Katalysator, b: Isolierte Ausbeuten, c: Reaktion im Mikrowellenofen bei 150 W, 110 °C, 10 min.

Die Veränderung des Lösungsmittels hat keine signifikante Besserung der Ausbeute ergeben. Es ist auffällig, dass sich durch die Temperaturerhöhung beim Versuch mit [BMIM][Fe₂Cl₇] **135** die Ausbeute mehr als halbiert (Tabelle 6, Eintrag 2). BMIM-Salze sind instabile Reaktionsmedien, die unter den passenden Umständen Carbene bilden können (siehe 1.1.3). Da eine Vielzahl an nicht identifizierbaren Nebenprodukten bei der Aufarbeitung des Versuches auftraten, ist davon auszugehen, dass sich die Reaktanden und die ionische Flüssigkeit bei den hohen Temperaturen zersetzt haben. Die restlichen Ausbeuten der Versuche waren alle in einem ähnlichen Bereich.

Da offenbar das Verhältnis von Anion zu Kation für die Reaktion von Bedeutung ist, wurde die Reaktion neben den ILs mit den Anionen [FeCl₄] und [Fe₂Cl₇] auch mit einer ionischen Flüssigkeit ausprobiert, die im Verhältnis 1:1.5 ([THTDP][Cl] : FeCl₃) hergestellt wurde (siehe 2.2.1). Im Folgenden wird diese IL als [THTDP][FeCl₄]/ 0.5 FeCl₃ **138** bezeichnet. Wird diese IL in Toluol bei 110 °C und 24 h verwendet, beträgt die Ausbeute 48 % und ist somit nur geringfügig niedriger als bei der Verwendung von [THTDP][Fe₂Cl₇] **137** (Tabelle 7, Eintrag 1). In 1,2-Dichlormethan bei 85 °C beträgt die Ausbeute 38 % (Tabelle 7, Eintrag 2). Unter lösungsmittelfreien Bedingungen wird bei 110 °C eine Ausbeute von 36 % und bei 130 °C eine Ausbeute von 43 % erhalten (Tabelle 7, Einträge 3-4). Die lösungsmittelfreie Reaktion

mit [THTDP][FeCl₄]/ 0.5 FeCl₃ **138** wurde auch in einem Mikrowellenofen durchgeführt. Bei Reaktionsbedingungen von 110 °C, 150 W und 10 min betrug die Ausbeute 10 % (Tabelle 7, Eintrag 5) und bei 20 min Reaktionszeit lag sie bei 43 % (Tabelle 7, Eintrag 6).

Tabelle 7: Versuche mit [THTDP][FeCl₄]/ 0.5 FeCl₃ **138**



Nr. ^a	Katalysator	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausbeute ^b
1	[THTDP][FeCl ₄]/ 0.5 FeCl ₃ 138	Toluol	110	24	48 %
2	[THTDP][FeCl ₄]/ 0.5 FeCl ₃ 138	1,2-Dichlormethan	85	24	38 %
3	[THTDP][FeCl ₄]/ 0.5 FeCl ₃ 138	-	110	24	36 %
4	[THTDP][FeCl ₄]/ 0.5 FeCl ₃ 138	-	130	24	43 %
5 ^c	[THTDP][FeCl ₄]/ 0.5 FeCl ₃ 138	-	110	10 min	10 %
6 ^c	[THTDP][FeCl ₄]/ 0.5 FeCl ₃ 138	-	110	20 min	43 %

a: Reaktionsbedingungen: 1 eq Benzaldehyd **4**, 1.05 eq Anilin **120**, 1.5 eq Phenylacetylen **104**, 10 mol% [THTDP][FeCl₄]/ 0.5 FeCl₃ **138**, 1 mL Lösungsmittel, b: Isolierte Ausbeuten, c: Reaktion im Mikrowellenofen bei 150 W, 110 °C, 10 min oder 20 min.

Im Vergleich zu den Versuchen in denen ein Verhältnis von 1:2 (Kation zu Anion) verwendet wurde, sind die Ausbeuten mit [THTDP][FeCl₄]/ 0.5 FeCl₃ **138** geringfügig höher. Möglicherweise liegt das an der geringeren Viskosität der ionischen Flüssigkeit. Je höher der Anteil an Metallsalz ist, umso viskoser ist die ionische Flüssigkeit und somit ändert sich das Diffusionsverhalten der ionischen Flüssigkeiten mit den Reaktanden. An diesen Reaktionen lässt sich erkennen, dass bereits ein leichter Überschuss an Metallsalz ausreicht, um die katalytische Aktivität der ionischen Flüssigkeit zu erreichen. Durch die Verwendung eines Mikrowellenofens kann die Reaktionszeit verkürzt werden. Allerdings entstehen dabei Produktgemische und der Effekt auf die Ausbeute war erst nach 20 min Reaktionszeit vergleichbar hoch.

Als Alternative zu Eisenverbindungen wurden auch Kupfersalze als Katalysatoren evaluiert. Weder CuCl₂, [BMIM]₂[CuCl₄] **139**, [TBP]₂[CuCl₄] **140**, [THTDP]₂[CuCl₄] **141**, [BMIM][CuCl₃] **142**, [TBP][CuCl₃] **143** noch [THTDP][CuCl₃] **144** unterstützen diese Reaktion.

Der Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf die Reaktion lässt sich anhand des Reaktionsmechanismus erklären. Es handelt sich hierbei um eine Tandemreaktion, bei der mehrere Reaktionsschritte nacheinander im gleichen Reaktionsgefäß ablaufen. Im ersten Schritt bildet sich aus Benzaldehyd **4** und Anilin **120** ein Imin **185**, welches im Fall fehlgeschlagener Reaktionen isoliert werden konnte. Es handelt sich bei der Iminbildung um eine Kondensationsreaktion.^[55] Daher wird 1 eq Wasser frei. Im nächsten Schritt koordiniert das Eisen(III)-Ion mit dem Imin **185** und Phenylacetylen **104** zu Intermediat **186**. Das Propagylamin **197** wird durch die Addition des Phenylacetylens **104** an das Imin **185** generiert. Anschließend wird das Dihydrochinolinintermediat **188** durch intermolekulare Hydroarylierung gebildet. Das Intermediat **188** wird von der Fe(III)-Spezies zum aromatischen Chinolin **184** oxidiert, wobei das Fe(III) zu Fe(II) reduziert wird. Das Fe(II) wird durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Fe(III) oxidiert und steht für einen weiteren Zyklus bereit. Unter sauerstofffreien Bedingungen oder ohne Eisensalz stoppte die Reaktion beim Imin **185**. Der Mechanismus ist in Abbildung 90 dargestellt. Er orientiert sich an dem von *Tu et al.*^[143] veröffentlichten Mechanismus der Reaktion und wurde den in dieser Arbeit erworbenen Erkenntnissen angepasst.

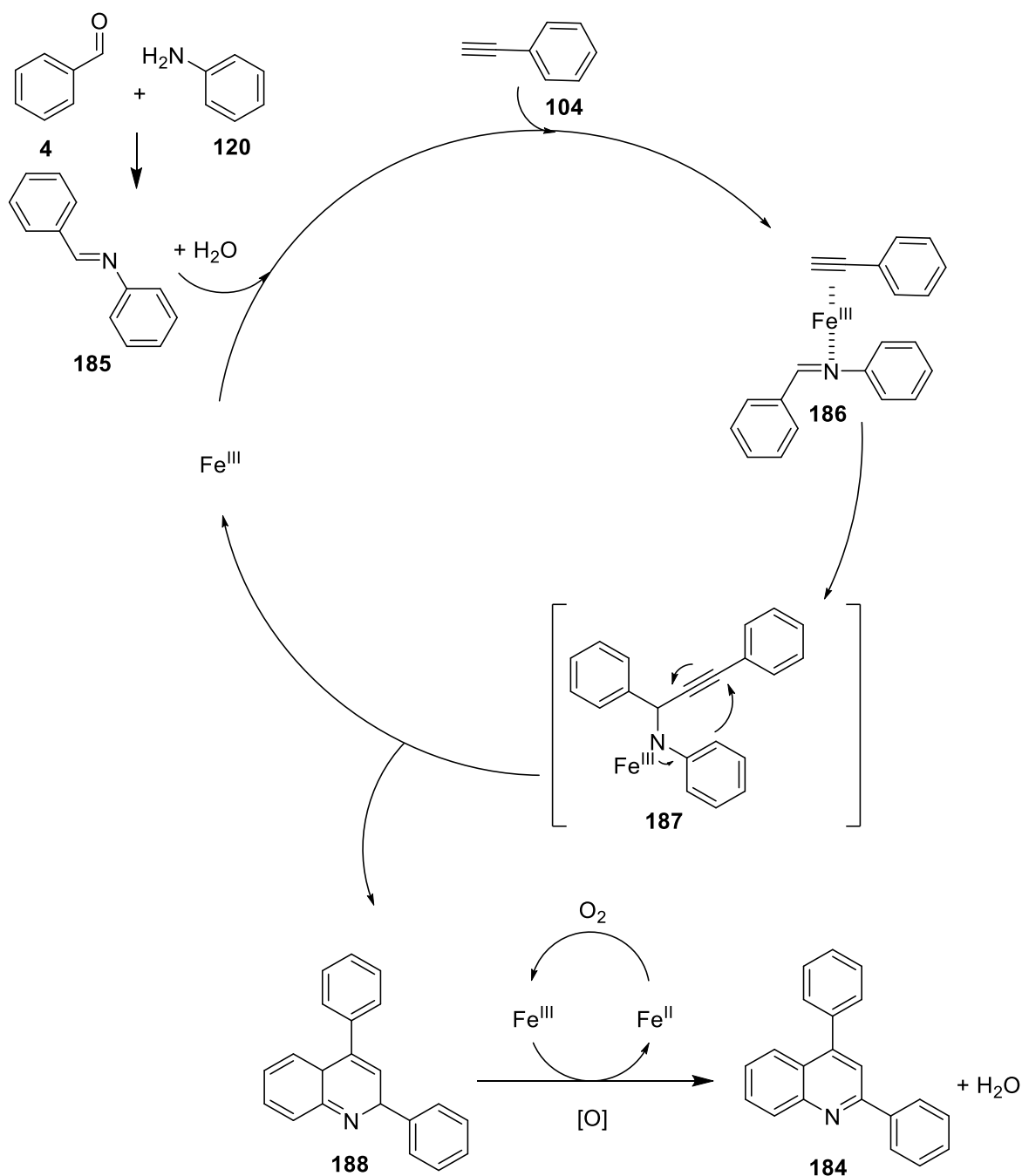


Abbildung 90: Postulierter Mechanismus der Eisenkatalysierten oxidativen Tandemreaktion von Benzaldehyd **4** mit Anilin **120** und Phenylacetylen **104**.

Das FeCl_3 für diese Reaktion wird durch die Gleichgewichtsreaktionen des $[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ -Anions und des $[\text{FeCl}_4]$ -Anions, die in Abbildung 91 gezeigt sind, generiert.

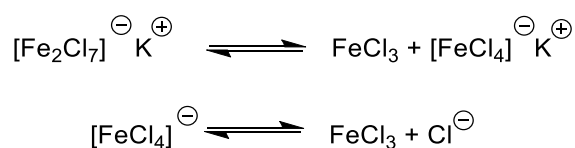


Abbildung 91: Gleichgewichtsreaktionen des $[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ -Anions und des $[\text{FeCl}_4]$ -Anions; K: Kation.

Wie aus dem Mechanismus zu erkennen ist, agiert das Eisen als Lewis Säure und koordiniert die Reagenzien. Gleichzeitig wird ein Eisen(III)-Ion als Oxidationsmittel benötigt. Außerdem wird das Kation der ionischen Flüssigkeit durch ein Eisen(III)-Ion koordiniert. Aus diesen Gründen muss eine ionische Flüssigkeit, die einen Überschuss der Eisenspezies enthält, in der Reaktion genutzt werden. Die Aussage stützt sich auf den Vergleich der Experimente mit $[\text{THTDP}][\text{FeCl}_4]/0.5 \text{ FeCl}_3$ **138** und $[\text{THTDP}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ **137** als Katalysator, wobei sich bei der Benutzung von $[\text{THTDP}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ **137** höhere Ausbeuten ergaben. Es ist anzunehmen, dass im Oxidationsschritt Eisen(III) das Oxidationsmittel ist. Es besteht auch die Möglichkeit, dass die Oxidation durch Luftsauerstoff erfolgt. Die Annahme, dass das Eisen das Oxidationsmittel ist, begründet sich dadurch, dass sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb, was charakteristisch für Fe(III)-Salze ist, zu grün ändert, was auf ein Eisen(II)-Salz hindeutet. Wird die ionische Flüssigkeit unter Luft gelagert, wechselt sie nach einiger Zeit wieder die Farbe zu gelb. Es besteht daher die Möglichkeit, dass die ionische Flüssigkeit für weitere Reaktionen recycelt werden kann.

Anhand des vorgestellten Mechanismus lassen sich die Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche erklären. Das Eisen(III)-Salz hat in dieser Reaktion eine doppelte Funktion. Es ist sowohl Lewis-Säure-Katalysator, als auch oxidativer Katalysator. Dadurch erklärt sich, weshalb das Metall in den ionischen Flüssigkeiten im Überschuss vorhanden sein muss. Das Eisen muss in der Lage sein die Edukte zu koordinieren und das Produkt zu oxidieren. Eine weitere wichtige Komponente bildet die Viskosität der ionischen Flüssigkeit. Damit das Eisen bei der Reaktion nicht verbraucht wird, muss es durch Sauerstoff regeneriert werden. Dafür ist eine gute Homogenität der Reaktionslösung mit dem atmosphärischen Sauerstoff notwendig. Je viskoser die ionische Flüssigkeit ist, umso schwieriger ist eine Diffusion des Gases in der Flüssigkeit. Die besten Ergebnisse wurden daher mit den [THTDP]-Salzen erzielt. Im Vergleich zu den [BMIM]- und [TBP]-Salzen ist die Mischbarkeit von Gasen und Reaktanden verbessert, da die verwendeten [THTDP]-Salze eine viel niedrigere Viskosität besitzen.

Der Einfluss von Wasser auf die Reaktion sollte vernachlässigbar sein, da durch den Kondensationsschritt ein Äquivalent Wasser entsteht, das in der Reaktionslösung verbleibt. Möglicherweise wird es allerdings im Reaktionsverlauf durch die hohe Temperatur entfernt. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Reaktion mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt wurde. Wenn alternativ das Lösungsmittel DCE benutzt wurde, musste aufgrund des niedrigeren Siedepunktes mit einer niedrigeren Reaktionstemperatur gearbeitet werden, was die Ausbeute der Reaktion jedoch nicht signifikant verringert hat. Unter lösungsmittelfreien Bedingungen war die erzielte Ausbeute geringer. Eine mögliche

Erklärung dafür ist eine schlechtere Homogenität und Diffusion der Reaktionsmischung. Die Reaktanden sind zwar Flüssigkeiten, das in der Reaktion gebildete Imin **185** ist jedoch ein Feststoff. Es ist möglich, dass die ionische Flüssigkeit das Imin **185** nicht gut löst. Außerdem ist durch die Verwendung der ionischen Flüssigkeit die Konzentration der Reaktanden in der Reaktionslösung höher, als wenn ein Lösungsmittel zugegeben wird. Einige ionische Flüssigkeiten scheinen sich zudem zu zersetzen, wenn sie ohne Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Mikrowellenversuche haben wahrscheinlich keine verbesserten Ergebnisse erzielt, da sie im Unterschied zu den anderen Versuchen in einem geschlossenen System durchgeführt wurden und daher die Sauerstoffmenge begrenzt war. Außerdem war die Energie für das System eventuell zu hoch, da sich schwarze Verunreinigungen gebildet haben, die auf eine Zersetzung von Edukten oder Produkten hindeuten.

Um das Potential der Reaktionsmethode zu testen, wurde die Reaktion mit anderen Alkinen durchgeführt. Dafür wurde Phenylacetylen **104** mit Tolan **189** und Bis(carboethoxy)acetylen **191** ausgetauscht (Abbildungen 92 und 93). Als Katalysator wurden 10 mol% [THTDP][Fe₂Cl₇] **137** verwendet und als Lösungsmittel wurde Toluol benutzt. Durch beide Reaktionen wurde unter den gegebenen Bedingungen keine Ausbeute erhalten. Möglicherweise sind die Gruppen der Moleküle sterisch zu anspruchsvoll oder reduzieren die Elektronegativität der Dreifachbindung durch einen –M-Effekt, der die Aktivität der Verbindung verringert.

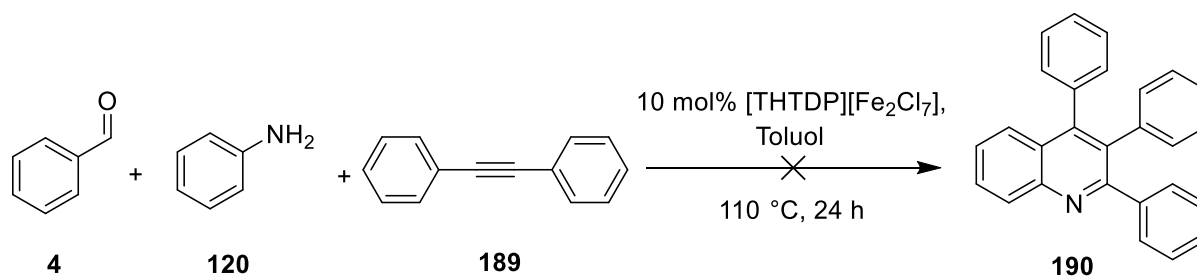


Abbildung 92: Tandemreaktion mit Tolan **189**

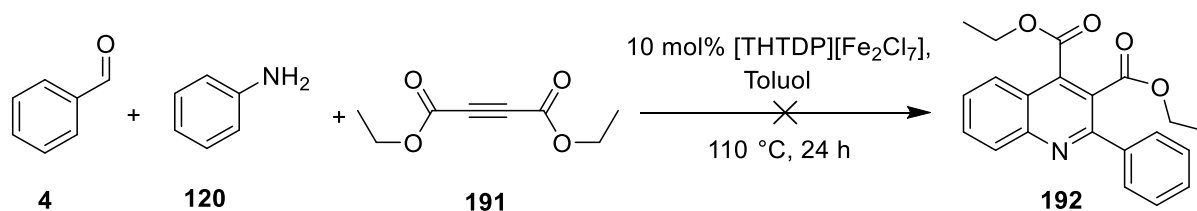


Abbildung 93: Tandemreaktion mit Bis(carboethoxy)acetylen **191**.

Nachdem dieses Reaktionssystem umfassend mit verschiedenen Typen ionischer Flüssigkeiten untersucht wurde und ein Mechanismus postuliert worden ist, wurde das

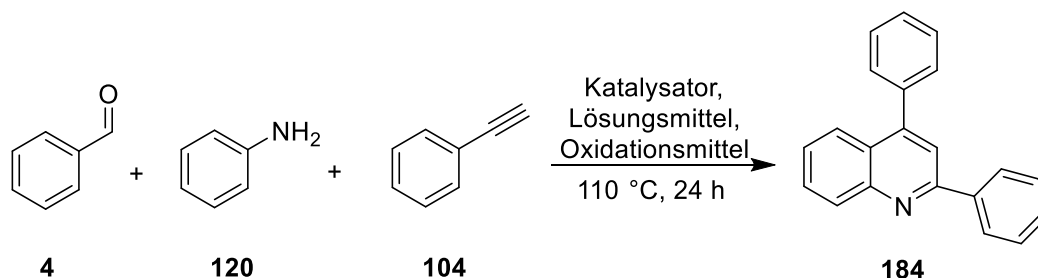
System verändert, da das bisherige System offenbar nicht geeignet ist, um die Reaktion auch mit Analoga durchzuführen. Auf ein Recycling der ionischen Flüssigkeiten wurde verzichtet, da sie in kleinen Mengen eingesetzt wurde und sie aus kostengünstigen Materialien leicht hergestellt werden kann. Teile der Ergebnisse zu dieser Reaktion wurden veröffentlicht.^[141]

2.3.2 Protische ionische Flüssigkeiten als Katalysatoren

2.3.2.1 Die Tandemreaktion von Benzaldehyd mit Anilin und Phenylacetylen mit protischen ionischen Flüssigkeiten

Protische ionische Flüssigkeiten sind durch einfache Neutralisationsreaktionen eines Amins mit einer Säure herzustellen (siehe 2.2.2). Einige Säuren sind bekannt für ihre oxidierende Wirkung. Insbesondere Schwefelsäure und Salpetersäure sind hierbei zu nennen.^[144] Um zu untersuchen, ob Nitrat-basierte protische ionische Flüssigkeiten C-H-Aktivierungen mit anschließenden oxidativen Kupplungsreaktionen unterstützen können, wurde die Tandemreaktion aus Kapitel 2.3.1.1 ausgewählt. Zunächst wurde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator ausgewählt, da bereits bekannt war, dass die Reaktion mit einem Eisen(III)-Salz als koordinierender Lewis-Säure-Katalysator verwendet werden kann. Der Wassergehalt des Salzes sollte keine negativen Auswirkungen haben, da bereits in dem vorausgegangen System ein Eisenhydratsalz benutzt wurde und bei der Kondensationsreaktion zum Imin ein Äquivalent Wasser frei wird. Zudem enthalten ionische Flüssigkeiten meist einen Anteil Wasser, da sie sehr hygroskopisch sind.^[1] Zusätzlich zu den Nitrationen wurden die protischen ionischen Flüssigkeiten PyrN **146** und DEAN **145** als Oxidationsmittel verwendet (vgl. 2.2.2). Es handelt sich dabei um Nitratsalze. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Eisen-katalysierten Tandemreaktion mit protischen ionischen Flüssigkeiten als Oxidationsmittel dargestellt.

Tabelle 8: Eisen-katalysierte Tandemreaktion mit protischen ionischen Flüssigkeiten als Oxidationsmittel



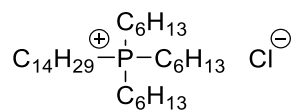
Nr. ^a	Katalysator	Oxidationsmittel	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausbeute ^b
1	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	PyrN 146	-	110	24	12 %
2	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	PyrN 146	Toluol	110	24	11 %
3 ^c	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	PyrN 146	Toluol	110	24	6 %
4	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	DEAN 145	Toluol	110	24	10 %
5 ^c	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	DEAN 145	Toluol	110	24	13 %
6	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	DEAN (1:1.1) 145	-	110	24	24 %

a: Reaktionsbedingungen: 1 eq Benzaldehyd **4**, 1.05 eq Anilin **120**, 1.5 eq Phenylacetylen **104**, 10 mol% Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O, 110 °C, 24 h, b: Isolierte Ausbeuten, c: Reaktion unter Schutzgas.

Die Reaktionen wurden jeweils ohne Lösungsmittel, mit Toluol als Lösungsmittel und mit Lösungsmittel unter Schutzgas durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion insgesamt niedrige Ausbeuten lieferte. Wenn PyrN **146** verwendet wurde, wurden annähernd gleiche Ausbeuten von 12 % und 11 % erreicht, wenn die Reaktion ohne oder mit Lösungsmittel durchgeführt wurde (Tabelle 8, Einträge 1-2). Wenn die Reaktion unter Schutzgas durchgeführt wurde, sank die Ausbeute auf 6 % (Tabelle 8, Eintrag 3). Wurde DEAN **145** als Oxidationsmittel verwendet, ergaben sich größere Unterschiede zwischen den Ausbeuten. Bei der Reaktion mit Lösungsmittel und der Reaktion unter Schutzgas betrugen die Ausbeuten 10 % und 13 % (Tabelle 8, 4-5). Die beste Ausbeute (24 %) wurde bei der Reaktion mit DEAN **145** unter lösungsmittelfreien Bedingungen erzielt (Tabelle 8, Eintrag 6).

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Reaktion mit protischen ionischen Flüssigkeiten ohne weitere Lösungsmittel ablaufen kann. Um die Reaktion zu beschleunigen und um zu untersuchen, ob es zu einer Ausbeuteverbesserung führt, wurde die Reaktion im Mikrowellenofen durchgeführt. Als Bedingungen wurden 150 W bei 110 °C für 20 min gewählt. Die Reaktion wurde zunächst mit Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid ([THTDP][Cl]) **193** (Abbildung 94) durchgeführt, um zu zeigen, dass die Reaktion ohne Oxidationsmittel und koordinierendes Eisen nicht abläuft. Es wurde 1 mL ionische Flüssigkeit

verwendet, um eine gute Mischbarkeit zu erreichen. Erwartungsgemäß hat die Reaktion kein Produkt ergeben (Tabelle 9, Eintrag 1).



193

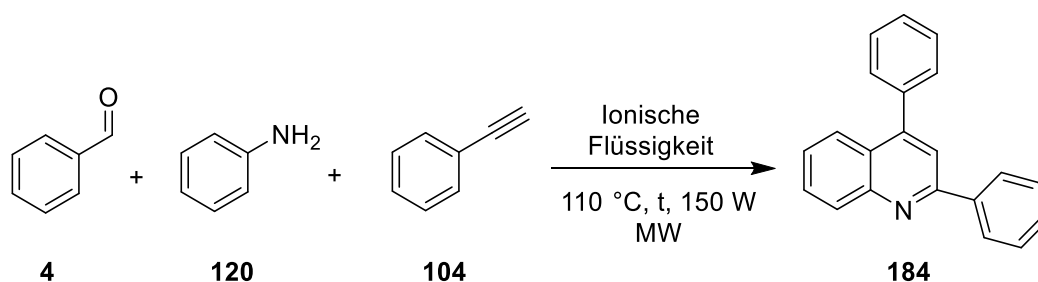
Abbildung 94: Strukturformel von [THTDP][Cl] **193**.

Als Nächstes wurde [THTDP][FeCl₄]/ 0.5 FeCl₃ **138** bei unterschiedlichen Reaktionszeiten in der Reaktion eingesetzt. Nach 20 min betrug die Ausbeute 43 % und nach 10 min 34 % (Tabelle 9, Eintrag 2-3). Mit [THTDP][Fe₂Cl₇] **137** betrug die Ausbeute nach 20 min 41 %. Im Vergleich zu den Reaktionen aus Tabelle 8 unter lösungsmittelfreien Bedingungen im Kolben haben sich die Ausbeuten durch Verwendung des Mikrowellenofens leicht verbessert. Nachdem festgestellt worden ist, dass die Reaktion unter diesen Umständen durchführbar ist und bessere Ergebnisse bei einer Reaktionszeit von 20 min ergibt, wurde die Reaktion mit verschiedenen protischen ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. In den folgenden Reaktionen wurde auf ein Eisensalz verzichtet. Stattdessen wurden die oxidativen Eigenschaften des Nitrates ausgenutzt.

Als erstes wurde 1 eq DEAN **145** verwendet und die Reaktion wurde unter den bisherigen Versuchsbedingungen über 20 min durchgeführt. Es wurde kein Produkt erhalten (Tabelle 9, Eintrag 5), daher wurden die folgenden Versuche mit PILs, die mit einem Überschuss an Säure hergestellt worden sind, durchgeführt. Das Verhältnis von Amin zu Säure betrug dabei 1 zu 1.1 Anteile (siehe 2.2.2). EAN **9** (1: 1.1) wurde zunächst mit 0.1 eq verwendet und beides Mal wurde eine Ausbeute von 10 % erzielt (Tabelle 9, Einträge 6-7). Die Ausbeute wurde deutlich erhöht, wenn die Menge an EAN **9** (1: 1.1) auf 1 eq erhöht wurde. In dem Fall steigerte sich die Ausbeute auf 33 % (Tabelle 9, Eintrag 8). Bei einer erhöhten Temperatur von 130 °C wurde anstelle des Produkts eine untrennbare Produktmischung erhalten, was auf Zersetzung der Reaktanden, der ionischen Flüssigkeit oder des Produkts hindeutet (Tabelle 9, Eintrag 9). DEAN **145** (1: 1.1) wurde direkt mit einer Menge von 1 eq eingesetzt. Die Ausbeute bei den Standardbedingungen beträgt 40 % (Tabelle 9, Eintrag 10) und ist daher höher als bei der Verwendung von EAN **9** (1: 1.1) (Tabelle 9, Eintrag 8). Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 130 °C führte zu einer Ausbeute von 42 % (Tabelle 9, Eintrag 11). Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 40 min führte zu einer Verminderung der Ausbeute auf 26 %, was ebenfalls auf Zersetzungsreaktionen zurück zu führen ist (Tabelle 9, Eintrag 12). Der Versuch die Reaktionszeit auf 30 min und die Temperatur gleichzeitig auf 120 °C zu erhöhen, ergab eine Ausbeute von 17 % (Tabelle 9, Eintrag 13). Als Nächstes

wurden unterschiedliche Äquivalente DEAN **145** (1: 1.1) eingesetzt. Wurden 2 eq DEAN **145** (1: 1.1) verwendet, betrug die Ausbeute 22 %, bei 0.5 eq 10 % und bei Verwendung von 0.25 eq, 0.125 eq oder 0.1 eq DEAN **145** (1: 1.1) wurde kein Produkt erhalten (Tabelle 9, Einträge 14-18). Neben EAN **9** (1: 1.1) und DEAN **145** (1: 1.1) wurde PyrN **146** (1: 1.1) mit 1 eq bei 110 °C und 20 min getestet. Hierbei ergab sich eine Ausbeute von 16 % (Tabelle 9, Eintrag 19). Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Reaktionen von 1 eq EAN **9** (1: 1.1) und DEAN **145** (1: 1.1) unter normalen Bedingungen durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 24 h bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C. Die Ausbeuten waren mit 11 % und 20 % niedriger als bei der Benutzung des Mikrowellenofens (Tabelle 9, Einträge 20-21).

Tabelle 9: Lösungsmittelfreie Tandemreaktion mit ionischen Flüssigkeiten.



Nr. ^a	Ionische Flüssigkeit (Amin: Säure)	eq [IL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute ^b
1	[THTDP][Cl] 193	1	110	20	-
2	[THTDP][FeCl ₄]/0.5 FeCl ₃ 138	0.1	110	20	43 %
3	[THTDP][FeCl ₄]/0.5 FeCl ₃ 138	0.1	110	10	34 %
4	[THTDP][Fe ₂ Cl ₇] 137	0.1	110	20	41 %
5	DEAN (1:1) 145	1	110	20	-
6	EAN (1:1.1) 9	0.1	110	20	10 %
7	EAN (1:1.1) 9	0.1	110	10	10 %
8	EAN (1:1.1) 9	1	110	20	33 %
9	EAN (1:1.1) 9	1	130	20	-
10	DEAN (1:1.1) 145	1	110	20	40 %
11	DEAN (1:1.1) 145	1	130	20	42 %
12	DEAN (1:1.1) 145	1	110	40	26 %
13	DEAN (1:1.1) 145	1	120	30	17 %
14	DEAN (1:1.1) 145	2	110	20	22 %
15	DEAN (1:1.1) 145	0.5	110	20	10 %
16	DEAN (1:1.1) 145	0.25	110	20	-
17	DEAN (1:1.1) 145	0.125	110	20	-
18	DEAN (1:1.1) 145	0.1	110	20	-
19	PyrN (1:1.1) 146	1	110	20	16 %
20 ^c	EAN (1:1.1) 9	1	110	24 h	11 %
21 ^c	DEAN (1:1.1) 145	1	110	24 h	20 %

a: Reaktionsbedingungen: 1 eq Benzaldehyd **4**, 1.05 eq Anilin **120**, 1.5 eq Phenylacetylen **104**, MW, 150 W, 110 °C, 20 min, b: Isolierte Ausbeuten, c: Reaktion im Kolben durchgeführt.

Aus den Reaktionsergebnissen in Tabelle 9 lässt sich ableiten, dass in der Reaktion ein Überschuss an Nitrat als Oxidationsmittel nötig ist, da die Reaktion nicht durchführbar ist, wenn DEAN **145** im Verhältnis 1: 1 (Amin: Säure) verwendet wurde. Im Folgenden wurde anhand von Mikrowellenreaktionen untersucht, welches Verhältnis von Amin zu Nitrat am

besten für die Reaktion geeignet ist. Um das Screening zu vereinfachen, wurde auf eine Aufarbeitung verzichtet und die Ausbeute mittels NMR-Spektren ermittelt. Dabei diente Mesitylen **76** als Standard.

Wenn DEAN **145** im Verhältnis 1: 1 benutzt wurde, wurde auch unter diesen Verhältnissen kein Produkt erhalten, (Tabelle 10, Eintrag 1). DEAN **145** wurde außerdem in den Verhältnissen 1: 1.1, 1: 1.2, 1: 1.3, 1: 1.4, 1: 1.5, 1: 1.6 und 1: 2 (Amin: Nitrat) hergestellt. Die Ausbeuten der Reaktion stiegen mit zunehmendem Anteil von HNO_3 in der IL von 7 %, über 10 % und 15 % auf 28 % bei einem Verhältnis von 1: 1.5 und blieben ab da konstant (Tabelle 10, Einträge 2-8). Das Verhältnis von 1: 1.5 (Amin: Nitrat) scheint damit das beste Verhältnis für diese Reaktion zu sein.

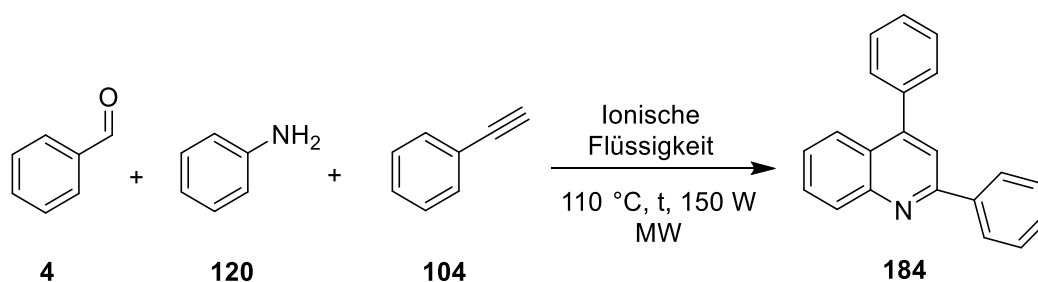
Es wurden weitere ionische Flüssigkeiten getestet. Wurde anstelle des Nitrats das Acetat DEAA **149** in den Verhältnissen 1: 1 oder 1: 1.5 benutzt, wurde kein Produkt erhalten (Tabelle 10, Einträge 9-10). Die ionischen Flüssigkeiten EAN **9** (1: 1), PyrN **146** (1: 1), PipN **147** (1: 1), HMIMN **148** (1: 1) und HMIMN **148** (1: 1.5) haben alle zu keinem Produkt geführt. Dagegen erzielten EAN **9** (1: 1.5) 29 %, PyrN **146** (1: 1.5) 27 % und PipN **147** (1: 1.5) 30 % Produkt (Tabelle 10, Einträge 11-18). Das Acetat PyrA **150** in den Verhältnissen (1: 1) oder (1: 1.5) ergab kein Produkt (Tabelle 10, Einträge 19-20). Durch diese Ergebnisse wird erneut belegt, dass als oxidierende Spezies eine oxidierende Säure benötigt wird.

Für die weiteren Versuche wurde DEAN **145** (1: 1.5) ausgewählt. Zunächst wurde die Temperatur variiert. Wenn die Temperatur auf 60 °C oder 80 °C gesenkt wurde, konnte kein Produkt erhalten werden (Tabelle 10, Einträge 21-22). Um zu kontrollieren, ob die Reaktion in der Mikrowelle Vorteile bietet, wurde die Reaktion ohne Mesitylen **76** im Kolben und in der Mikrowelle durchgeführt und per Säulenchromatographie aufgearbeitet. In beiden Fällen betrug die Ausbeute 26 % (Tabelle 10, Einträge 23-24). Der katalytische Effekt der ionischen Flüssigkeiten könnte auch an der Azidität der überschüssigen Salpetersäure oder dem in der ionischen Flüssigkeit vorhandenem Wasser liegen. Um das auszuschließen wurde die Reaktion mit DEAN **145** (1: 1) und 0.5 eq verschiedener Säuren oder Wasser durchgeführt. Weder mit Schwefelsäure, noch mit Essigsäure oder Wasser war die Reaktion durchführbar. Außerdem wurden 0.5 eq und 1.5 eq Salpetersäure ohne ionische Flüssigkeit, sowie 1 eq Diethylamin, aus dem DEAN **145** hergestellt wird, und das durch Gleichgewichtsreaktionen immer in der ionischen Flüssigkeit vorkommt, eingesetzt. Keine der Reaktionen war erfolgreich (Tabelle 10, Einträge 25-30).

Abgesehen von den Experimenten mit DEAN **145** wurde auch untersucht, ob andere ionische Flüssigkeiten in Kombination mit 0.5 eq HNO_3 die Reaktion begünstigen. Um

auszuschließen, dass die ionischen Flüssigkeiten alleine Einfluss nehmen, wurde die Reaktion jeweils mit und ohne HNO_3 durchgeführt. Für die Versuche wurden 1-Butyl-3-imidazoliumchlorid ([BMIM][Cl]) **2** und [THTDP][Cl] **193** gewählt. Keiner der Versuche ergab ein Produkt (Tabelle 10, Einträge 31-34).

Tabelle 10: Tandemreaktion mit protischen ionischen Flüssigkeiten im Mikrowellenofen



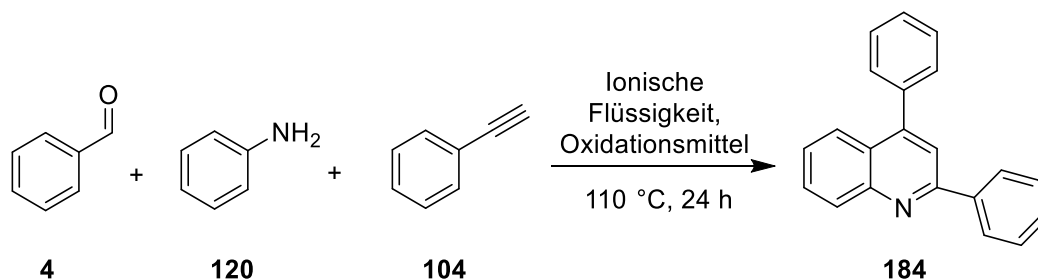
Nr. ^a	IL (Verhältnis Amin:HNO ₃)	eq [IL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute ^b
1	DEAN 145 (1:1)	1	110	20	-
2	DEAN 145 (1:1.1)	1	110	20	7 %
3	DEAN 145 (1:1.2)	1	110	20	10 %
4	DEAN 145 (1:1.3)	1	110	20	15 %
5	DEAN 145 (1:1.4)	1	110	20	27 %
6	DEAN 145 (1:1.5)	1	110	20	28 %
7	DEAN 145 (1:1.6)	1	110	20	25 %
8	DEAN 145 (1:2)	1	110	20	28 %
9	DEAA 145 (1:1)	1	110	20	-
10	DEAA 145 (1:1.5)	1	110	20	-
11	EAN 9 (1:1)	1	110	20	-
12	EAN 9 (1:1.5)	1	110	20	29 %
13	PyrN 146 (1:1)	1	110	20	-
14	PyrN 146 (1:1.5)	1	110	20	27 %
15	PipN 147 (1:1)	1	110	20	-
16	PipN 147 (1:1.5)	1	110	20	30 %
17	HMIMN 148 (1:1)	1	110	20	-
18	HMIMN 148 (1:1.5)	1	110	20	-
19	PyrA 150 (1:1)	1	110	20	-
20	PyrA 150 (1:1.5)	1	110	20	-
21	DEAN 145 (1:1.5)	1	60	20	-
22	DEAN 145 (1:1.5)	1	80	20	-
23 ^c	DEAN 145 (1:1.5)	1	110	24 h	26 %
24 ^d	DEAN 145 (1:1.5)	1	110	20	26 %
25 ^e	DEAN 145 (1:1)/H ₂ SO ₄	1	110	20	-
26 ^f	DEAN 145 (1:1)/AcOH	1	110	20	-

Nr. ^a	IL (Verhältnis Amin:HNO ₃)	eq [IL]	T [°C]	t [min]	Ausbeute ^b
27	DEAN 145 (1:1.5)/H ₂ O	1	110	20	-
28	HNO ₃	0.5	110	20	-
29	HNO ₃	1.5	110	20	-
30	Diethylamin	1	110	20	-
31	[BMIM][Cl] 2	1	110	20	-
32 ^g	[BMIM][Cl] 2 / HNO ₃	1	110	20	-
33	[THTDP][Cl] 193	1	110	20	-
34 ^g	[THTDP][Cl] 193 /HNO ₃	1	110	20	-

a: Reaktionsbedingungen: 1 eq Benzaldehyd **4**, 1.05 eq Anilin **120**, 1.5 eq Phenylacetylen **104**, 0.5 eq Mesitylen **76**, MW, 150 W, 110 °C, 20 min, b: Ausbeuten durch NMR-Messungen bestimmt, c: Reaktion im Kolben durchgeführt ohne Mesitylen **76**, d: Reaktion ohne Mesitylen **76**, e: Zugabe von 0.5 eq H₂SO₄, f: Zugabe von 0.5 eq AcOH, g: Zugabe von 0.5 eq HNO₃.

Nachdem festgestellt worden ist, dass die Reaktion in protischen ionischen Flüssigkeiten abläuft, wenn ein Überschuss an HNO₃ als Oxidationsmittel vorhanden ist, wurden als nächstes weitere Oxidationsmittel getestet. Zunächst wurde die verwendete Menge DEAN **145** (1: 1.5) auf 1.5 eq und 2 eq erhöht. Im Mikrowellenofen ergab sich bei diesen Reaktionslösungen eine starke explosionsartige exotherme Reaktion, die zur vollständigen Zersetzung der Reaktionsteilnehmer führte (Tabelle 11, Einträge 1-2). Daher wurde die Reaktion mit 2 eq DEAN **145** (1: 1.5) im Kolben durchgeführt und ergab eine Ausbeute von 19 %, was im Vergleich zu dem Versuch mit 1 eq DEAN **145** im Kolben geringfügig schlechter ist (Tabelle 11, Eintrag 3 und Tabelle 10, Eintrag 23). Alle weiteren Experimente mit Oxidationsmitteln wurden aus Sicherheitsgründen mit 1 eq DEAN **145** (1: 1.5) im Kolben ausgeführt. Wenn die Reaktion unter einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurde, betrug die Ausbeute 29 % (Tabelle 11, Eintrag 4) und ist somit nur geringfügig höher als unter Luftatmosphäre. Es wurden außerdem die Oxidationsmittel Tetrabutylhydroperoxid (TBHP), CuCl, KMnO₄, KNO₃ und KClO₃ mit jeweils 0.5 eq zugesetzt (Tabelle 11, Einträge 5-9). Alle Reaktionen führten jedoch zu niedrigeren Ausbeuten zwischen 10 % und 21 %.

Tabelle 11: Variation von Oxidationsmitteln bei der Tandemreaktion mit protischen ionischen Flüssigkeiten



Nr. ^a	IL/ Oxidationsmittel	eq [IL/Oxi.]	T [°C]	t [h]	Ausbeute ^b
1 ^c	DEAN 145 (1:1.5)	2	110	1 min	-
2 ^c	DEAN 145 (1:1.5)	1.5	110	1 min	-
3	DEAN 145 (1:1.5)	2	110	24	19 %
4	DEAN 145 (1:1.5)/ O ₂	1	110	24	29 %
5	DEAN 145 (1:1.5)/TBHP	1/0.5	110	24	10 %
6	DEAN 145 (1:1.5)/CuCl	1/0.5	110	24	21 %
7	DEAN 145 (1:1.5)/KMnO ₄	1/0.5	110	24	19 %
8	DEAN 145 (1:1.5)/KNO ₃	1/0.5	110	24	18 %
9	DEAN 145 (1:1.5)/KClO ₃	1/0.5	110	24	18 %

a: Reaktionsbedingungen: 1 eq Benzaldehyd **4**, 1.05 eq Anilin **120**, 1.5 eq Phenylacetylen **104**, 110 °C, 24 h, b: Ausbeuten über NMR-Messungen bestimmt, c: Reaktion hat sich zersetzt.

Die Ausbeuten der Reaktion waren durchgehend niedrig. Um auszuschließen, dass Mesitylen **76** oder Phenylacetylen **104** mit DEAN **145** reagieren, wurden diese in Versuchen unter den gleichen Bedingungen eingesetzt. Beide Verbindungen reagierten dabei nicht mit DEAN **145**.

Um die Vielseitigkeit der Reaktion zu testen, wurden verschiedene Imine verwendet. Da sich laut dem Mechanismus mit Eisen zunächst ein Imin bildet, ist zu erwarten, dass Imine auch direkt eingesetzt werden können. Zunächst wurde *N*,1-Diphenylmethanimin **194** in der Reaktion verwendet (Abbildung 95). Die Reaktion ergab kein Produkt.

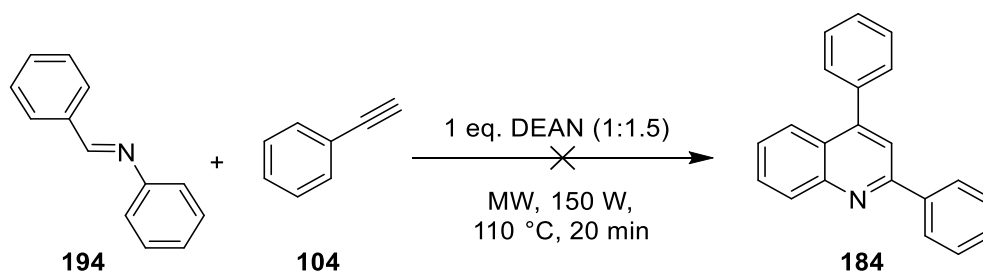


Abbildung 95: Reaktion von *N*,1-Diphenylmethanimin **194** mit Phenylacetylen **104**.

Es wurde außerdem überprüft, welchen Einfluss andere Gruppen am Imin auf die Reaktion haben. Getestet wurden die Verbindungen **195-197** (Abbildung 96). Allerdings wurde bei keiner der Reaktionen Produkt erhalten. Möglicherweise führt die schlechte Löslichkeit der Imine in der ionischen Flüssigkeit zu diesen Ergebnissen. Da sich das Imin bei der Kondensationsreaktion von Benzaldehyd **4** mit Anilin **120** sukzessive bildet und direkt umgesetzt wird, hat die Löslichkeit in diesem Fall keinen Einfluss auf die Produktbildung. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Reaktion mit DEAN **145** als Katalysator einen anderen Mechanismus hat und die Iminbildung erst an einer anderen Stelle erfolgt und dadurch die Reaktion blockiert wird.

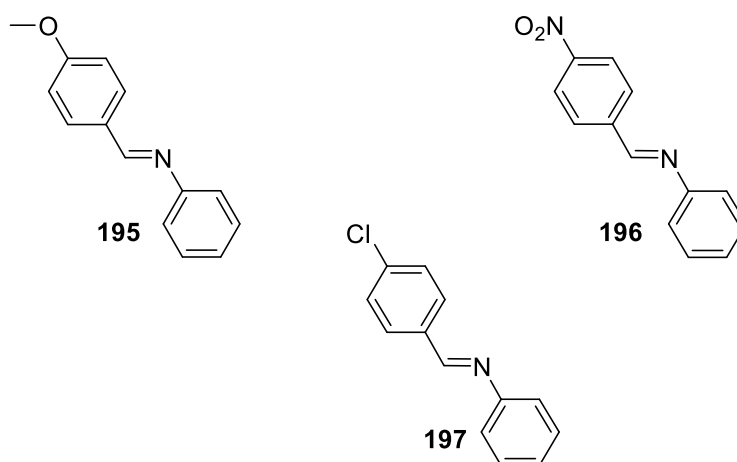
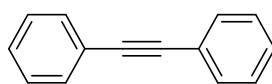
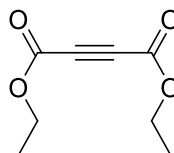


Abbildung 96: In der Tandemreaktion verwendete Iminanaloga.

Neben den Iminen wurde auch getestet, ob der Austausch des Phenylacetylens **104** in der Reaktion möglich ist. Weder mit Tolan **189** noch mit Bis(carboethoxy)acetylen **198** wurde Produkt erhalten (Abbildung 97).



189



198

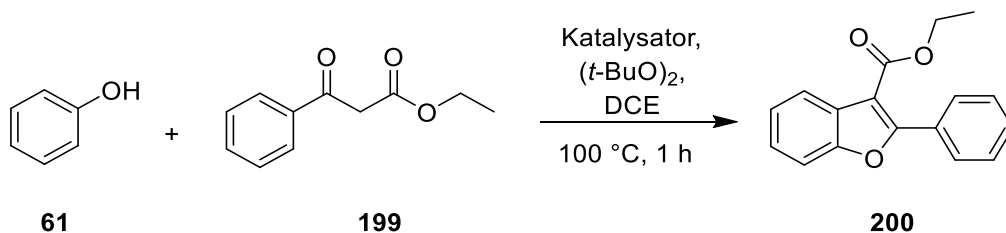
Abbildung 97: In der Reaktion verwendete Acetylene.

Die Reaktion von Benzaldehyd **4** mit Anilin **120** und Phenylacetylen **104** mit protischen ionischen Flüssigkeiten hat sich als durchführbar erwiesen. Allerdings wurden trotz Variationen der Reaktionsbedingungen nur geringe Ausbeuten von etwa 40 % erzielt und die Methode war nicht auf die hier ausgewählten Analoga übertragbar. Da es nicht wahrscheinlich war, dass dieses System durch weitere Modifikationen höhere Ausbeuten ergibt, wurde entschieden die Reaktion nicht weiter zu untersuchen.

2.3.3 Tandem oxidative Kupplungs- und Annulierungsreaktion

Da in dieser Arbeit bereits eine Tandemreaktion bearbeitet wurde (siehe 2.3.1.1), waren die Ergebnisse von *Li et al.*^[145] von besonderem Interesse. In der Veröffentlichung wurde die Reaktion von Phenol **61** mit Ethylbenzoacetat **199** behandelt. Die Reaktion wurde durch Eisenhydratsalze besonders gut katalysiert, was auf eine geeignete Reaktion für den Einsatz von metallischen ionischen Flüssigkeiten hindeutet. *Li et al.* erzielten eine Ausbeute von 75 %, wenn 10 mol% $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator mit 2 eq $(t\text{-BuO})_2$ als Oxidationsmittel verwendet wurden (Tabelle 12, Eintrag 1). Die Reproduktion der Reaktion erfolgte sowohl an der Luft, als auch unter Stickstoff, da aus der Veröffentlichung nicht ersichtlich war, welche atmosphärischen Bedingungen verwendet wurden. Unter Schutzgas wurde eine Ausbeute von 7 % erhalten, während mit Luft die Ausbeute bei 27 % lag (Tabelle 12, Einträge 2-3). Im Weiteren wurde die Reaktion mit den ionischen Flüssigkeiten [BMIM][FeCl₄] **127**, [OMIM][FeCl₄] **129** und [THTDP][FeCl₄] **130** als Katalysator durchgeführt. Durch keine dieser Reaktionen wurde Produkt erhalten (Tabelle 12, Einträge 4-6).

Tabelle 12: Tandem oxidative Kupplungs- und Annulierungsreaktion



Nr. ^a	Katalysator	T [°C]	t [h]	Ausbeute ^b
1 ^c	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	100	1	75 %
2 ^d	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	100	1	7 %
3	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	100	1	27 %
4	[BMIM][FeCl ₄] 127	100	1	-
5	[OMIM][FeCl ₄] 129	100	1	-
6	[THTDP][FeCl ₄] 130	100	1	-

a: Reaktionsbedingungen: 3 eq Phenol **61**, 1 eq Ethylbenzoylacetat **199**, 10 mol% Katalysator, 2 eq Di-*tert*-butylperoxid, 1 mL DCE, 110 °C, 1 h, b: Isolierte Ausbeuten, c: Ergebnisse von *Li et al.*^[145], d: Reaktion unter N₂.

Die Reproduktion der Reaktion gelang mit deutlich schlechteren Ausbeuten. Die niedrigere Ausbeute bei Luftausschluss lässt darauf schließen, dass Luftsauerstoff in der Reaktion essenziell für die Oxidation ist. Von den genutzten metallischen ionischen Flüssigkeiten konnte keine als Katalysator verwendet werden. *Li et al.* haben in ihrer Veröffentlichung angedeutet, dass möglicherweise das Eisen zusätzlich zu der katalytischen Funktion auch

als Oxidationsmittel wirkt. Daher wäre es möglich, dass die Reaktion unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten mit $[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ -Anion durchführbar ist (siehe 2.3.1.1). Es wurden keine weiteren Reaktionen durchgeführt, da diese Strategie nicht weiter verfolgt werden sollte.

2.4 Ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel in katalytischen Reaktionen

2.4.1 Die C-H-aktivierte oxidative Kupplungsreaktion von 2-Phenylpyridin

Die Biaryleinheit ist eine häufig vorkommende wichtige Struktureinheit in organischen Verbindungen. Am besten kann sie durch eine C-H-Aktivierung mit anschließender oxidativer Kupplungsreaktion hergestellt werden (siehe 1.3.2). Hierfür ist keine vorherige Modifizierung der Edukte notwendig, wie beispielsweise bei Suzuki-Reaktionen oder Stille-Kupplungen (siehe 1.3.1). Dadurch können Zeit und Ressourcen gespart und Abfall vermieden werden. Weitere positive Effekte hat die geeignete Wahl der Reagenzien. Als Oxidationsmittel eignen sich beispielsweise nicht giftige und günstige Eisensalze wie Eisen(III)chlorid oder Sauerstoff. Ergänzend dazu können ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel benutzt und recycelt werden.

Li et al. haben gute Ergebnisse bei der C-H-aktivierten oxidativen Homokupplung von 2-Phenylpyridin **201** zu 2,2'-Di(pyridin-2-yl)-1,1'-biphenyl **202** mit einem Rutheniumkatalysator und Eisen(III)chlorid als Oxidationsmittel erzielt.^[146] Die Reaktion konnte in dieser Arbeit in der Auswahl des Katalysators und des Lösungsmittels verbessert werden, da *Li et al.* ihre besten Ergebnisse mit einem komplexen Rutheniumkatalysator erzielt haben, der aufwändig in der Herstellung ist und höhere Kosten verursacht. Außerdem wurde von *Li et al.* Chlorbenzol als Lösungsmittel benutzt. Chlorbenzol ist ein halogeniertes Lösungsmittel, das gesundheitsschädlich ist und aufwändig entsorgt werden muss.^[147]

Zunächst wurde die Reaktion von *Li et al.* reproduziert, um zu überprüfen, ob ähnliche Versuchsergebnisse erhalten werden. Die Reaktion wurde mit 2.5 mol% RuCl_3 als Katalysator ausgeführt. Zusätzlich wurden 0.8 eq FeCl_3 als Oxidationsmittel eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei 110 °C in Chlorbenzol wurde eine Ausbeute von 6 % erhalten, die im Vergleich zu der Ausbeute von *Li et al.* von 27 % deutlich niedriger ausfällt (Tabelle 13, Einträge 1-2). Nachdem sich die Reaktion als durchführbar erwiesen hat, wurde zunächst wegen vorheriger Erfahrungen untersucht (siehe Kapitel 2.2), ob sich eisenhaltige metallische ionische Flüssigkeiten als Oxidationsmittel in der Reaktion eignen. Hierzu wurde FeCl_3 mit den ionischen Flüssigkeiten $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$ **127**, $[\text{THTDP}][\text{FeCl}_4]$ **131** und $[\text{BMIM}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ **135** ersetzt. Die Ausbeuten von 24 %, 42 % und 33 % (Tabelle 13, Einträge 3-5) waren höher als mit Eisen(III)chlorid, blieben aber hinter der Maximalausbeute von 87 % des Systems von *Li et al.* mit einem komplexen Katalysator zurück. Es hat sich gezeigt, dass bei dieser Reaktion ein Eisenüberschuss keinen Einfluss hat. Die besten Ergebnisse wurden mit $[\text{THTDP}][\text{FeCl}_4]$ **131** erzielt. Als nächstes wurde $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Oxidationsmittel getestet. Die Ausbeuten verbesserten sich auf 78 %, was dafür spricht, dass die Reaktion durch einen gewissen Anteil an Wasser unterstützt wird (Tabelle 13, Eintrag 6). Das könnte

eine Erklärung für die besseren Ausbeuten mit den ionischen Flüssigkeiten als Oxidationsmittel sein. Ionische Flüssigkeiten sind in der Regel hygroskopisch und enthalten Wasser.^[1] Aufgrund der guten Ergebnisse mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde entschieden, dieses zunächst als Oxidationsmittel zu benutzen und sich auf den Austausch des Chlorbenzols zu konzentrieren. Imidazoliumsalze sind gut erforschte ionische Flüssigkeiten, die mit unterschiedlichsten Anionen kommerziell erhältlich sind. Daher wurden zunächst verschiedene [BMIM]-Salze als Ersatz für Chlorbenzol untersucht. Mit [BMIM][Cl] **2**, [BMIM][PF₆] **203** (Abbildung 98) und [BMIM][OAc] **158** wurde kein Produkt erhalten (Tabelle 13, Einträge 7-9). Dagegen ergab 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([BMIM][BF₄]) **204** (Abbildung 98) eine Ausbeute von 60 % und [BMIM][NTf₂] **160** eine Ausbeute von 66 %, wenn die Reaktionszeit auf 48 h verlängert wurde (Tabelle 13, Einträge 10-11).



Abbildung 98: Strukturformeln von [BMIM][PF₆] **203** und [BMIM][BF₄] **204**.

Imidazoliumsalze sind bekannt unter bestimmten Bedingungen Carbenspezies bilden zu können und sich im Unterschied zu anderen ionischen Flüssigkeiten leichter zersetzen (siehe Kapitel 1.1.3). Des Weiteren kann eine C-H-Aktivierung am C2-Atom des Imidazolium-Kations vorkommen.^[148] Aus diesem Grund wurden weitere ionische Flüssigkeiten in der Reaktion untersucht. Der Versuch EAN **9** als Lösungsmittel einzusetzen hat nicht zum Erfolg geführt (Tabelle 13, Eintrag 12). Mit den ionischen Flüssigkeiten Tetrabutylphosphoniumchlorid ([TBP][Cl]) **205** (Abbildung 99) und [THTDP][NTf₂] **161** wurden ebenfalls keine Ausbeuten erhalten (Tabelle 13, Einträge 13-14) während mit [THTDP][Cl] **193** eine Ausbeute von 17 % erzielt wurde (Tabelle 13, Eintrag 15).

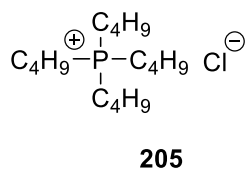
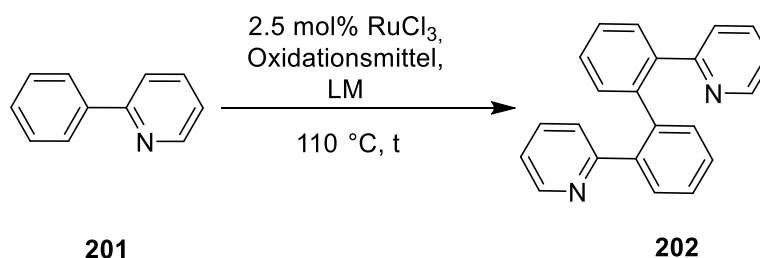


Abbildung 99: Strukturformel von [TBP][Cl] **205**.

Den größten Einfluss auf die Reaktion hatte [BuEt₃N][NTf₂] **154**. Die Ausbeute betrug bei einer Reaktionszeit von 16 h 45 %, bei 24 h 60 %, bei 48 h 83 % und bei 72 h 66 % (Tabelle 13, Einträge 16-19). Das beste Ergebnis wurde nach 48 h erzielt. Es ist davon auszugehen, dass sich das Produkt bei längeren Reaktionszeiten zersetzt. Bei den nachfolgenden Reaktionen wurde standardmäßig eine Reaktionszeit von 48 h gewählt. Mit [BuEt₃N][PF₆]

156 ergab sich eine niedrigere Ausbeute von 12 %, während [BuEt₃N][HSO₄] **157** kein Produkt ergab. Wurde ein Kation mit einer kürzeren Kohlenstoffkette verwendet, wie [ProEt₃N][NTf₂] **159**, reduziert sich die Ausbeute auf 63 % (Tabelle 13, Eintrag 22).

Tabelle 13: Lösungsmittelversuche bei der C-H-aktivierten oxidativen Kupplung von 2-Phenylpyridin **201**



Nr. ^a	Oxidationsmittel	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausbeute ^b
1 ^c	FeCl ₃	Chlorbenzol	110	16	27 %
2	FeCl ₃	Chlorbenzol	110	16	6 %
3	[BMIM][FeCl ₄] 127	Chlorbenzol	110	16	24 %
4	[THTDP][FeCl ₄] 131	Chlorbenzol	110	16	42 %
5	[BMIM][Fe ₂ Cl ₇] 135	Chlorbenzol	110	16	33 %
6	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	Chlorbenzol	110	16	78 %
7	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BMIM][Cl] 2	110	16	-
8	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BMIM][PF ₆] 203	110	16	-
9	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BMIM][OAc] 158	110	16	-
10	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BMIM][BF ₄] 204	110	48	60 %
11	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BMIM][NTf ₂] 160	110	48	66 %
12	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	EAN 9	110	16	-
13	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[TBP][Cl] 205	110	16	-
14	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[THTDP][NTf ₂] 161	110	16	-
15	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[THTDP][Cl] 193	110	16	17 %
16	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	16	45 %
17	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	24	60 %
18	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	83 %
19	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	72	66 %
20	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][PF ₆] 156	110	48	12 %
21	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][HSO ₄] 157	110	16	-
22	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[ProEt ₃ N][NTf ₂] 159	110	48	63 %

a: Reaktionsbedingungen: 1 eq 2-Phenylpyridin **201**, 0.8 eq Oxidationsmittel, 2.5 mol% RuCl₃ und 1 mL Chlorbenzol oder 0.5 mL ionische Flüssigkeit, 110 °C, b: Isolierte Ausbeuten, c: Ergebnis von *Li et al.*^[146].

Das Lösungsmittelscreening ergab, dass die besten Resultate unter Verwendung von [BuEt₃N][NTf₂] **154** mit einer Reaktionszeit von 48 h erzielt wurden (Tabelle 13, Eintrag 18). In

den folgenden Reaktionen wurde überwiegend diese ionische Flüssigkeit als Lösungsmittel verwendet und sich auf die Variation des Oxidationsmittels und Katalysators konzentriert. Zunächst wurde der Einfluss von Wasser auf die Reaktion weiter untersucht. Dazu wurde die ionische Flüssigkeit komplett mit Wasser ersetzt oder eine Mischung aus Wasser und $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** verwendet. Beide Reaktionen ergaben kein Produkt (Tabelle 14, Einträge 1-2). Als Nächstes wurde die Reaktionstemperatur variiert. Wurde die Temperatur auf 80 °C gesenkt, sank die Ausbeute auf 13 % und wurde sie auf 130 °C erhöht, sank die Ausbeute auf 71 % und ergab eine Mischung von untrennbaren Nebenprodukten (Tabelle 14, Einträge 3-4). Als Nächstes wurden verschiedene Oxidationsmittel untersucht. Mit $\text{FeNO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ wurde kein Produkt erhalten (Tabelle 14, Einträge 5-6), während die Reaktion mit $\text{Fe}(\text{OAC})_2$ zu einer Ausbeute von 6 % führte (Tabelle 14, Eintrag 7). Bei der Verwendung von Wasserstoffperoxid betrug die Ausbeute 36 % und eine Kombination aus $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit Wasserstoffperoxid ergab eine Ausbeute von 43 % (Tabelle 14, Einträge 8-9). Ohne Oxidationsmittel unter einer Luftatmosphäre fand die Reaktion nicht statt, aber wenn $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Oxidationsmittel benutzt wurde und die Reaktion unter Schutzgas durchgeführt wurde, reduzierte sich die Ausbeute auf 56 % (Tabelle 14, Einträge 10-11).

Im Mechanismus, den *Li et al.* in ihrer Arbeit gezeigt haben, fungiert FeCl_3 als Quelle von Chloridionen. Daher wurden verschiedene Chloridsalze unter einer Sauerstoffatmosphäre in der Reaktion eingesetzt, um diese Hypothese zu untersuchen. Zunächst wurde LiCl in Chlorbenzol verwendet, aber die Reaktion ergab kein Produkt. Wenn 1 eq LiCl unter Luft eingesetzt wurde, betrug die Ausbeute 19 %. Wurde zusätzlich Wasser zur Reaktion gegeben, scheiterte die Reaktion, während eine Ausbeute von 76 % erhalten wurde, wenn sie unter Sauerstoff durchgeführt wurde. Wurde die Menge an LiCl auf 0.5 eq reduziert und dabei Sauerstoff benutzt, betrug die Ausbeute 9 % (Tabelle 14, Einträge 12-16). Anstelle von LiCl wurden auch die Salze NaCl , KCl und MgCl_2 in der Reaktion eingesetzt. Mit NaCl wurde eine Ausbeute von 11 % erhalten, während die Reaktion mit KCl kein Produkt ergab. Die Reaktion mit MgCl_2 wurde in Chlorbenzol durchgeführt. Sie ergab kein Produkt (Tabelle 14, Einträge 17-19).

Um ein besseres Verständnis für die Reaktion zu gewinnen, wurde $\text{Li}(\text{NTf}_2)$ mit 0.5 eq und 1 eq eingesetzt. Beide Reaktionen ergaben kein Produkt, weshalb anzunehmen ist, dass Chloridionen für die Reaktion benötigt werden und Lithium nicht als Aktivator oder Co-Katalysator wirkt (Tabelle 14, Einträge 20-21).

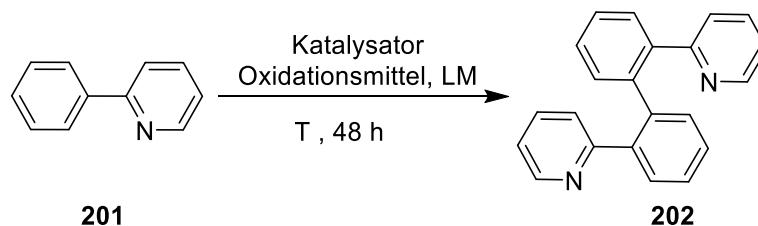
Wurde $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ unter einer Sauerstoffatmosphäre verwendet, war im Vergleich zu der Reaktion unter Luft (Tabelle 13, Eintrag 18) kein großer Einfluss auf die Ausbeute zu erkennen (83 %) (Tabelle 14, Eintrag 22). Ohne eine Chloridquelle mit Sauerstoff als

Oxidationsmittel ergab die Reaktion eine Ausbeute von 33 % (Tabelle 14, Eintrag 23). Eine Verringerung der eingesetzten Menge $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ von 0.8 eq zu 0.5 eq oder 0.25 eq senkte die Ausbeute auf 75 %, bzw. 41 % (Tabelle 14, Einträge 24-25).

Nachdem Eisen(III)chlorid-Hexahydrat als bestes Oxidationsmittel für das System bestimmt wurde, folgten Versuche, in denen der Katalysator variiert wurde. Cobalt(II)chlorid (CoCl_2), Kupfer(I)chlorid (CuCl), Kupfer(II)chlorid (CuCl_2) und Rhodium(III)chlorid Trihydrat ($\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) konnten die Reaktion nicht katalysieren (Tabelle 14, Einträge 26-29). Paladium(II)chlorid (PdCl_2) führte zu einer Ausbeute von 13 % (Tabelle 14, Eintrag 30). Die Reaktion konnte weder mit Iridium(I)chlorid-1,5-cyclooctadienkomplex ($[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$) noch von Platin(II)chlorid (PtCl_2) durchgeführt werden. Ruthenium(II)chlorid Hydrat ($\text{RuCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) ergab eine Ausbeute von 62 % (Tabelle 14, Einträge 31-33). Da die höchste Ausbeute mit RuCl_3 als Katalysator gefunden wurde, wurde die Menge auf 5 mol% erhöht. Es wurde eine Ausbeute von 75 % erzielt, was im ähnlichen Bereich liegt wie die Ausbeute mit einer geringeren Menge RuCl_3 (Tabelle 14, Eintrag 34). Ohne einen Katalysator konnte die Reaktion nicht ablaufen (Tabelle 14, Eintrag 35).

In weiteren Versuchen wurde evaluiert, ob die Reaktion mit UV-Licht oder bei Dunkelheit andere Ergebnisse liefert, da Rutheniumverbindungen als Photokatalysatoren bekannt sind.^[149] In der Dunkelheit wurde eine Ausbeute von 70 % und mit UV-Licht eine Ausbeute von 78 % erhalten (Tabelle 14, Einträge 36-37). Außerdem wurde die Reaktion in einem Mikrowellenofen bei 150 W, 110 °C für 20 min durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ergab die Reaktion eine Ausbeute von 25 % (Tabelle 14, Eintrag 38).

Tabelle 14: Einfluss verschiedener Oxidationsmittel auf die C-H-aktivierte oxidative Kupplung von 2-Phenylpyridin **201**



Nr. ^a	Katalysator	Oxidationsmittel	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausbeute ^b
1	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	H ₂ O	100	48	-
2	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154 / H ₂ O	100	48	-
3	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	80	48	13 %
4	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	130	48	71 %
5	RuCl ₃	FeNO ₃ · 9 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
6	RuCl ₃	K ₃ [Fe(CN) ₆]	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
7	RuCl ₃	Fe(OAc ₂)	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	6 %
8	RuCl ₃	H ₂ O ₂	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	36 %
9	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O/ H ₂ O ₂	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	43 %
10	RuCl ₃	-	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
11 ^c	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	56 %
12	RuCl ₃	LiCl	Chlorbenzol	110	16	-
13	RuCl ₃	LiCl	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	19 %
14	RuCl ₃	LiCl/H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
15	RuCl ₃	LiCl/O ₂	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	76 %
16 ^d	RuCl ₃	LiCl/O ₂	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	9 %
17	RuCl ₃	NaCl	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	11 %
18	RuCl ₃	KCl	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
19	RuCl ₃	MgCl ₂	Chlorbenzol	110	16	-
20	RuCl ₃	Li(NTf ₂)	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
21 ^e	RuCl ₃	Li(NTf ₂)	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
22	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O/ O ₂	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	80 %
23	RuCl ₃	O ₂	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	33 %
24 ^f	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	75 %
25 ^g	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	41 %
26	CoCl ₂	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
27	CuCl	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-

Nr. ^a	Katalysator	Oxidationsmittel	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausbeute ^b
28	CuCl ₂	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
29	RhCl ₃ · 3 H ₂ O	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
30	PdCl ₂	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	13 %
31	[Ir(cod)Cl] ₂	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
32	RuCl ₂ · x H ₂ O	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	62 %
33	PtCl ₂	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
34 ^h	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	75 %
35	-	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	-
36 ⁱ	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	70 %
37 ^j	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	48	78 %
38 ^k	RuCl ₃	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	[BuEt ₃ N][NTf ₂] 154	110	20	25 %

min

a: Reaktionsbedingungen: 1 eq 2-Phenylpyridin **201**, 0.8 eq Oxidationsmittel, 2.5 mol% Katalysator, 0.5 mL ionische Flüssigkeit, 110 °C, 48 h, b: Isolierte Ausbeuten, c: Unter N₂, d: 1 eq LiCl, e: 1 eq Li(NTf₂), f: 0.5 eq FeCl₃ · 6 H₂O, g: 0.25 eq FeCl₃ · 6 H₂O, h: 5 mol% RuCl₃, i: Unter Lichtausschluss, j: Unter UV-Licht (λ= 254 nm und 365 nm), k: Im Mikrowellenofen (150 W, 110 °C, 20 min).

Als bestes System für diese Reaktion hat sich 2.5 mol% RuCl₃ mit 0.8 eq FeCl₃ · 6 H₂O in [BuEt₃N][NTf₂] **154** bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C für 48 h erwiesen. Die dabei erzielte Ausbeute von 83 % entspricht der Ausbeute von *Li et al.*,^[146] wenn sie einen komplexen Katalysator wie [Ru(*p*-cymene)Cl₂]₂ verwenden. Die Vorteile der hier untersuchten Reaktion liegen in einem weniger schädlichen Lösungsmittel. Die Reaktionszeit muss zwar verlängert werden, dafür kann die ionische Flüssigkeit recycelt werden und kostengünstiges RuCl₃ eingesetzt werden.

Das Recycling der ionischen Flüssigkeit wurde wie in Abbildung 100 beschrieben durchgeführt. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus der ionischen Flüssigkeit, Edukten, Produkt, Oxidationsmittel und Katalysator, wurde in CH₂Cl₂ gelöst und mit wässriger NaHCO₃-Lösung gewaschen. Es hat sich gezeigt, dass es essentiell ist, eine Base bei der Aufreinigung zu benutzen, da ansonsten das Produkt nicht isoliert werden kann, da der Pyridinium-Stickstoff protoniert vorliegt. Außerdem sind Chloridionen als Base vorhanden, die als Ligand das RuCl₃ komplexieren, was später im Reaktionsmechanismus beschrieben wird. Anschließend wurde die organische Phase wiederholt mit Wasser gewaschen bis die wässrige Phase keine gelbe Färbung mehr zeigte. Dies lässt darauf schließen, dass keine Eisen(III)-Ionen in der wässrigen Lösung vorhanden sind. In diesem Schritt wurden das

Eisen und auch das Rutheniumsalz entfernt. Die organische Phase wurde über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die ionische Flüssigkeit wurde ohne erneutes Lösen mehrfach mit Diethylether extrahiert. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Trennung sauber erhalten. NMR-Untersuchungen haben gezeigt, dass die ionische Flüssigkeit nach dem Trocknen als reine Substanz vorliegt. Spuren von Verunreinigungen sind aber vermutlich trotzdem vorhanden, weil die Farbe der ionischen Flüssigkeiten von einem gelblichen Ton zu einem dunklen braun gewechselt hat. Der erneute Einsatz der gereinigten ionischen Flüssigkeit erfolgte unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die erste Reaktion (Tabelle 13, Eintrag 18). Es wurde sauberes Produkt erhalten, nachdem die Reaktionslösung säulenchromatographisch getrennt wurde. Allerdings reduzierte sich die Ausbeute im zweiten Durchlauf auf 71 %.

Durchführung des Recyclings der ionischen Flüssigkeit:

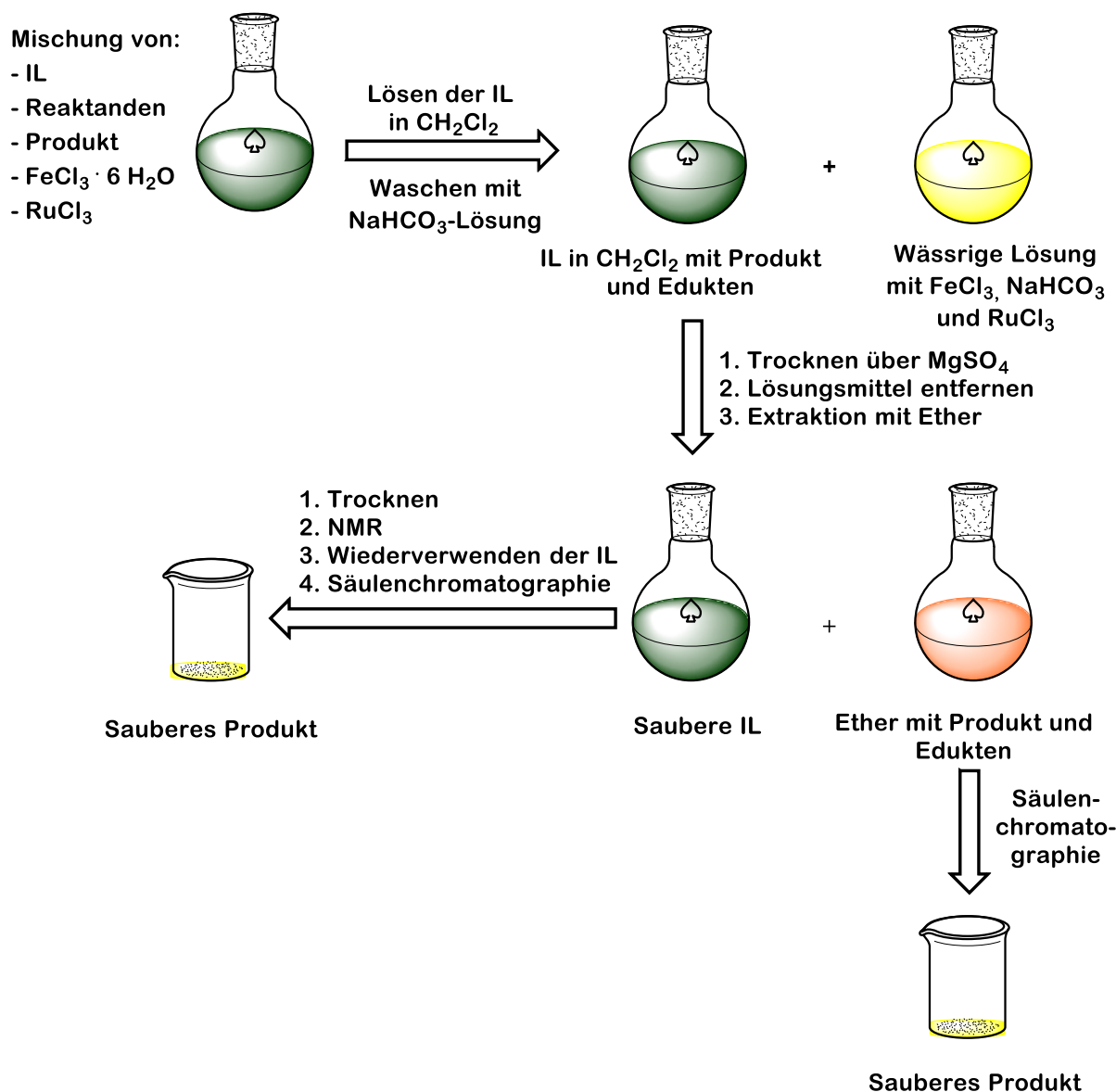


Abbildung 100: Recycling der ionischen Flüssigkeit

Ein möglicher Reaktionsmechanismus der oxidativen Kupplung von 2-Phenylpyridin **201** mit FeCl_3 als Oxidationsmittel ist in Abbildung 101 dargestellt. Zu Beginn koordiniert das 2-Phenylpyridin **201** an das RuCl_3 und formt durch eine chelatierende direkte C-H-Aktivierung das Intermediat **203**. Als nächstes verliert Intermediat **203** HCl durch eine reduktive Eliminierung, um das Intermediat **204** zu bilden. Ein zweites Molekül 2-Phenylpyridin **201** durchläuft den gleichen Prozess der chelatierenden direkten Aktivierung und Intermediat **206** bildet sich nachdem HCl freigesetzt wurde. Im letzten Schritt wird das oxidative Kupplungsprodukt **202** durch eine reduktive Eliminierung gebildet. Der Rutheniumkatalysator wird per Oxidation durch FeCl_3 regeneriert. Die Bildung von HCl wurde

über die Messung des pH-Wertes der Reaktionslösung, der im sauren Bereich liegt, nachgewiesen. Bei der Aufarbeitung der Reaktion war es nicht möglich Produkt zu isolieren, wenn keine Base wie Triethylamin **20** oder KHCO_3 benutzt wurde, um die Lösung zu neutralisieren. Daher ist anzunehmen, dass das Produkt protoniert vorliegt und sich daher aufgrund seiner ionischen Struktur besser in der ionischen Flüssigkeit löst als im Eluenten. Ohne Luft oder Sauerstoff reduziert sich die Ausbeute der Reaktion erheblich. Es ist möglich, dass das Eisen von Sauerstoff reoxidiert wird. Eine andere Möglichkeit ist, dass Eisen(III)chlorid nur als Chloridquelle dient und das Oxidationsmittel Sauerstoff ist. Es war möglich die Reaktion mit anderen Chloridsalzen wie LiCl durchzuführen, wenn Sauerstoff zugesetzt wurde. Um auszuschließen, dass das Lithium einen Einfluss auf die Reaktion hat, wurde die Reaktion auch mit dem Salz $\text{Li}(\text{NTf})_2$ durchgeführt. In diesem Fall wurde aber kein Produkt erhalten.

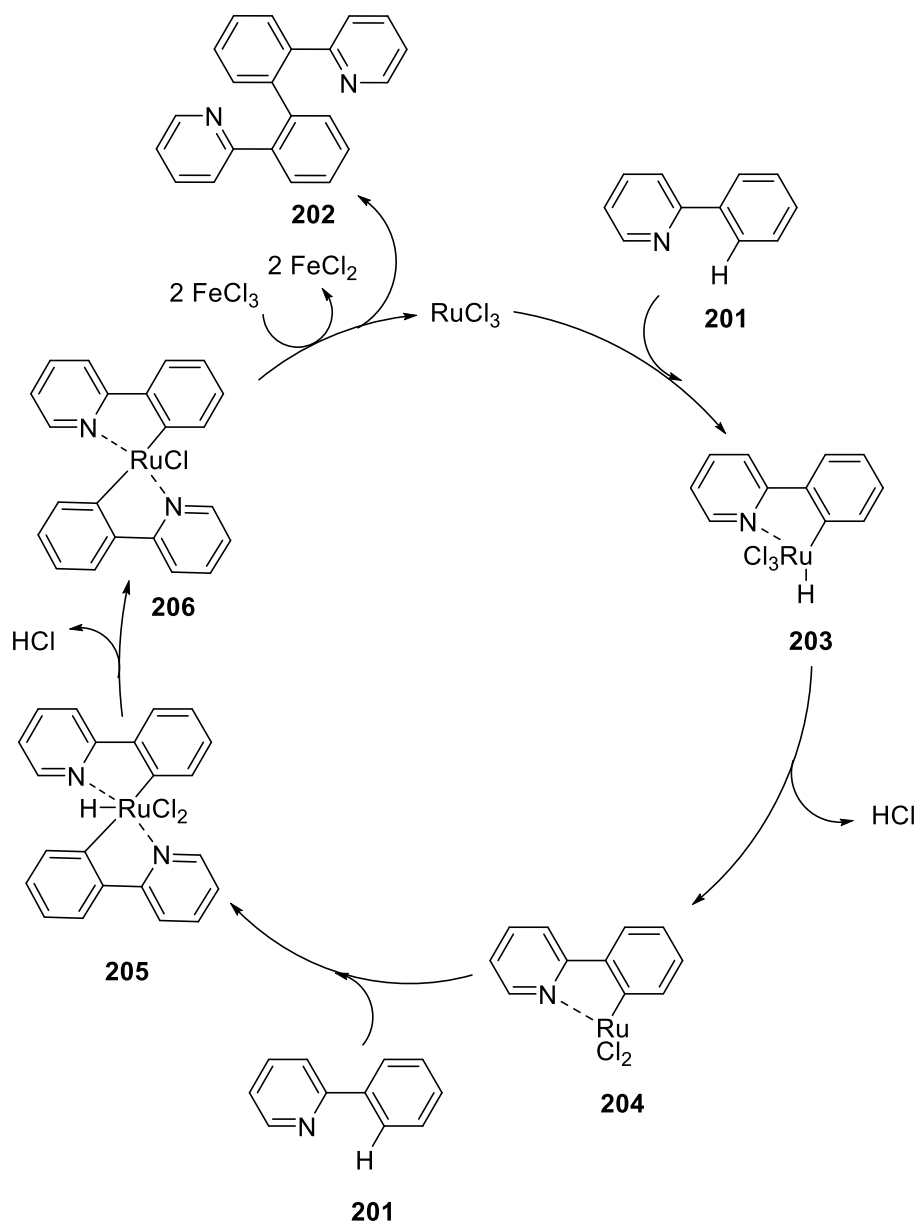


Abbildung 101: Mechanismus der oxidativen Kupplung von 2-Phenylpyridin **201**.

2.4.2 Darstellung von Pyridinderivaten durch Suzuki-Kupplungsreaktionen

Das Reaktionssystem der in Kapitel 2.4.1 untersuchten oxidativen Kupplungsreaktion sollte auf seine Vielseitigkeit geprüft werden, indem es mit anderen Edukten eingesetzt wurde (siehe Kapitel 2.4.3 und 2.4.4). Ein Teil der verwendeten Verbindungen wurde dabei durch eine Suzuki-Kupplung in dieser Arbeit synthetisiert.

Die Synthese der Pyridinderivate **207-209** erfolgte nach einer Methode von *Liu et al.*^[150] Hierbei wurde ein Arylbromid **210** mit einer Arylboronsäure **211** umgesetzt und dabei 0.5 mol% PdCl₂ als Katalysator und K₂PO₄ · 7 H₂O als Additiv verwendet. Die Reaktanden wurden in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser bei RT für 30 min gerührt (Abbildung 102).

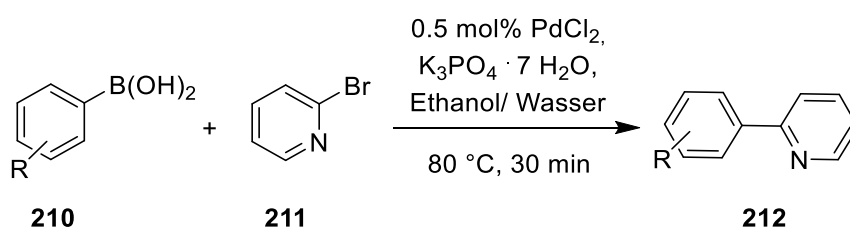


Abbildung 102: Schema der Suzuki-Reaktion zur Herstellung von Pyridinderivaten **212**.

Nach dieser Methode wurden 2-(*m*-Tolyl)pyridin **207**, 2-(4-Methoxyphenyl)pyridin **208** und 2-(4-Fluorphenyl)pyridin **209** mit 80 %, 84 % und 79 % Ausbeute isoliert (Tabelle 15, Einträge 1-3).

Tabelle 15: Pyridinarylderivate

Nr. ^a	Struktur	Name	Ausbeute ^b
1	 207	2-(<i>m</i> -Tolyl)pyridin	80 %
2	 208	2-(4-Methoxyphenyl)pyridin	84 %
3	 209	2-(4-Fluorphenyl)pyridin	79 %

a: Reaktionsbedingungen: 1 eq 2-Brompyridin, 1.5 eq Boronsäure, 0.5 mol% PdCl₂, 3 eq K₂PO₄ · 7 H₂O, 15 mL Ethanol, 15 mL Wasser, 80 °C, 30 min, b: Isolierte Ausbeuten.

2.4.3 Anwendung der Ruthenium-katalysierten oxidativen Kupplungsreaktion mit Eisen(III)chlorid

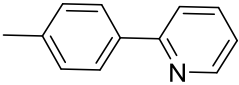
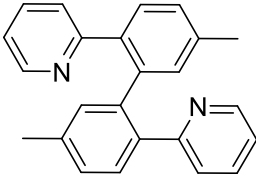
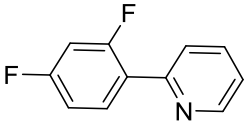
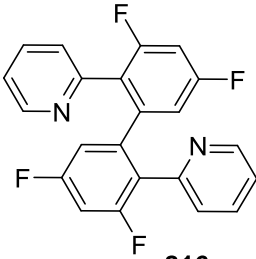
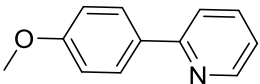
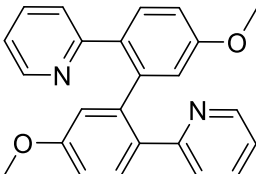
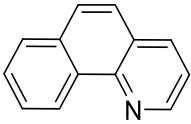
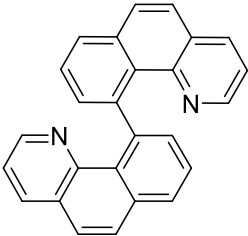
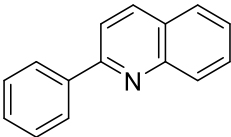
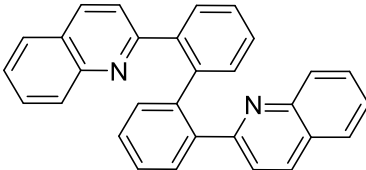
Die in Kapitel 2.2.1 vorgestellte Ruthenium-katalysierte oxidative Kupplungsreaktion von 2-Phenylpyridin **201** ergab sowohl mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Oxidationsmittel, als auch mit LiCl als Additiv in Kombination mit Sauerstoff sehr gute Ausbeuten (Tabelle 13, Eintrag 18 und Tabelle 14, Eintrag 15). Um die Vielseitigkeit der Reaktion zu zeigen, wurde sie mit verschiedenen Verbindungen durchgeführt. In diesem Kapitel wird die Reaktion mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ behandelt. Die Reaktionsergebnisse mit LiCl und Sauerstoff werden in Kapitel 2.4.4 besprochen.

C-H-Aktivierungen und oxidative Kupplungen von Phenylderivaten werden in mehreren Reviews behandelt.^[87, 151-153] *Taillefer et al.*^[154] haben Anisol **223** mit 85 % Ausbeute in einer Eisen-katalysierten, *tert*-Butyllithium unterstützten Homokupplung zu Produkt **224** umgesetzt. *Pouillote et al.*^[155] konnten Spuren des Homokupplungsproduktes von Phenol **61** als Nebenprodukt der Reaktion von wässrigen Chloriten, aktiviertem Kohlenstoff und Phenol **61** nachweisen.

Zunächst wurden Pyridinderivate in der Reaktion eingesetzt. Die Reaktionen erfolgten mit 2.5 mol% RuCl_3 und 0.8 eq $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** bei einer Temperatur von 110 °C für 48 h. Die Reaktion ergab mit 2-(*p*-Tolyl)pyridin **213** eine Ausbeute von 75 % und mit 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin **215** eine Ausbeute von 39 % (Tabelle 16, Einträge 1-2). Mit 2-(4-Methoxyphenyl)pyridin **208**, Benzochinolin **218** und 2-Phenylchinolin **220** wurde kein Produkt erzielt (Tabelle 16, Einträge 3-6).

Die Reaktion konnte mit einer fluorierten und einer alkylierten Verbindung durchgeführt werden. Die fluorierte Verbindung **215** verhält sich ähnlich wie ein nicht substituiertes Phenyl, da beide Fluoratome in *meta*-Position zur Kupplungsposition stehen. Die Reaktion wird dadurch begünstigt, dass die fluorierte Verbindung **215**, ebenso wie die methylierte Verbindung **213** im Übergangszustand durch einen +M-Effekt eine erhöhte Elektronendichte an der Kupplungsposition aufweist. Das Methoxyderivat **208** sollte wegen eines vorhandenen +M-Effektes ähnlich reagieren. Die Reaktion ist mit dieser Verbindung jedoch nicht durchführbar, da der Sauerstoff der Methoxygruppe bei der Koordination am Katalysator in Konkurrenz zum Stickstoff des Pyridinringes steht. Die Verbindungen **218** und **220** reagieren mit diesem System nicht, da das aromatische System die Basizität des Stickstoffes senkt.

Tabelle 16: Ruthenium-katalysierte oxidative Kupplungsreaktion mit Eisen(III)chlorid und 2-Phenylpyridinderivaten

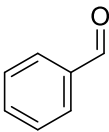
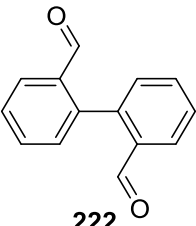
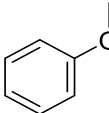
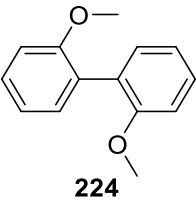
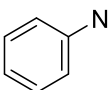
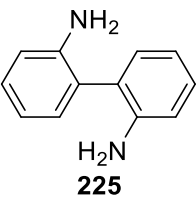
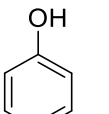
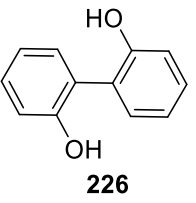
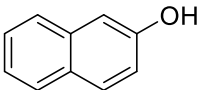
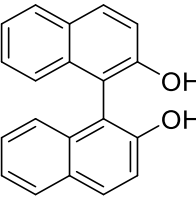
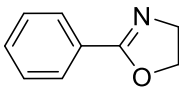
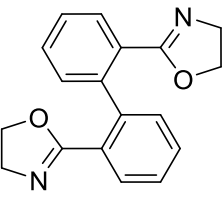
Nr. ^a	Edukt	Erwartetes Produkt	Ausbeute ^b
1	 213	 214	75 %
2	 215	 216	39 %
3	 208	 217	—
4	 218	 219	—
5	 220	 221	—

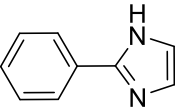
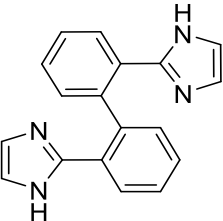
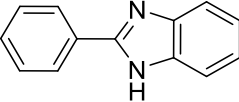
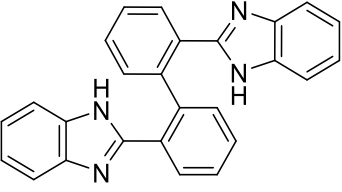
a: Reaktionsbedingungen: 1 eq 2-Phenylpyridinderivat, 0.8 eq $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 2.5 mol% RuCl_3 , 0.5 mL $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154**, 110 °C, 48 h, b: Isolierte Ausbeuten.

Als Nächstes wurden Homokupplungsreaktionen mit Phenylderivaten durchgeführt. Die Reaktionen erfolgten mit 2.5 mol% RuCl_3 und 0.8 eq $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** bei einer Temperatur von 110 °C für 48 h. Sie wurde mit Benzaldehyd **4**, Anisol **223**, Anilin **120**, Phenol **61**, 2-Naphthol **113**, 2-Phenyl-4,5-dihydrooxazol **227**, 2-Phenylimidazol **229** und 2-Phenylbenzimidazol **231** durchgeführt. Keine der Verbindungen wurde zum Produkt umgesetzt. In Tabelle 17 sind die verwendeten Phenolderivate und die erwarteten Kupplungsprodukte gezeigt.

Es hat sich gezeigt, dass die Reaktion ohne Pyridinyl als dirigierende Gruppe nicht durchführbar ist. Daher ist anzunehmen, dass Pyridinyl in der Komplexbildung mit dem Ru-Katalysator eine entscheidende Rolle spielt. Strukturell ähnliche Verbindungen wie 2-Phenyl-4,5-dihydrooxazol **227**, 2-Phenylimidazol **229** und 2-Phenylbenzimidazol **231** konnten in der Homokupplung ebenfalls nicht eingesetzt werden. Sie aktivieren die Verbindung entweder nicht ausreichend, oder koordinieren nicht am Katalysator.

Tabelle 17: Ruthenium-katalysierte oxidative Kupplungsreaktion mit Eisen(III)chlorid und Phenylderivaten

Nr. ^a	Edukt	Erwartetes Produkt	Ausbeute
1	 4	 222	—
2	 223	 224	—
3	 120	 225	—
4	 61	 226	—
5	 113	 114	—
6	 227	 228	—

Nr. ^a	Edukt	Erwartetes Produkt	Ausbeute
7	 229	 230	—
8	 231	 232	—

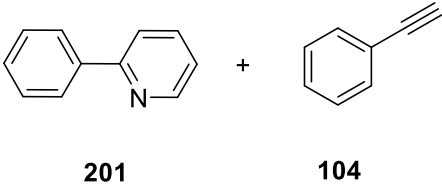
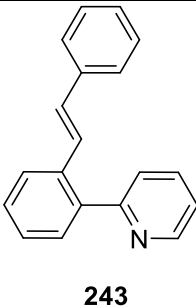
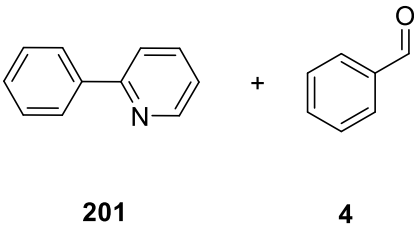
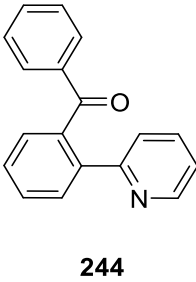
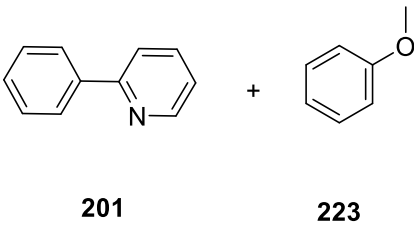
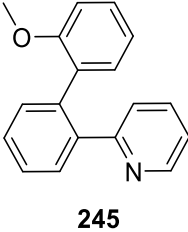
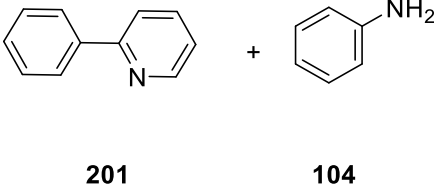
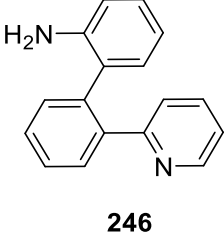
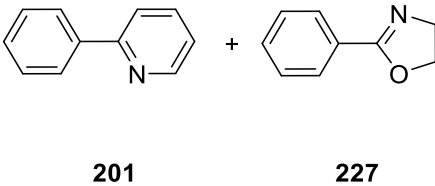
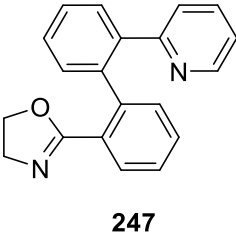
a: Reaktionsbedingungen: 1 eq Phenylderivat, 0.8 eq $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 2.5 mol% RuCl_3 , 0.5 mL $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154**, 110 °C, 48 h.

Ackermann *et al.*^[156] haben die C-H-aktivierte oxidative Kreuzkupplungsreaktion mit 2-Phenylpyridin **201** und Verbindungen mit endständiger Mehrfachbindung durchgeführt und dabei mit einem Ruthenium-Katalysator gute Ausbeuten erzielt. Daher wurde untersucht, ob mit dem in dieser Arbeit entwickeltem System Kreuzkupplungen zwischen 2-Phenylpyridin **201** und Verbindungen mit endständiger Doppelbindung durchführbar sind. Hierfür wurden 2-Phenylpyridin **201** und das endständige Alken oder Alkin in gleichen Stoffmengen verwendet. Außerdem wurden in der Reaktion 2.5 mol% RuCl_3 und 1.6 eq $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** bei einer Temperatur von 110 °C für 48 h benutzt. Die Reaktion wurde anhand von 2-Phenylpyridin **201** mit 1-Nonen **233**, Allylbenzol **235**, 3-Brompropen **237**, Allylacetat **239**, Allylalkohol **241** oder Phenylacetylen **104** durchgeführt. Keine Reaktion ergab Produkt (Tabelle 18, Einträge 1-6).

Danach wurden Phenylderivate in der Kreuzkupplung verwendet. Die Homokupplung von Phenylderivaten war nicht durchführbar (siehe Tabelle 16), da vermutlich die Pyridinylgruppe zur Koordination am Katalysator benötigt wird. Daher sollte getestet werden, ob es ausreicht, wenn 2-Phenylpyridin **201** vom Katalysator koordiniert und aktiviert wird und anschließend die Kupplung mit der Phenylverbindung erfolgt. Es wurden Benzaldehyd **104**, Anisol **223**, Anilin **104** und 2-Phenyl-4,5-dihydrooxazol **227** mit 2-Phenylpyridin **201** kombiniert. Keine dieser Reaktionen konnte erfolgreich durchgeführt werden (Tabelle 18, Einträge 7-10). Es wurden auch Kreuzkupplungen mit 1-Diphenylmethanimin **185** und Triethylsilan **249**, sowie die Tandemreaktion aus Kapitel 2.3.1.2 mit der Methode durchgeführt. Auch diese Reaktionen ergaben kein Produkt (Tabelle 18, Einträge 11-13).

Tabelle 18: Ruthenium-katalysierte oxidative Kreuzkupplungsreaktion mit Eisen(III)chlorid

Nr. ^a	Edukte	Produkt	Ausbeute
1	201 + 233	234	—
2	201 + 235	236	—
3	201 + 237	238	—
4	201 + 239	240	—
5	201 + 241	242	—

Nr. ^a	Edukte	Produkt	Ausbeute
6	 201 104	 243	—
7	 201 4	 244	—
8	 201 223	 245	—
9	 201 104	 246	—
10	 201 227	 247	—

Nr. ^a	Edukte	Produkt	Ausbeute
11	 <chem>c1ccc(cc1)-c2ccncc2</chem> + <chem>c1ccc(cc1)/N=C/c2ccccc2</chem> 201 185 248	—	
12	 <chem>c1ccc(cc1)-c2ccncc2</chem> + <chem>CC[Si](CC)CC</chem> 201 249 250	—	
13 ^b	 <chem>O=Cc1ccccc1</chem> + <chem>Nc1ccccc1</chem> + <chem>C#Cc1ccccc1</chem> 4 120 104 184	—	

a: Reaktionsbedingungen: 1 eq 2-Phenylacetylen **201**, 1 eq Reaktand, 2.5 mol% RuCl₃, 1.6 eq FeCl₃ · 6 H₂O, 0.5 mL [BuEt₃N][NTf₂] **154**, 110 °C, 48 h, b: 1 eq Benzaldehyd **4**, 1.05 eq Anilin **120**, 1.5 eq Phenylacetylen **104**.

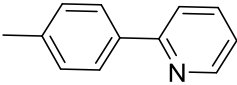
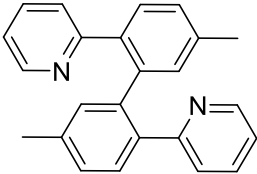
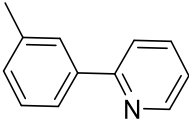
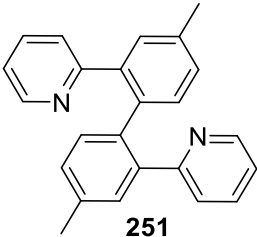
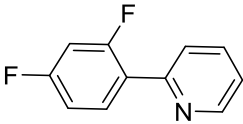
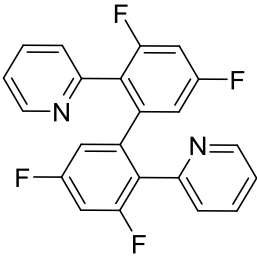
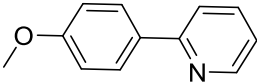
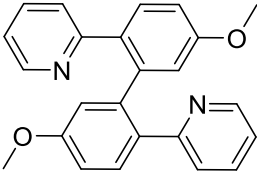
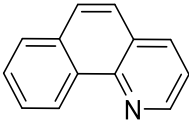
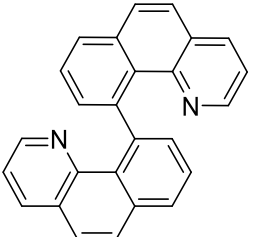
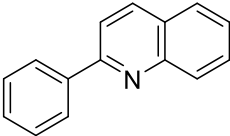
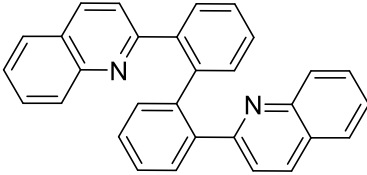
Die Untersuchung der Ruthenium-katalysierten oxidativen Kupplungsreaktion mit Eisen(III)chlorid ergab, dass das System für die Mehrzahl der ausgewählten Verbindungen nicht nutzbar war. Die benutzten Phenylderivate ergaben kein Produkt. Ebenso war die Kreuzkupplung mit Verbindungen mit endständiger Mehrfachbindung oder Phenylderivaten nicht erfolgreich, was darauf hinweist, dass die Pyridinylgruppe zur Aktivierung der Ausgangsverbindung und Koordination am Katalysator notwendig ist. Die Homokupplung der 2-Phenylpyridinderivate zeigte eine Tendenz dafür, dass Gruppen, die eine hohe Elektronendichte im Phenyl-Ring erzeugen, die Reaktivität der Verbindung in dieser Reaktion erhöht. Aromatische Systeme deaktivieren vermutlich den koordinierenden Stickstoff des Pyridinrings. In weiteren Versuchen sollte untersucht werden, ob die Tendenzen sich bestätigen. Insbesondere Methylgruppen und Fluorverbindungen könnten vermutlich mit dieser Methode umgesetzt werden.

2.4.4 Anwendung der Ruthenium-katalysierten C-H-aktivierten oxidativen Kupplungsreaktion mit LiCl und Sauerstoff

Die Ruthenium-katalysierte oxidative Kupplungsreaktion von 2-Phenylpyridin **201** mit LiCl und Sauerstoff ergab eine Ausbeute von 76 % (Tabelle 14, Eintrag 15, siehe 2.2.3). Zur weiteren Untersuchung wurde die Reaktion mit verschiedenen 2-Phenylpyridinderivaten durchgeführt. Die Reaktionen wurden mit 2.5 mol% RuCl_3 , 0.8 eq LiCl in $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** bei 110 °C für 48 h unter Sauerstoff durchgeführt. Die Tolylderivate 2-(*p*-Tolyl)pyridin **213** und 2-(*m*-Tolyl)pyridin **207** ergaben Ausbeuten von 27 % und 62 % (Tabelle 19, Einträge 1-2). Mit 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin **215** wurde eine Ausbeute von 55 % erhalten (Tabelle 19, Eintrag 3). Die Reaktionen mit 2-(4-Methoxyphenyl)pyridin **208**, Benzochinolin **218** und 2-Phenylchinolin **220** ergaben kein Produkt (Tabelle 19, Einträge 3-6).

Die Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse aus 2.4.3. Auch hier war die Reaktion nur mit Verbindungen durchführbar, die hohe Elektronendichte im Phenylring erzeugen und im Übergangszustand einen +M-Effekt besitzen. Die Ausbeuten unterscheiden sich von denen der Reaktion mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Während 2-(*p*-Tolyl)pyridin **213** hier eine Ausbeute von 27 % ergab (Tabelle 19, Eintrag 1), betrug sie in der Reaktion mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 75 % (Tabelle 16, Eintrag 1). Wurde 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin **215** eingesetzt, betrug die Ausbeute der Reaktion mit LiCl als Additiv 55 % (Tabelle 19, Eintrag 3) und bei der Reaktion mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 39 % (Tabelle 16, Eintrag 2). Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Reaktion mit LiCl über einen anderen Mechanismus verläuft. Das Eisensalz könnte auch an die Reaktanden koordinieren und einen aktivierenden Effekt haben. Genau wie in den Versuchen in Kapitel 2.4.3 senkte die Methoxygruppe in Verbindung **208** die Reaktivität. Die Vergrößerung des aromatischen Systems am Heterocyclus in den Verbindungen **218** und **220** senkt die Lewis-Basizität des Stickstoffs und verringert so die Möglichkeit zur Koordinierung am Katalysator.

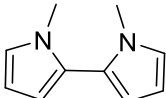
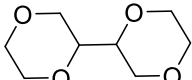
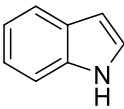
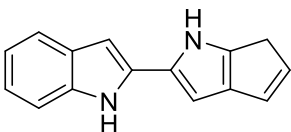
Tabelle 19: Ruthenium-katalysierte oxidative Kupplungsreaktion mit Lithiumchlorid und Sauerstoff und 2-Phenylpyridinderivaten

Nr. ^a	Edukt	Erwartetes Produkt	Ausbeute ^b
1	 213	 214	27 %
2	 207	 251	62 %
3	 215	 216	55 %
4	 208	 217	—
5	 218	 219	—
6	 220	 221	—

a: Reaktionsbedingungen: 1 eq 2-Phenylpyridinderivat, 1 eq LiCl, 2.5 mol% RuCl₃, 0.5 mL [BuEt₃N][NTf₂] **154**, O₂, 110 °C, 48 h, b: Isolierte Ausbeuten.

Neben der Untersuchung von 2-Phenylpyridinderivaten wurden die Verbindungen **252**, **254** und **256** in der Homokupplungsreaktion eingesetzt (Tabelle 20, Einträge 1-3). *Bao et al.*^[157] haben in C-H-Aktivierungen Azole umgesetzt und dabei Ausbeuten zwischen 80 % und 90 % erhalten. Sie benutzten in der Reaktion einen Kupferkatalysator unter Sauerstoffatmosphäre. Indole wurden von *Zhang et al.*^[158] mit einem Palladium-Katalysator und Kupferacetat als Oxidationsmittel in Ausbeuten von bis zu 92 % umgesetzt.

Tabelle 20: Ruthenium-katalysierte oxidative Homokupplungsreaktion mit Lithiumchlorid und Sauerstoff

Nr. ^a	Edukt	Erwartetes Produkt	Ausbeute ^b
1	 252	 253	—
2	 254	 255	—
3	 256	 257	—

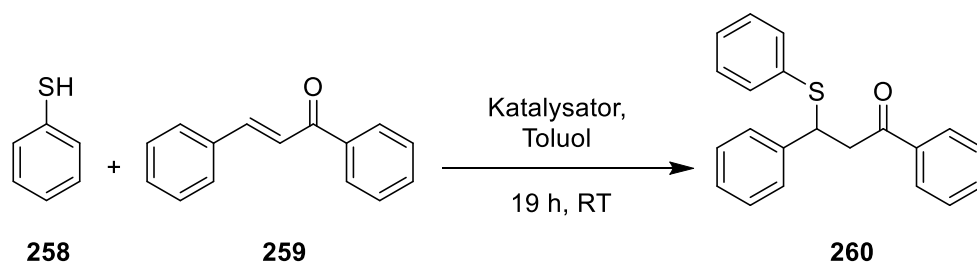
a: Reaktionsbedingungen: 1 eq Edukt, 1 eq LiCl, 2.5 mol% RuCl₃, 0.5 mL [BuEt₃N][NTf₂] **154**, O₂, 110 °C, 48 h, b: Isolierte Ausbeuten.

Die vorgestellten Reaktionen haben gezeigt, dass LiCl und Sauerstoff als Oxidationsmittel und Additive mit 2-Phenylpyridinderivaten verwendbar sind. Auch hier sind Gruppen mit der Fähigkeit die Elektronendichte des aromatischen Ringes zu erhöhen vorteilhaft. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um diese Tendenz zu belegen. Wahrscheinlich lassen sich besonders gut Systeme mit Methyl- und Fluorgruppen in dieser Reaktion einsetzen. Möglicherweise sind auch Verbindungen mit längeren Alkylketten umsetzbar, was aber noch durch weitere Experimente überprüft werden muss.

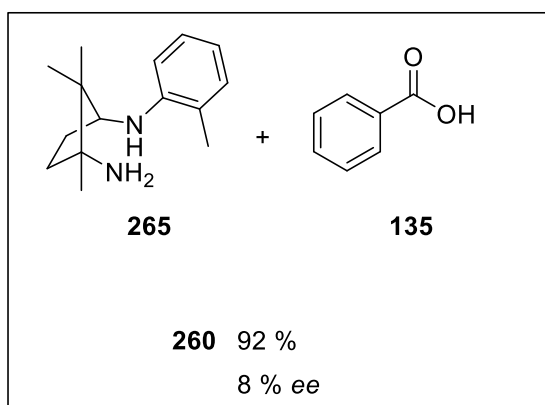
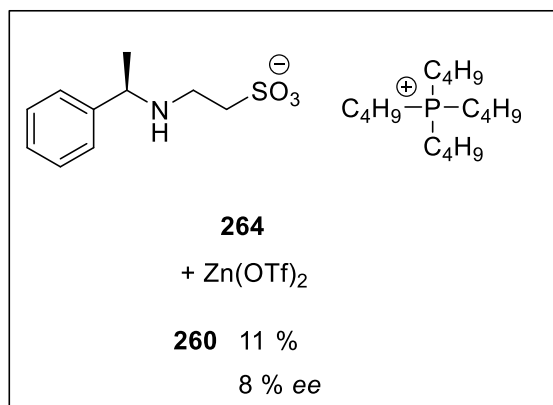
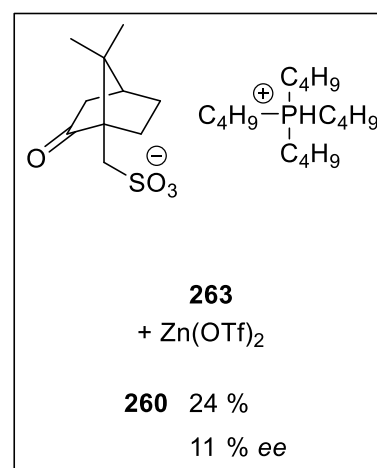
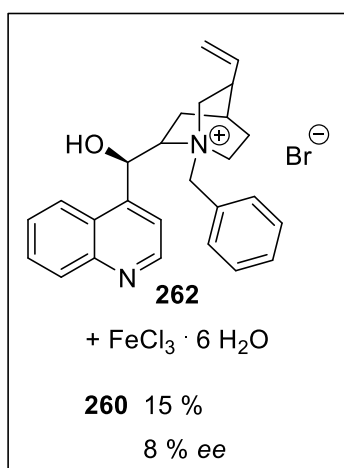
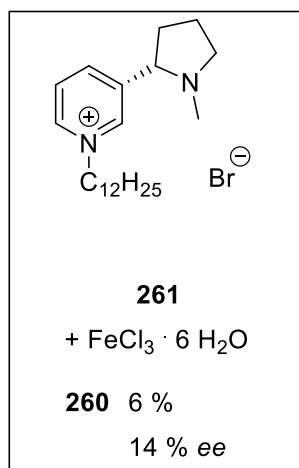
2.5 Versuche mit chiralen ionischen Flüssigkeiten und Salzen

Wie bereits in den Kapiteln 1.3.2.1 und 2.3.3.4 beschrieben ist chirales BINOL **114** und seine Derivate von besonderer Bedeutung in der Katalyse. Als Bestandteil von chiralen Katalysatoren kann es jedoch nur eingesetzt werden, wenn es in enantiomerenreiner Form vorliegt. Um enantiomerenreine Substanzen zu erhalten, kann in der Synthese eine enantiomerenreine Ausgangsverbindung eingesetzt werden. Soll die Chiralität erst in der Reaktion generiert werden, können je nach System chirale Katalysatoren und Auxilliare oder circulares Licht^[156] verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Substanz racemisch herzustellen und anschließend in die einzelnen Enantiomere zu trennen. Das kann beispielsweise mit einer chiralen Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*high performance liquid chromatography*: HPLC) durchgeführt werden.^[159]

Im Masterstudium^[142] wurden chirale ionische Katalysatoren in der chiralen Michael-Reaktion von Thiophenol **258** und 1,3-Diphenypropenon (Chalkon) **259** verwendet. Dabei wurden Nicotinderivate **261**, Cinchona-Alkaloide **262**, Terpenderivate **263**, ((1-Phenylethyl)amino)ethansulfonate **264** und Campherdiaminderivate **265** mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Zinktrifluormethansulfonat ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$) oder Benzoesäure **135** kombiniert, um die katalytische Aktivität der chiralen Substanzen zu erhöhen. Die Ausbeuten der Reaktion variierten ebenso wie die Enantiomerenüberschüsse abhängig von der Substanzklasse. In Abbildung 103 sind einige Beispiele für diese Reaktionen gezeigt. Das Nicotinderivat **261** ergab in Kombination mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ eine Ausbeute von 6 % und einen ee-Wert von 14 %. Mit dem Cinchona-Alkaloid **262** mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ betrug die Ausbeute 15 % und der ee-Wert 8 %. Das Terpenderivat **263** führte mit $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ zu einer Ausbeute von 24 % und einem ee-Wert von 11 %. Mit dem ((1-Phenylethyl)amino)ethansulfonat **264** wurden beim Einsatz mit $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ eine Ausbeute von 11 % und 8 % ee erhalten. Das Campherdiaminderivat **265** ergab mit Benzoesäure **135** eine Ausbeute von 92 % und einen ee-Wert von 8 %. Die Untersuchung der Reaktion zeigte, dass mit den verwendeten chiralen Salzen nur geringe ee-Werte generiert werden konnten.



Verwendete Katalysatoren:



Angabe der Ausbeute und des Enantiomerenüberschusses: **260**: Ausbeute %
 Enantiomerenüberschuss %

Abbildung 103: Auswahl der Ergebnisse der chiralen Michael-Reaktion von Thiophenol **258** und 1,3-Diphenylpropenon (Chalkon) **259** mit chiralen Salzen.

Wegen der Erfahrungen in der chiralen Synthese und dem Interesse an der Anwendung von chiralen Salzen in diesem Arbeitskreis,^[33-35, 160-164] wurde in dieser Arbeit die chirale Extraktion mit chiralen Salzen als eine Methode zur Separation von Racematen in ihre Enantiomere untersucht.

2.5.1 Naturstoff-basierte Salze zur chiralen Erkennung in NMR-Messungen

F. Pippert^[135] und F. Liu^[136] haben verschiedene Salze auf ihre Fähigkeit zur chiralen Erkennung im NMR untersucht (siehe 1.4 und 2.2.5). Dazu wurden Cinchonaderivat-Salze, Phenylaminosulfonate und auf Campher-basierende Salze auf ihre Fähigkeit zur Bildung von diastereomeren Aggregaten untersucht.

Die auf den Naturstoffen Campher und Cinchona basierenden Salze **266**,^[104] **267**,^[104] **169**^[104] und **173**^[104] in Abbildung 104 wurden enantiomerenrein eingesetzt.

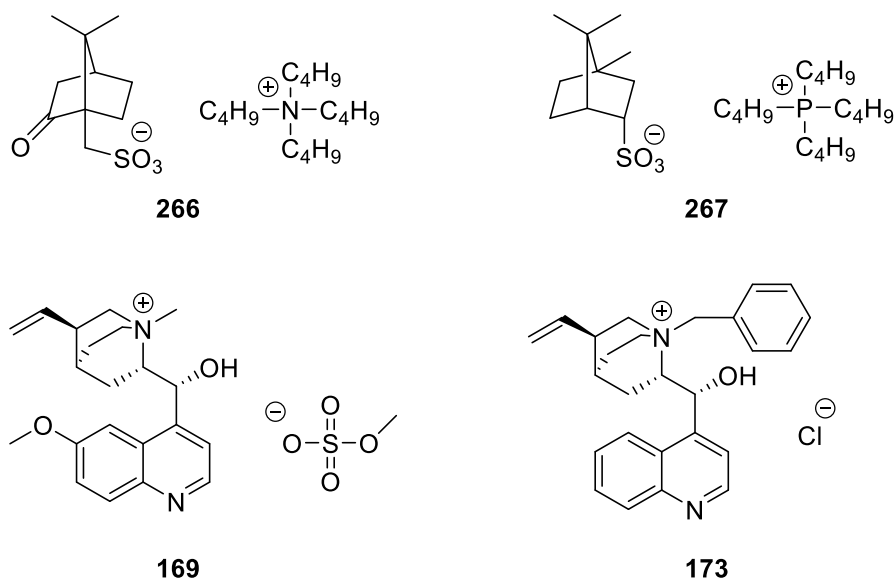


Abbildung 104: Campher-basierte Salze und Cichonaderivatsalze für den Einsatz als Auxiliare in der chiralen Erkennung.

Die chiralen Verbindungen BINOL **114**, 1-Phenylethanol **268** und Carvon **269** wurden als Racemate genutzt (Abbildung 105).

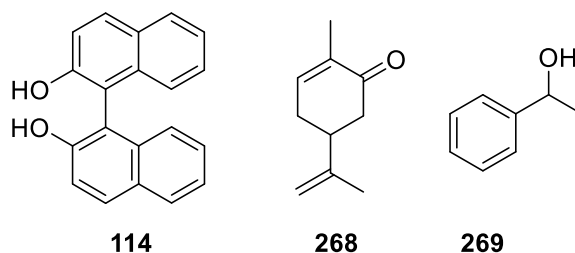


Abbildung 105: In der chiralen Erkennung eingesetzte racemische Verbindungen.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden in Chloroform durchgeführt. Dadurch wurden Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit den gelösten Substanzen minimiert, da

Chloroform relativ unpolar ist und keine Wasserstoff-Brückenbindungen ausbildet. Die besten Messergebnisse wurden mit sauerstoff- und wasserfreien Proben erzielt. Sauerstoff ist ein Diamagnet,^[165] der im NMR-Spektrum zu einer Peakverbreiterung führt, während Wasser als Wasserstoffbrückenbildner die intermolekularen Interaktionen unterdrücken kann.

Die NMR-Proben wurden mit Substanzen präpariert, die vorab über mehrere Tage im Hochvakuum getrocknet wurden. Die trockenen Feststoffe wurden in NMR-Röhrchen mit Septum gegeben und unter einer Stickstoffatmosphäre mit trockenem, entgastem Lösungsmittel vermessen.

Die Proben mit Carvon **268** zeigten mit keinem der Salze **266**, **267**, **169** und **173** eine Signalaufspaltung oder Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum. Die Campher-basierten Salze **279** und **280** führten mit BINOL **114** ebenfalls zu keiner veränderten chemischen Verschiebung. Das Cinchona-basierte Salz **169** erzeugte kombiniert mit BINOL **114** eine Signalaufspaltung und Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 106). Auch die Verwendung von 1-Phenylethanol **269** mit dem Cinchona-Salz **173** ergab eine Signalaufspaltung.

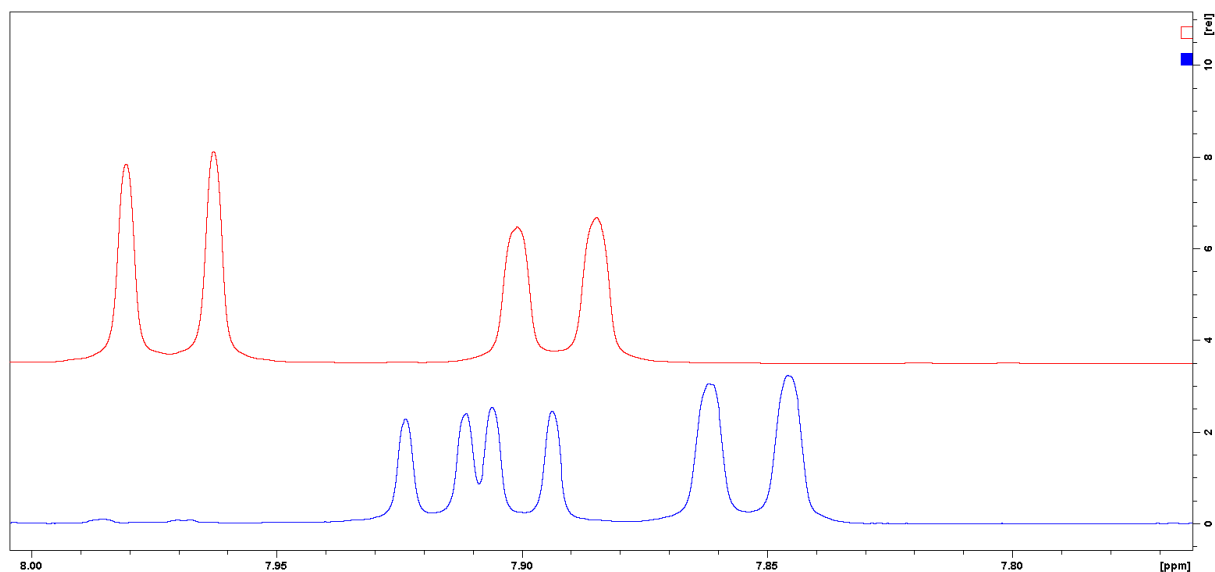


Abbildung 106: Aufspaltung eines Signals des BINOLs **114** durch **169** im ^1H -NMR-Spektrum.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass Carvon **268** im Unterschied zu BINOL **114** und 1-Phenylethanol **269** mit keinem der chiralen Salze eine Signalaufspaltung im ^1H -NMR-Spektrum zeigte. Carvon **268** unterscheidet sich strukturell von den beiden anderen Substanzen durch fehlende Hydroxygruppen und Aromatizität. Daher kann davon ausgegangen werden, dass diese Strukturelemente in diesem Fall Interaktionen mit den chiralen Salzen begünstigen. Die Signalaufspaltung in den Spektren von BINOL **114** mit **169**,

sowie **269** mit **173** ist ein Hinweis auf die Ausbildung von diastereomeren Aggregaten. In Abbildung 107 sind die relevanten intermolekularen Wechselwirkungen von BINOL **114** mit **169** dargestellt. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass Wasserstoffbrückenbindungen von zentraler Bedeutung sind, was auch dadurch bestätigt wird, dass die Aufspaltung bei Messungen im wasserhaltigen Lösungsmittel nicht auftritt. Die Wasserstoffbrückenbindungen können sowohl von der Hydroxygruppe des Kations als auch von den Sauerstoffen des Anions ausgebildet werden. Außerdem kommt es zwischen den aromatischen Systemen vom Kation und BINOL **114** zu π - π -Wechselwirkungen.

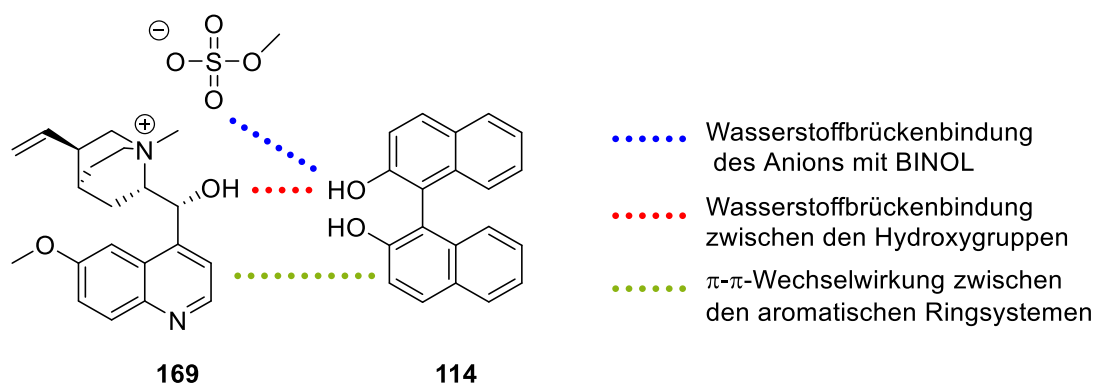


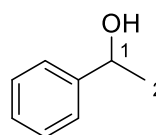
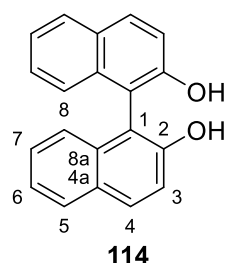
Abbildung 107: Mögliche Wechselwirkungen bei der diastereomeren Aggregatbildung von BINOL **114** mit **169**.

Nachdem sich ergeben hatte, dass Cinchona-Derivate von den untersuchten chiralen Verbindungen am besten geeignet sind, wurden weitere Versuche mit Salzen mit Cinchona-basierten Kationen durchgeführt, um den Einfluss von Anionen auf die Bildung von diastereomeren Aggregaten zu evaluieren. Die aus Anionenmetathesen (siehe 2.2.5) gewonnen Salze wurden unter den gleichen Bedingungen wie in den vorherigen Versuchen gemessen. Die chemische Verschiebung ($\Delta\delta$) wurde durch Vergleich der Spektren der Reinsubstanzen ermittelt.

Das Cinchonaderivat **169** wurde sowohl mit BINOL **114**, als auch mit 1-Phenylethanol **269** untersucht. Während mit 1-Phenylethanol **269** keine chemische Verschiebung der Signale im Spektrum beobachtet werden konnte, betrug die chemische Verschiebung mit BINOL **114** 4.8 Hz für das Wasserstoffatom an Position 4 und 2.3 Hz für das H³-Atom (Tabelle 21, Eintrag 1). Das BF₄-Salz **170** ergab eine chemische Verschiebung von 2.7 Hz für die H⁴-Position des BINOLs **114**, während dies bei 1-Phenylethanol **269** nicht zu beobachten war (Tabelle 21, Eintrag 2). Das PF₆-Salz **171** und das NTf₂-Salz **172** konnten mit BINOL **114** nicht in Chloroform in Lösung gebracht werden, weshalb sie nicht unter gleichen Bedingungen wie die anderen Verbindungen im NMR gemessen werden konnten und mit 1-Phenylethanol **269** konnte keine Änderung der chemische Verschiebung im NMR-

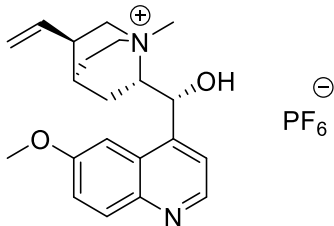
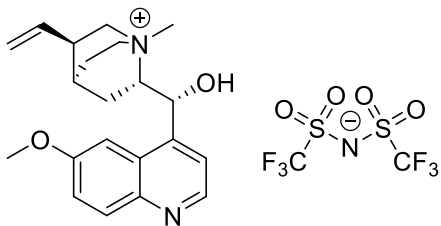
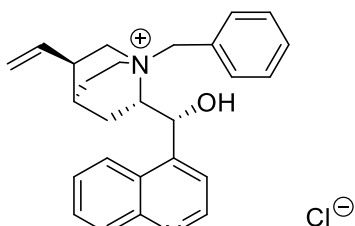
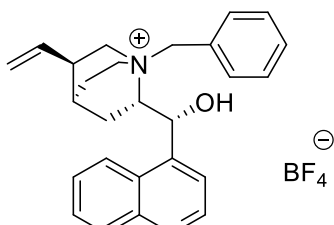
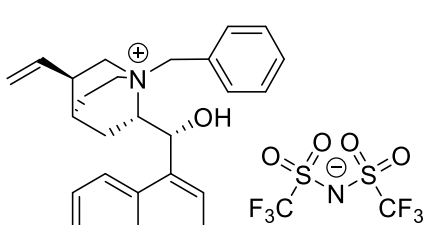
Spektrum detektiert werden (Tabelle 21, Einträge 3-4). Das Cl-Salz **173** zeigte mit BINOL **114** keine veränderte chemische Verschiebung. Dafür kam es zu einer Verschiebung von 2.1 Hz im ^1H -Spektrum mit 1-Phenylethanol **269** (Tabelle 21, Eintrag 5). Beim BF_4 -Salz **174**^[104] konnten Verschiebungen der Signale sowohl beim H^4 -Atom des BINOLs **114** (3.5 Hz), als auch beim H^2 -Atom des 1-Phenylethanol **269** (0.7 Hz) detektiert werden (Tabelle 21, Eintrag 6). Mit dem NTf_2 -Salz **175** traten sowohl mit BINOL **114**, als auch mit 1-Phenylethanol **269** Verschiebungen im ^1H -Spektrum auf. BINOL **114** zeigte eine chemische Verschiebung von 3.5 Hz des H^4 -Atoms, sowie eine leichte Verschiebung der H^3 -Atome. 1-Phenylethanol **269** ergab Verschiebung von 2.1 Hz für das H^1 -Atom und 0.6 Hz für das H^2 -Atom (Tabelle 21, Eintrag 7).

Tabelle 21: Aufspaltung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum



269

Nr. ^a	Salz	BINOL 114 ^1H -NMR $\Delta\Delta\delta$	Phenylethanol 269 ^1H -NMR $\Delta\Delta\delta$
1	169	H^4 (4.8 Hz) H^3 (2.3 Hz)	—
2	170	H^4 (2.7 Hz)	—

Nr. ^a	Salz	BINOL 114 ¹ H-NMR ΔΔδ	Phenylethanol 269 ¹ H-NMR ΔΔδ
3	 171	Nicht löslich	—
4	 172	Nicht löslich	—
5	 173	—	H ² (2.1 Hz)
6	 174	H ⁴ (3.5 Hz)	H ² (0.7 Hz)
7	 175	H ⁴ (3.5 Hz) H ³ (+)	H ¹ (2.1 Hz) H ² (0.6 Hz)

a: Versuchsbedingungen: 0.025 mmol chirales Salz, 0.025 mmol BINOL **114** oder 1-Phenylethanol **269**, 0.7 mL CDCl₃ (trocken und entgast), N₂, NMR-Messung bei 500 MHz, ΔΔδ wurde über Vergleich mit den Reinspektren bestimmt.

Die Veränderung der chemischen Verschiebung beim BINOL **114** ist für das Methylsulfat-Salz **169** deutlich größer als für das Tetrafluoroboratsalz **170** und führt zu einer Aufspaltung der Enantiomersignale im Spektrum. Außerdem zeigt sich eine zweite Aufspaltung beim H³-Proton. Dies könnte darin begründet sein, dass das Methylsulfatanion sich durch stärkere Coulomb-Kräfte näher am Amin des kationischen Zentrums befindet. Außerdem besitzt das Methylsulfatanion Sauerstoffatome, die zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können und die chemische Verschiebung dadurch weiter beeinflussen können. Auch das NTf₂-Anion ist in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, aber im Vergleich mit Methylsulfationen handelt es sich um eine weichere Base, weshalb die gebildeten Wasserstoffbrücken weniger stark sind.

Die benzylierten Derivate **173**, **174** und **175** zeigen einen umgekehrten Effekt. Die Aufspaltung des BINOL-Protons ist erst bei den schwach koordinierenden Anionen ausgeprägt, was auf eine zentrale Rolle des kationischen Zentrums hinweist. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Protonen des BINOLs **114** hochfeldverschoben sind, wie auch in Abbildung 106 gezeigt. Eine mögliche Ursache dafür ist die Erhöhung der Elektronendichte an den Protonen durch Donoratome. Hierfür kommen der schwach basische Chinolinstickstoff oder die Anionen in Frage. Die Beteiligung der Anionen wurde wie unten beschrieben in temperaturabhängigen NMR-Messungen überprüft.

In den Spektren mit Phenylethanol **269** sind gegenläufige Effekte zu sehen. Die Aufspaltung des H²-Protons wird für schlechter koordinierende Anionen schwächer, während die Aufspaltung des H¹-Protons nur beim schwachkoordinierenden Bistriflimidanion auftaucht

Eine Hochfeldverschiebung kann auch durch anisotrope Effekte ausgelöst werden.^[165] Durch den Ringstromeffekt werden Protonen in der Ebene des Aromaten zum tieferen Feld verschoben. Protonen ober- bzw. unterhalb des Aromaten werden abgeschirmt. Demnach müsste das BINOL **114** in den diastereomeren Aggregaten ober- bzw. unterhalb des Chinolingerüsts liegen.

Temperaturabhängige NMR-Messungen sind eine Möglichkeit, um Veränderungen der Aufspaltung intensiver zu detektieren. Molekülschwingungen sind temperaturabhängig. Je tiefer die Temperatur ist, umso langsamer schwingen und rotieren Moleküle.^[166] Daher ist es möglich, die diastereomeren Aggregate bei tieferen Temperaturen zu stabilisieren und dadurch eine Veränderung der Aufspaltung zu beobachten. Zuerst wurden die temperaturabhängigen Messungen mit BINOL **114** kombiniert mit **169** und BINOL **114** kombiniert mit **175** bei den Temperaturen 30 °C, 15 °C, 7.5 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °C und -30 °C gemessen. In den temperaturabhängigen NMR-Messungen mit BINOL **114** konnte

keine Veränderung der Aufspaltung erkannt werden, da die Signale bei sinkender Temperatur zunehmend unschärfer werden, weil sich die Rotation im Chininderivat verlangsamt. Des Weiteren ändert sich die Verschiebung der Protonen bei Veränderung der Temperatur. Es ist zu erkennen, dass bei der Messung von **114** mit **169** nahezu alle Protonen mit abnehmender Temperatur zu höherem Feld verschoben werden. Einzig die Methylgruppe im Anion zeigt trotz der Temperaturveränderung keine Verschiebung (Abbildung 108).

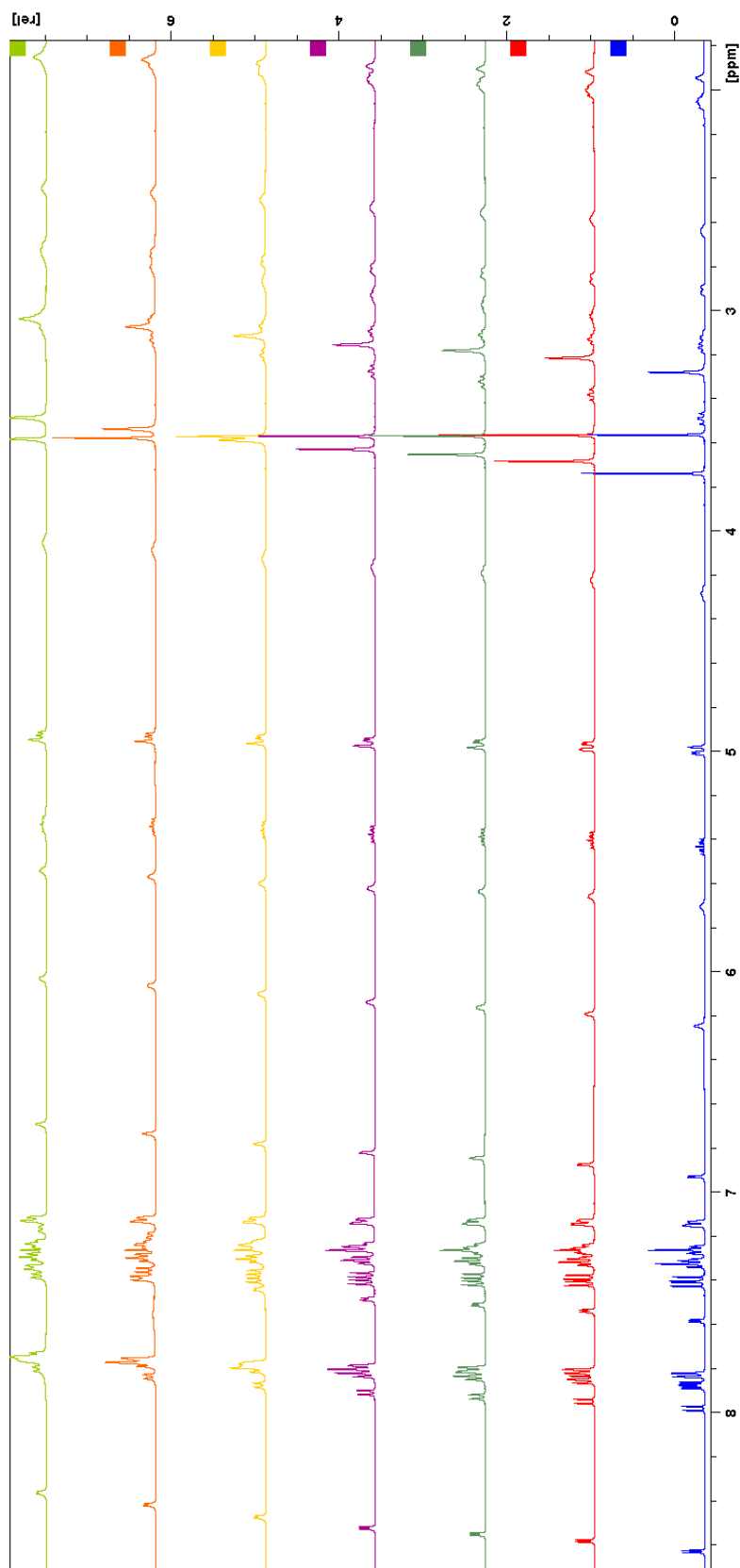


Abbildung 108: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messung von **114** und **169**, Temperatur (von unten nach oben): 30 °C, 15 °C, 7.5 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °C und -30 °C.

In Abbildung 109 ist das temperaturabhängige Spektrum von BINOL **114** und **175** dargestellt. Auch hier sind die meisten Protonen zum Hochfeld verschoben. Eine Ausnahme bildet das OH-Proton des BINOLs **114**, das eine Tieffeldverschiebung von 5.12 ppm nach 5.4 ppm aufweist. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Verschiebung von OH-Protonen eine starke Abhängigkeit von der Temperatur aufweist und sich eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxygruppe des BINOLs **114** und der Hydroxygruppe des Cinchonaderivates **175** ausbildet.

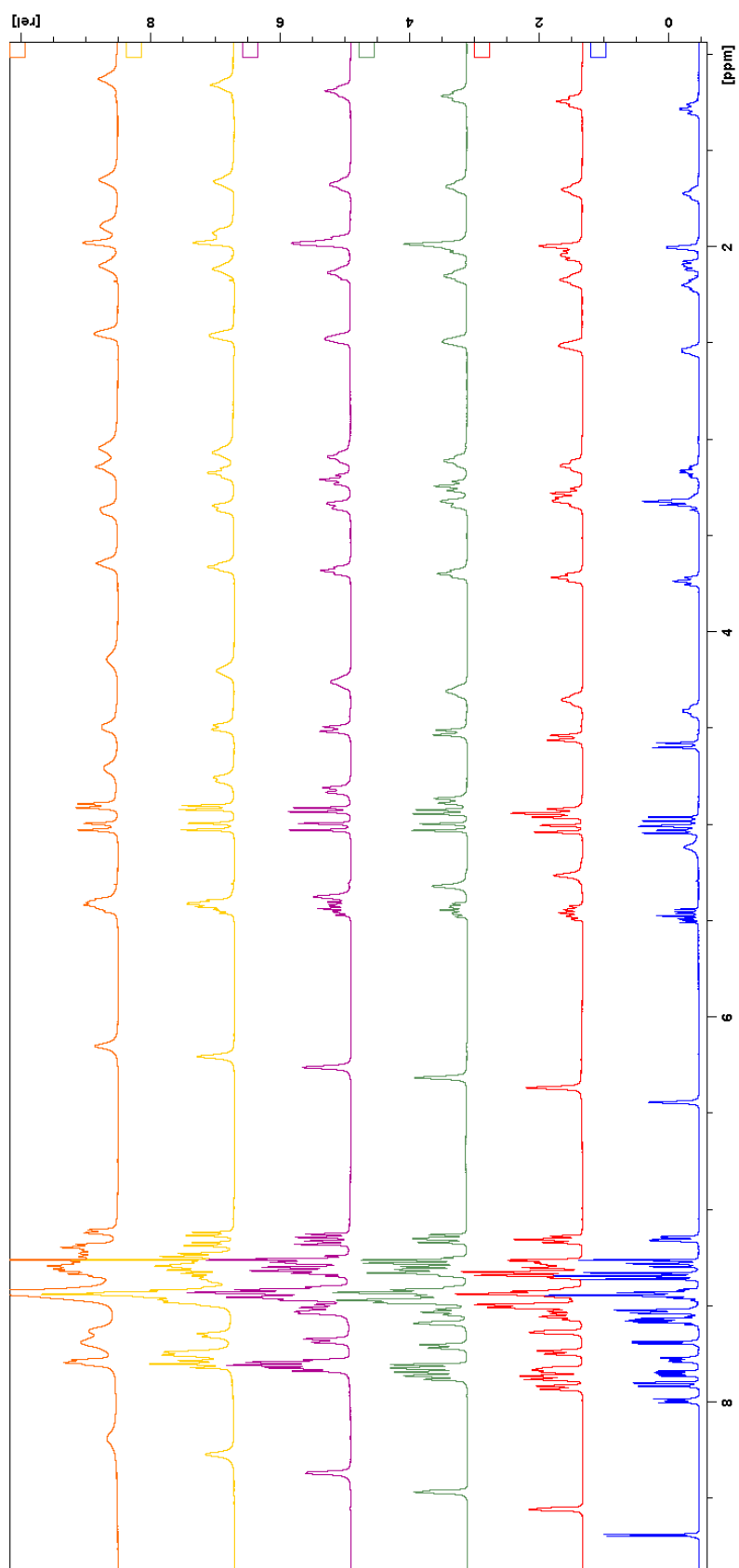


Abbildung 109: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messung von **114** und **175**, Temperatur (von unten nach oben): 30 °C, 15 °C, 7.5 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °C und -30 °C.

Eine weitere temperaturabhängige ^1H -NMR-Messung wurde mit **170** und Phenylethanol **269** durchgeführt. In Abbildung 110 werden die möglichen intermolekularen Wechselwirkungen der beiden Substanzen gezeigt.

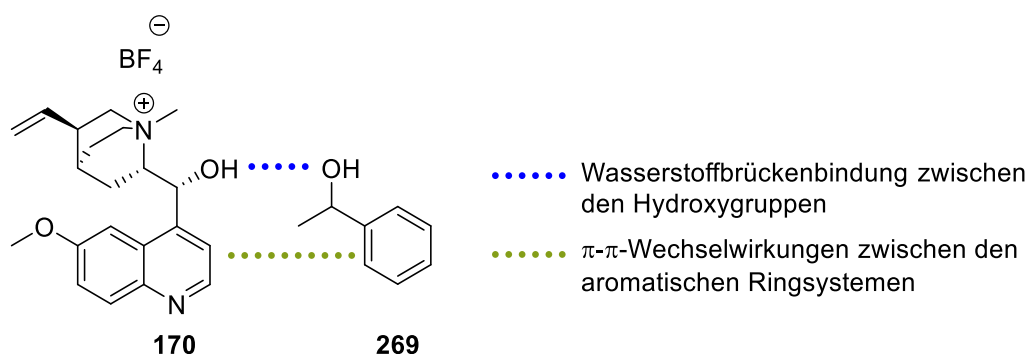


Abbildung 110: Mögliche Wechselwirkungen bei dem diastereomeren Aggregat zwischen **170** und Phenylethanol **269**.

Bei tieferer Temperatur von 30 °C und 10 °C können hierbei die diastereomeren Aggregate stabilisiert werden und es tritt eine Signalaufspaltung ein. Zur besseren Sichtbarkeit wird in Abbildung 111 der relevante Bereich vergrößert dargestellt.

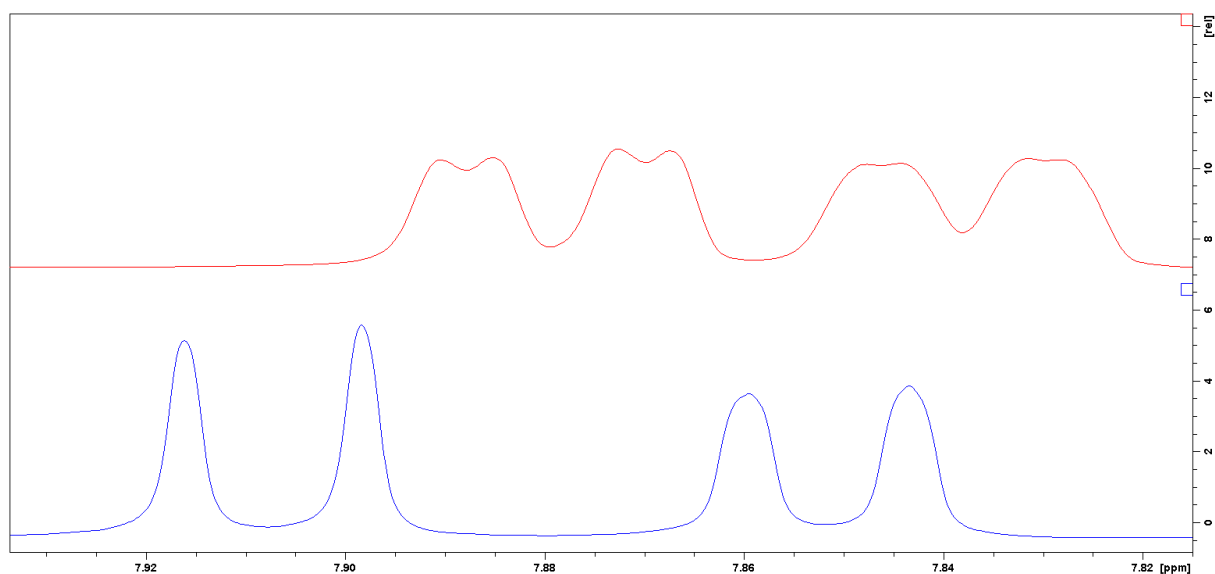


Abbildung 111: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messung von **170** und **269**, Temperatur (von oben nach unten): 10 °C, 30 °C.

Die Messung des Nuclear-Overhauser-Effekts erfolgte mit Proben von **175** mit BINOL **114** und 1-Phenylethanol **269**. Der Nuclear-Overhauser-Effekt tritt bei Protonen auf, die sich räumlich nah sind.^[166] Daher wäre ein NOESY-Signal (nuclear overhauser enhancement and exchange spectroscopy) ein weiteres Indiz für die diastereomeren Aggregate. Motivation für die NOESY-Messungen waren Arbeiten von *Yi et al.*^[167] und *Okamoto et al.*^[168] Durch die

vorliegenden Experimente konnte jedoch kein NOESY-Signal zwischen dem chiralen Salz **175** und BINOL **114** oder 1-Phenylethanol **269** beobachtet werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Chinin **270** (Abbildung 114) und Phenylaminosulfonatsalze in der chiralen Erkennung untersucht. BINOL **114** und 2-Methylbuttersäure **271** (Abbildung 112) wurden als racemische Verbindungen ausgewählt. Die Präparation der Proben erfolgte, indem die jeweilige chirale Verbindung (ca. 10 mg) und die racemische Verbindung mit den entsprechenden molaren Verhältnissen in 0.7 mL deuteriertem Lösungsmittel (Chloroform oder Deuteriumoxid) gelöst wurden. CDCl_3 wurde bevorzugt verwendet, um Wechselwirkungen des Lösungsmittels bei der Aggregatbildung zu vermeiden. D_2O wurde verwendet, wenn die Verbindungen in unpolarem Lösungsmittel nicht löslich waren, oder falls ein charakteristisches H-Signal in unpolarem Lösungsmittel detektiert wurde, das weiter untersucht werden sollte.

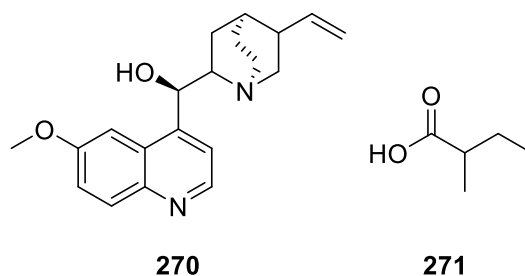


Abbildung 112: Strukturformel von Chinin **270** und 2-Methylbuttersäure **271**.

Die chemische Verschiebung wurde mit den Spektren der Reinsubstanzen verglichen. In Abbildung 113 wird dieses am Beispiel des Spektrums von Chinin **270** mit 2-Methylbuttersäure **271**, welche in gleichen molaren Verhältnissen vorlagen, gezeigt. Das H^5 -Atom der 2-Methylbuttersäure **271** zeigt in diesem Spektrum eine Aufspaltung für beide Enantiomere.

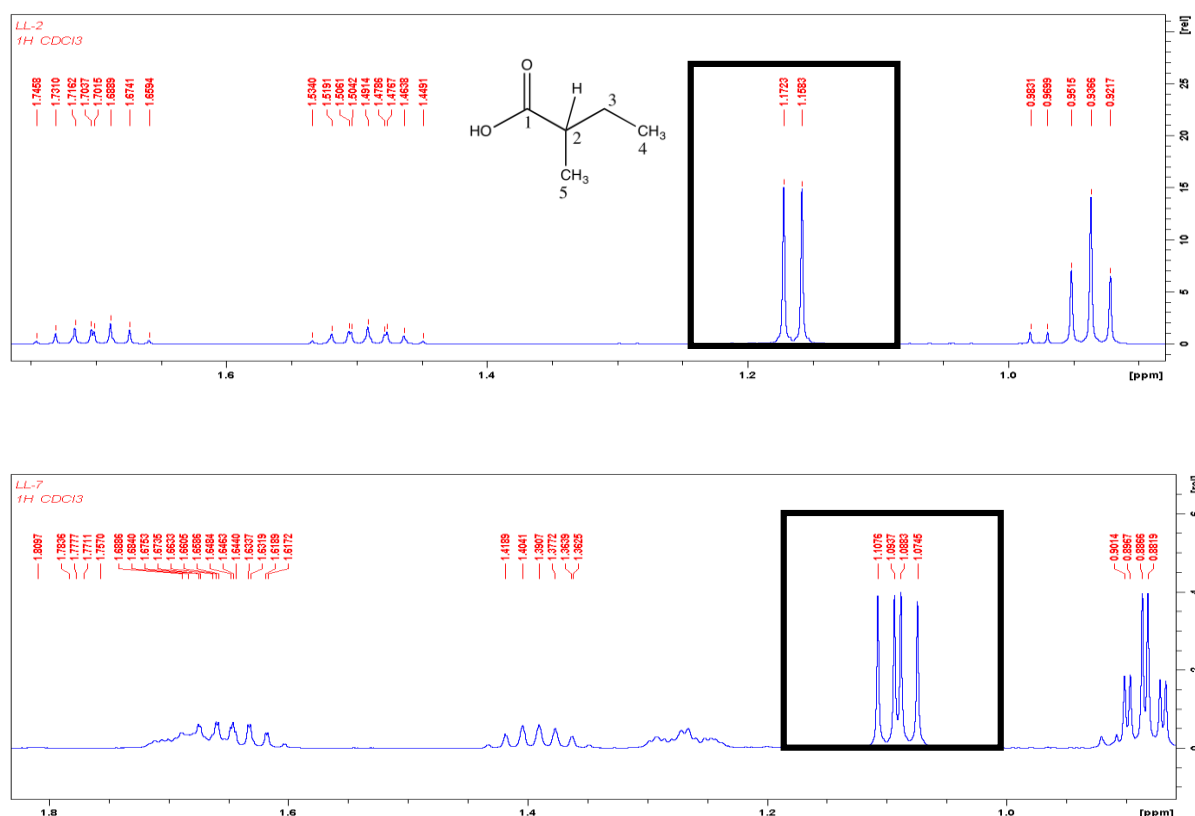
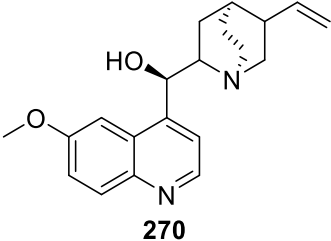
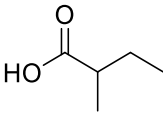
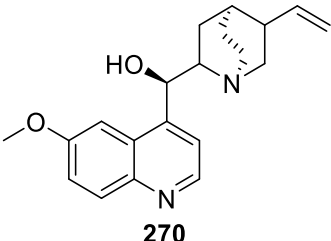
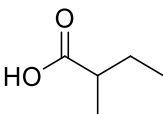
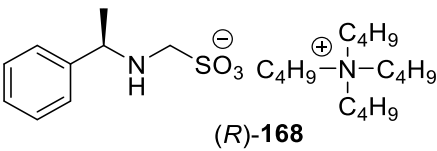
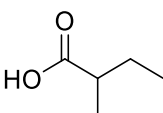
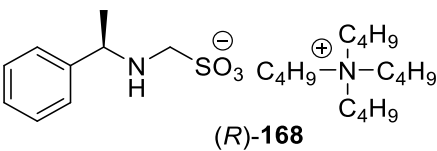
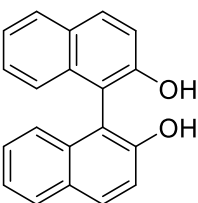
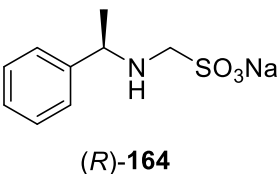
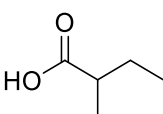
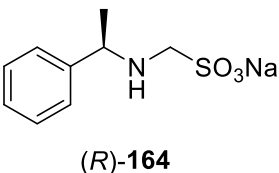
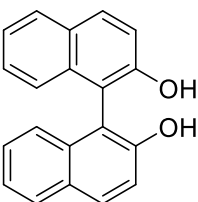


Abbildung 113: Signalaufspaltung von 2-Methylbuttersäure **271** in CDCl₃: a: 2-Methylbuttersäure **271** in CDCl₃ (oben); b: 2-Methylbuttersäure **271** + Chinin **270** in CDCl₃ (unten).

Als erstes wurde anhand von Chinin **270** mit 2-Methylbuttersäure **271** untersucht, in welchem Verhältnis die chirale Substanz zu dem Racemat eingesetzt werden sollte. Die chemische Verschiebung war schwächer, wenn die beiden Substanzen im gleichen Verhältnis benutzt wurden (1.9 Hz), als bei der Benutzung eines dreifachen Überschusses der chiralen Substanz (9.7 Hz) (Tabelle 22, Einträge 1-2). Trotzdem wurden weitere Experimente mit gleichen molaren Verhältnissen durchgeführt, da in den nächsten Versuchen selbst hergestellte chirale Salze verwendet wurden, die in kleinen Mengen hergestellt wurden (siehe 2.2.5). Tetrabutylammonium-*(R)*-((1-Phenylethyl)amino)methansulfonat (*R*)-**168** zeigte mit 2-Methylbuttersäure **271** keine chemische Verschiebung, während mit BINOL **114** eine chemische Verschiebung von 1.5 Hz beobachtet werden konnte (Tabelle 22, Einträge 3-4). Die Versuche mit Natrium-*(R)*-((1-Phenylethyl)amino)methansulfonat (*R*)-**164** wurden aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz im Unterschied zu den anderen Versuchen in D₂O durchgeführt. Mit 2-Methylbuttersäure **271** kam es zu keiner chemischen Verschiebung (Tabelle 22, Eintrag 5). Ein Versuch mit BINOL **114** konnte nicht durchgeführt werden, da die Verbindung weder in CDCl₃ noch in D₂O löslich war (Tabelle 22, Eintrag 6).

Tabelle 22: Chiralen Erkennung mit Chinin **270** und (*R*)-((1-Phenylethyl)amino)-methansulfonaten

Nr. ^a	Chirales Salz	Racemisches Substrat	Verhältnis (Salz: Substrat)	LM	¹ H-NMR $\Delta\Delta\delta$
1	 270	 271	1 : 1	CDCl ₃	1.9 Hz
2	 270	 271	1 : 3	CDCl ₃	9.7 Hz
3	 (R)-168	 271	1 : 1	CDCl ₃	–
4	 (R)-168	 114	1 : 1	CDCl ₃	1.5 Hz
5	 (R)-164	 271	1 : 1	D ₂ O	–
6 ^b	 (R)-164	 114	1 : 1	D ₂ O	–

a: Versuchsbedingungen: 0.025 mmol chirales Salz, 0.025 mmol BINOL **114** oder 2-Methylbuttersäure **271**, 0.7 mL CDCl₃ oder D₂O, NMR-Messung bei 500 MHz, $\Delta\Delta\delta$ wurde über Vergleich mit den Reinspektren bestimmt; b: Substanz nicht löslich.

Die Versuche in Tabelle 22 wurden nicht mit wasserfreiem oder entgastem Lösungsmittel durchgeführt, um zu prüfen, ob der Wassergehalt einen Einfluss auf die chemische Verschiebung hat. Die Vergleichsreaktionen wurden in späteren Arbeiten von *F. Liu*^[136] durchgeführt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass ein Überschuss an chiralem Auxilliar zu einer stärkeren Aufspaltung der Signale führt. Die Differenz der chemischen Verschiebung ist somit abhängig von der Konzentration des Salzes. Je höher das Verhältnis der Salze ist, desto größer ist die chemische Verschiebung, was die chirale Erkennung in NMR-Spektren begünstigt. Eine unterschiedliche chemische Verschiebung konnte nur beobachtet werden, wenn Chinin **270** oder BINOL **114** teil des Systems waren. Chinin **270** ist eine bekannte Substanz für die chirale Erkennung.^[169] Es besitzt funktionelle Gruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können und es besitzt zudem ein aromatisches Ringsystem. Sowohl Chinin **170** als auch BINOL **114** haben relativ große Gruppen, die an der chiralen Struktureinheit beteiligt sind. Möglicherweise tragen diese sterischen Effekte zusätzlich zur passenden Aggregatbildung bei. Ein Versuch mit D₂O (Tabelle 22, Einträge 5) zeigte keine Aufspaltung. Möglicherweise kam es in diesen Fällen zu Interaktionen des Sauerstoffs des Deuteriumoxids mit den chiralen Substanzen, was die Intensität der Signale senkte. Die chirale Erkennung wurde vermutlich durch die Unterdrückung wirksamer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 2-Methylbuttersäure **271** und Natriumsulfonatsalz (*R*)-**164** begrenzt. Abbildung 114 zeigt die Wechselwirkungen des Deuteriumoxides mit 2-Methylbuttersäure **271**.

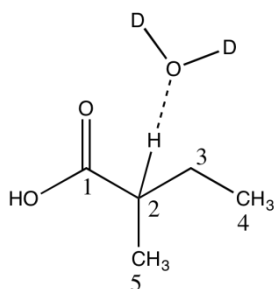


Abbildung 114: Wechselwirkungen zwischen 2-Methylbuttersäure **271** und Deuteriumoxid.

Der Vergleich der Spektren von 2-Methylbuttersäure **271** in CDCl₃ und D₂O zeigt eine Verschiebung der Signale im Spektrum, die aufgrund der unterschiedlichen Lösungsmittel auftritt. Ein Hinweis auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist die Verbreiterung der Signale (Abbildung 115).

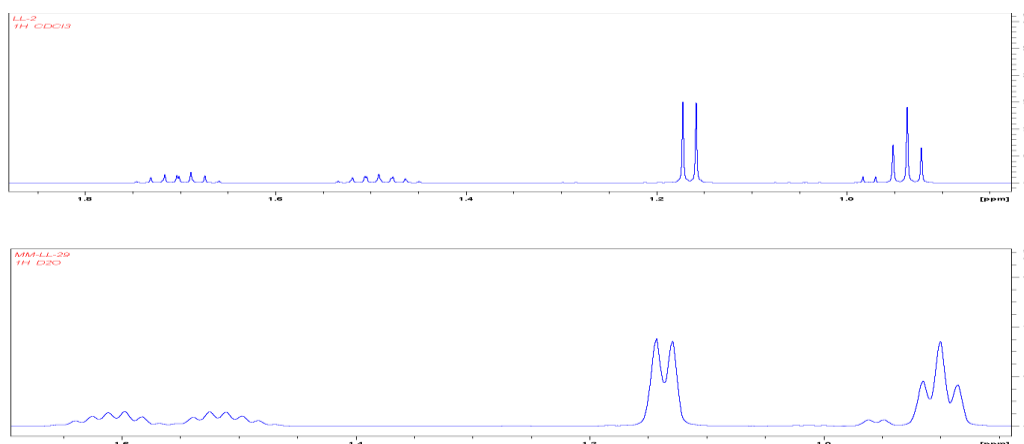


Abbildung 115: Spektren der 2-Methylbuttersäure **271** a) in CDCl₃ (oben) b) in D₂O (unten).

Eine NOESY-Messung zwischen Chinin **270** und racemischer 2-Methylbuttersäure **271** in CDCl₃ zeigte eine Aufspaltung des Signals der 2-Methylgruppe für das jeweilige Enantiomer. Ein intermolekulares Kreuzsignal konnte zwischen dem Singulett bei 3.86 ppm der Methoxygruppe des Chinins **270** und den zwei Doublets der 2-Methylgruppe der Enantiomere von **271** bei 1.12 ppm detektiert werden. Außerdem konnte ein schwächeres Kreuzsignal zwischen den beiden Triplets der 4-Methylgruppen der Enantiomere bei 0.90 ppm gefunden werden. Diese Interaktionen beruhen auf London-Dispersions-Kräften, sowie dipolaren Interaktionen, die wegen des –I-Effektes des Sauerstoffatoms der Methoxygruppe auftreten. Zwischen **271** und den CH₂-Gruppen des positiv geladenen bizyklischen Ringsystems des Chinins konnten keine Interaktionen beobachtet werden. Das Spektrum ist in Abbildung 116 gezeigt.

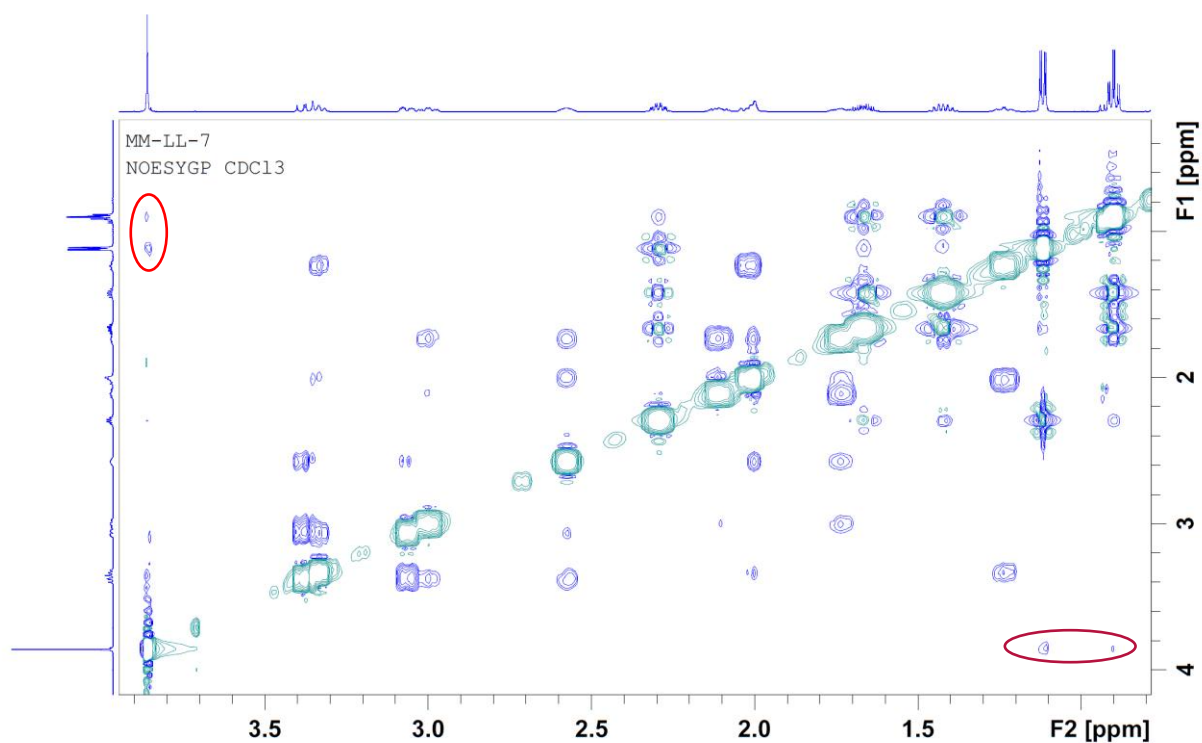


Abbildung 116: NOESY-Spektrum von 2-Methylbuttersäure **271** und Chinin **270**.

Die Versuche zur chiralen Erkennung haben ergeben, dass mit einer Auswahl der eingesetzten Salze eine chirale Erkennung möglich ist. Besonders Cinchona-Derivate hatten dabei einen großen Effekt auf die Signalaufspaltung.

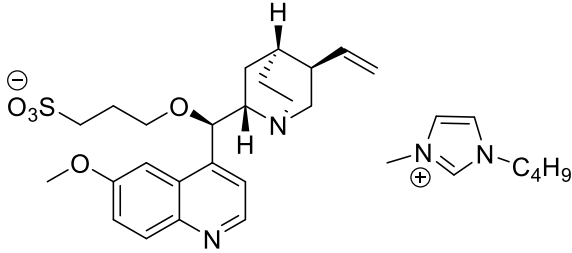
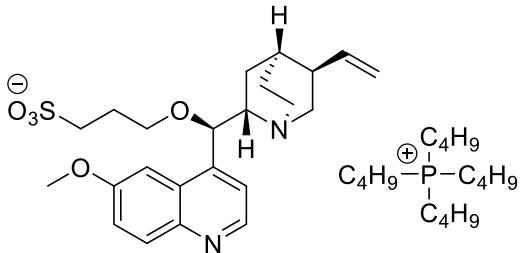
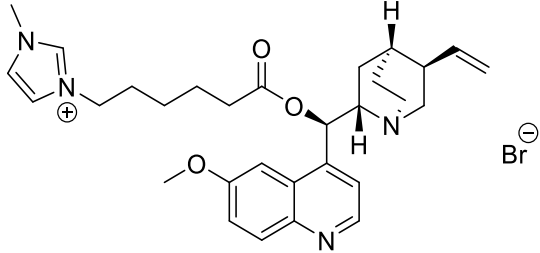
2.5.2 Chirale Extraktion mit enantiomerenreinen Salzen

Chirale Extraktion ist eng mit der chiralen Erkennung von Molekülen in NMR-Messungen verbunden. Beide Methoden nutzen die Bildung von Aggregaten eines Enantiomers des zu trennenden Racemats mit der chiralen Spezies durch die Einwirkung von Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Stacking-Effekten und weiteren nicht kovalenten molekularen Interaktionen aus. Ziel der chiralen Extraktion (enantioselective liquid-liquid extraction: ELLE) ist es, eines der Enantiomere in einer Phase anzureichern. Daher müssen der chirale Stoff und das Racemat verschiedene Löslichkeiten in den eingesetzten Lösungsmitteln aufweisen. Ein Enantiomer geht durch Agglomeratbildung in die Phase mit der chiralen Trennsubstanz über, wodurch das andere Enantiomer in der achiralen Phase angereichert wird. In der Literatur sind besonders Systeme mit Weinsäurederivaten, Aminosäurederivaten oder Cyclodextrinen als chirale Vermittler bekannt.^[110-111]

In dieser Arbeit wurde die chirale Extraktion mit chiralen Salzen am Beispiel von racemischen BINOL **114** erforscht. Dafür wurden Cinchona-Salze als chirale Separationsreagenzien genutzt. Die Versuche wurden durchgeführt, indem ein chirales Salz im Überschuss von 2 eq mit 1 eq *rac*-BINOL **114** in einem Lösungsmittel (LM 1) gelöst wurde. Die Lösung wurde dann mit einem anderen Lösungsmittel (LM 2) extrahiert. Nach der Phasentrennung wurde das Enantiomeren angereicherte Extraktionsmittel eingedampft. Der resultierende Feststoff wurde per HPLC analysiert und der Enantiomerenüberschuss an BINOL **114** bestimmt.

Die Untersuchungen wurden mit einem wässrigen System begonnen. In den ersten drei Versuchen wurden die Cinchonaderivatsalze 1-Methyl-3-butylimidazolium-3-((*R*)-(6-Methoxy-4-chinolinyl))((1*S*,2*S*,4*S*,5*R*)-5-vinyl-2-chinuclidinyl)methoxy)propan-1-sulfonat **272**,^[104] Tetra-butylphosphonium-3-((*R*)-(6-Methoxy-4-chinolinyl))((1*S*,2*S*,4*S*,5*R*)-5-vinyl-2-chinuclidinyl)-methoxy)propan-1-sulfonat **273**^[104] und 3-(6-((*R*)-(6-Methoxy-4-chinolinyl))((1*S*,2*S*,4*S*,5*R*)-5-vinyl-2-chinuclidinyl)methoxy)-6-oxohexyl)-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-bromid **274**^[104] verwendet. Als Extraktionsmittel wurde Diethylether gewählt, da sich BINOL **114** gut darin löst und die Phasentrennung durch die klare Phasengrenze zwischen Wasser und Diethylether leicht durchzuführen war. Der ee-Wert des BINOLs **114** betrug bei dieser Versuchsdurchführung 3 % für die Salze **272** und **273** (Tabelle 23, Einträge 1 -2) und 1 % für das Salz **274** (Tabelle 22, Eintrag 3). Bei so geringen ee-Werten handelt es sich faktisch noch immer um ein Racemat und eine chirale Trennung ist nicht erfolgt.

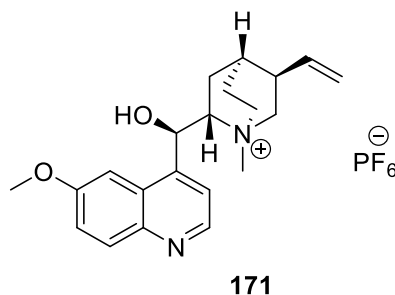
Tabelle 23: Chirale Extraktion mit Cinchonaderivatsalzen in einem wässrigen System

Nr. ^a	Chirales Salz	LM 1	LM 2	ee ^b
1	 272	Wasser	Diethylether	3 %
2	 273	Wasser	Diethylether	3 %
3	 274	Wasser	Diethylether	1 %

a: Versuchsbedingungen: 1 eq (*rac*)-BINOL **114**, 2 eq chirales Salz, 0.5 mL Wasser, 0.5 mL Diethylether, Phasendurchmischung und Phasentrennung, Diethyletherentfernung, Trocknung, b: Enantiomerenüberschuss bestimmt über HPLC-Messungen.

Im nächsten Schritt wurde Wasser als Lösungsmittel durch die ionische Flüssigkeit [BMIM][BF₄] **204** ersetzt. Zudem wurden verschiedene Lösungsmittel als Extraktionsmittel evaluiert. Dafür wurden mehrere Experimente durchgeführt, bei denen (*1S,2S,4S,5R*)-2-((*R*)-Hydroxy(6-methoxy-4-chinolinyloxy)methyl)-1-methyl-5-vinyl-1-chinuclidiniumhexafluorophosphat **171**^[104] mit BINOL **114** in [BMIM][BF₄] **204** gelöst und mit den Lösungsmitteln MTBE, *n*-Heptan oder Cyclohexan extrahiert wurden. Das beste Ergebnis wurde mit MTBE erzielt (7 % ee) (Tabelle 24, Eintrag 1), während sich durch den Einsatz der anderen Lösungsmittel ee-Werte von 2 % und 3 % ergaben (Tabelle 24, Einträge 2-3).

Tabelle 24: Lösungsmittelscreening in chiralen Extraktionsversuchen mit [BMIM][BF₄] **204** und **171**

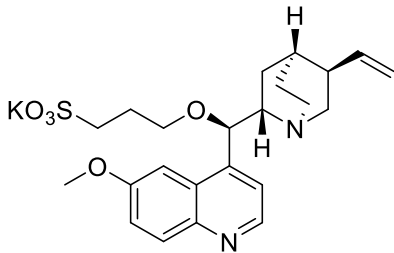
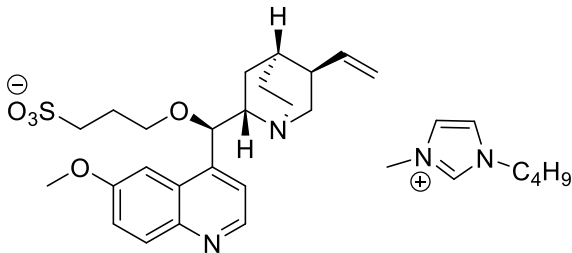
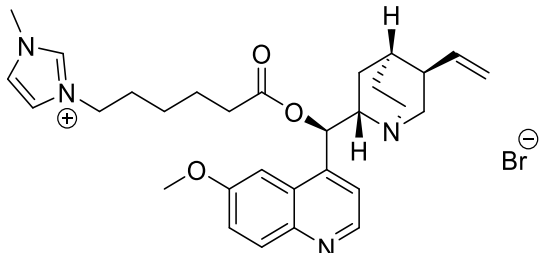
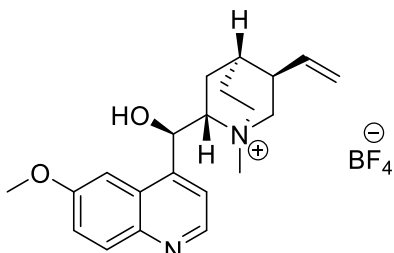


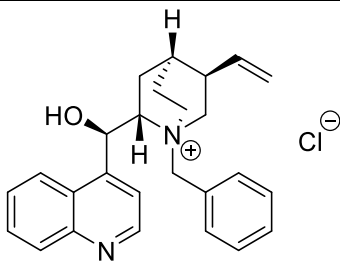
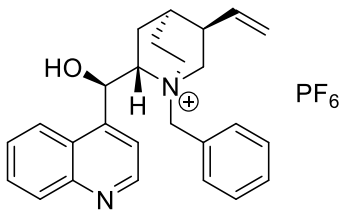
Nr. ^a	LM 1	LM 2	ee ^b
1	[BMIM][BF ₄] 204	MTBE	7 %
2	[BMIM][BF ₄] 204	<i>n</i> -Heptan	2 %
3	[BMIM][BF ₄] 204	Cyclohexan	3 %

a: Versuchsbedingungen: 1 eq (*rac*)-BINOL **114**, 2 eq chirales Salz, 0.3 mL [BMIM][BF₄] **204**, 0.5 mL LM 2, Phasendurchmischung und Phasentrennung, Diethyletherentfernung, Trocknung, b: Enantiomerenüberschuss bestimmt über HPLC-Messungen.

In den nachfolgenden Versuchen wurde das Lösungsmittelsystem bestehend aus der ionischen Flüssigkeit [BMIM][BF₄] **204** und Methyl-*tert*-butylether (MTBE) genutzt und eine Reihe von Cinchona-Derivatsalzen getestet. Alle erzielten ee-Werte waren gering und erreichten nicht die 7 % ee, die mit **171** erzielt wurden (Tabelle 22, Eintrag 1). Wurde Kalium-3-((*R*)-(6-Methoxy-4-chinolinyl)((1*S*,2*S*,4*S*,5*R*)-5-vinyl-2-chinuclidinyl)methoxy)propan-1-sulfonat **275**^[104] verwendet, betrug der ee-Wert 2 %. Mit **272**^[104] wurden 3 % ee erhalten. Verbindung **276** ergab 0% ee und bei der Verwendung von (1*S*,2*S*,4*S*,5*R*)-2-((*R*)-Hydroxy(6-methoxy-4-chinolinyl)methyl)-1-methyl-5-vinyl-1-chinuclidiniumtetrafluoroborat **170** wurde 1 % ee erhalten, während (1*S*,2*S*,4*S*,5*R*)-1-Benzyl-2-((*R*)-hydroxy(4-chinolinyl)methyl)-5-vinyl-1-chinuclidiniumchlorid **173** 0 % ee ergab (Tabelle 25, Einträge 1-5). Zusätzlich wurde anstelle der bisher genutzten ionischen Flüssigkeit für einen Versuch zur IL [BMIM][PF₆] **203** gewechselt, um zu prüfen, ob das Hexafluorophosphat von Verbindung **277** durch das gemeinsame Anion mit der ionischen Flüssigkeit ein besseres Trennergebnis erzielt. Es ergab sich ein ee-Wert von 2 % (Tabelle 25, Eintrag 6), was keine Verbesserung darstellt.

Tabelle 25: Chirale Extraktionsversuche mit Cinchonaderivatsalzen in einem Lösungsmittelsystem mit IL

Nr. ^a	Chirales Salz	LM 1	LM 2	ee ^b
1	 275	[BMIM][BF ₄] 204	MTBE	2 %
2	 272	[BMIM][BF ₄] 204	MTBE	3 %
3	 276	[BMIM][BF ₄] 204	MTBE	0 %
4	 170	[BMIM][BF ₄] 204	MTBE	1 %

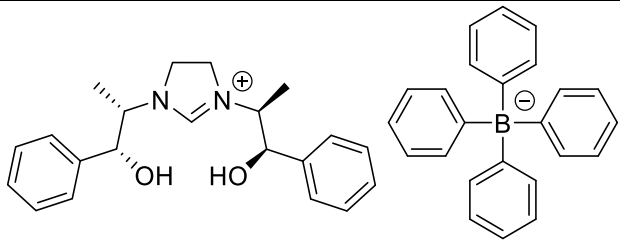
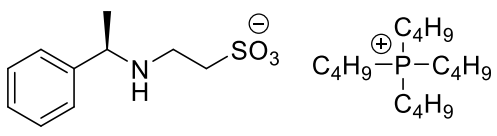
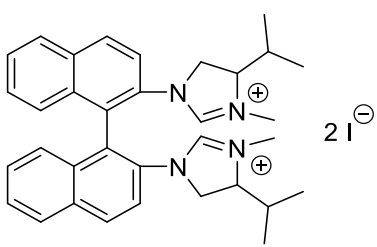
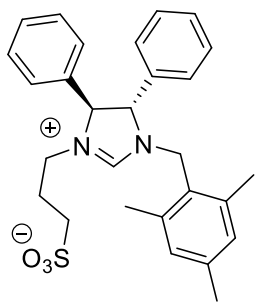
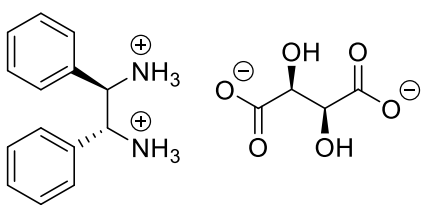
Nr. ^a	Chirales Salz	LM 1	LM 2	ee ^b
5	 173	[BMIM][BF ₄] 204	MTBE	0 %
6	 277	[BMIM][PF ₆] 203	MTBE	2 %

a: Versuchsbedingungen: 1 eq (*rac*)-BINOL **114**, 2 eq chirales Salz, 0.3 mL [BMIM][BF₄] **204** oder [BMIM][PF₆] **203**, 0.5 mL MTBE, Phasendurchmischung und Phasentrennung, Diethyletherentfernung, Trocknung, b: Enantiomerenüberschuss bestimmt über HPLC-Messungen.

Da die Versuche mit den Cinchonaderivat-Salzen mit den getesteten Systemen keine gute Enantiomerentrennung zeigten, wurden chirale Salze mit anderen strukturellen Voraussetzungen in der Trennung verwendet. Dabei wurde weiterhin das Lösungsmittelsystem aus [BMIM][BF₄] **204** und MTBE genutzt. Mit 1,3-Bis((1*R*,2*S*)-1-hydroxy-1-phenyl-2-propanyl)-4,5-dihydro-3-imidazoliumtetraphenylborat **278**^[104] ergab sich ein ee-Wert von 0 % (Tabelle 26, Eintrag 1). Für das Sulfonat **279**,^[104] 1,1'-([1,1'-Binaphthalen]-2,2'-diyl)bis(4-isopropyl-3-methyl-4,5-dihydro-3-imidazolium)iodid **280**^[104] und das Zwitterion 3-((4*S*,5*S*)-4,5-Diphenyl-1-(2,4,6-trimethylbenzyl)-4,5-dihydro-3-imidazolium-3-yl)propan-1-sulfonat **281**^[104] ergab sich jeweils ein ee-Wert von 1 % (Tabelle 26, Einträge 2-4). Des Weiteren wurde (1*R*,2*R*)-1,2-Diphenylethane-1,2-diaminium-(2*S*,3*S*)-2,3-dihydroxysuccinate **282**^[104] untersucht, das *in situ* aus D,L-Weinsäure und (1*R*,2*R*)-1,2-Diphenylethane-1,2-diamin generiert wurde und einen ee-Wert von 0 % ergab (Tabelle 26, Eintrag 5).

Die Enantiomerentrennung in diesen Versuchen war gering, jedoch konnte mit 7 % ee eine signifikant messbare Anreicherung erhalten werden. Da ELLE in einem Gegenstromextraktionsverfahren kontinuierlich eingesetzt werden kann, kann ein niedriger ee von 7 % zu einer Anreicherung zu höheren ee's führen.

Tabelle 26: Chirale Extraktionsexperimente mit chiralen Salzen verschiedener Klassen

Nr. ^a	Chirales Salz	LM 1	LM 2	ee ^b
1	 278	[BMIM][BF ₄] 204	MTBE	0 %
2	 279	[BMIM][BF ₄] 204	MTBE	1 %
3	 280	[BMIM][BF ₄] 204	MTBE	1 %
4	 281	[BMIM][BF ₄] 204	MTBE	1 %
5	 282	[BMIM][BF ₄] 204	MTBE	0 %

a: Versuchsbedingungen: 1 eq (*rac*)-BINOL **114**, 2 eq chirales Salz, 0.3 mL [BMIM][BF₄] **204**, 0.5 mL MTBE, Phasendurchmischung und Phasentrennung, Diethyletherentfernung, Trocknung, b: Enantiomerenüberschuss bestimmt über HPLC-Messungen.

2.6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit sollten C-H-aktivierte oxidative Kupplungsreaktionen mit ionischen Flüssigkeiten untersucht werden. Die Darstellung von metallischen ionischen Flüssigkeiten aus Halogensalzen und Metallhalogensalzen ist eine effektive Methode mit der die Synthese von Eisen- und Kupfersalzen mit verschiedenen Kationenverhältnissen durchgeführt werden konnte. Die metallischen ionischen Flüssigkeiten wurden mit IR-, Raman- und massenspektroskopischen Messungen charakterisiert. Die Tandemreaktion von Benzaldehyd **4**, Anilin **120** und Phenylacetylen **104** konnte erfolgreich mit Eisen-haltigen ILs, die ein $[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ -Anion besitzen, durchgeführt werden. Dabei hat sich gezeigt, dass das Eisen der ionischen Flüssigkeit mehrfache Funktionen im Reaktionsverlauf einnimmt. Durch eine Gleichgewichtsreaktion des Anions steht für die Reaktion freies FeCl_3 zur Verfügung, das als Lewis-Säure-Katalysator wirkt. Gleichzeitig wirkt das Eisen(III) auch als Oxidationsmittel. Es ist essenziell für die Reaktion, dass Sauerstoff vorhanden ist, um das Eisen oxidativ zurück zu gewinnen. Als höchste Ausbeute konnte mit dem System 54 % erhalten werden, wenn als ionische Flüssigkeit $[\text{THTDP}][\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ verwendet wurde.

Des Weiteren wurden protische ionische Flüssigkeiten in der Tandemreaktion von Benzaldehyd **4**, Anilin **120** und Phenylacetylen **104** untersucht. Die PILs ließen sich durch einfache Neutralisationsreaktionen eines Amins mit einer Säure herstellen. Es hat sich gezeigt, dass die Tandemreaktion nur mit ionischen Flüssigkeiten mit Nitratüberschuss durchführbar ist. Die besten Ergebnisse (42 %) wurden mit DEAN **145** erhalten (Tabelle 9, Eintrag 12). Daher kann davon ausgegangen werden, dass Nitrat das alleinige Oxidationsmittel ist. Die Reaktion konnte ohne weitere Lösungsmittel in einem Mikrowellenofen durchgeführt werden.

Die am häufigsten verwendeten ionischen Flüssigkeiten basieren auf Imidazoliumsalzen, die aufgrund von strukturellen Instabilitäten Probleme in der Reaktionsführung erzeugen können. Als Alternative konnte erfolgreich $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** als Lösungsmittel in der C-H-aktivierten Kupplungsreaktion von 2-Phenylpyridin **201** verwendet werden. Die Reaktion ergab die besten Ergebnisse (83 %), wenn $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** als Lösungsmittel, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Oxidationsmittel und RuCl_3 als Katalysator mit einer Reaktionszeit von 48 h bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C benutzt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass Wasser einen Einfluss auf die Reaktion nimmt, da die Ausbeuten niedriger waren, wenn das Eisen(III)chlorid-Hexahydrat durch das wasserfreie Salz ausgetauscht wurde. Neben dem Eisensalz konnte auch eine Kombination von LiCl mit Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet werden (Ausbeute 76 %). Im Mechanismus kommt es beim Katalysator zu einem Verlust von Chloridionen, die aus einer Chloridquelle ersetzt werden müssen, damit der

Katalysator seine Aktivität nicht verliert. Dies kann entweder aus Eisen(III)chlorid erfolgen oder aus LiCl. Beide Methoden haben sich als vielseitige Reaktionssysteme herausgestellt, da mehrere 2-Phenylpyridinderivate erfolgreich in der Reaktion umgesetzt werden konnten. Außerdem gelangen das Recycling der ionischen Flüssigkeit und der erneute Einsatz in der Reaktion. In zukünftigen Reaktionen könnte das System weiter anhand von 2-Phenylpyridinderivaten untersucht werden, um zu erforschen welche funktionellen Gruppen die Reaktion unterstützen. Des Weiteren kann die Reaktion mit LiCl und Sauerstoff weiter modifiziert werden, indem auch bei diesem System verschiedene ILs als Lösungsmittel verglichen werden.

Chirale Salze wurden in dieser Arbeit entweder aus vorhergegangenen Arbeiten entnommen oder nach diesem Vorbild selbst hergestellt. Es gelang die Salze in der chiralen Erkennung einzusetzen. Insbesondere bei BINOL **114** konnte mit Salzen auf Cinchona-Basis eine Aufspaltung des Signals des chiralen Wasserstoffes beobachtet werden. Eine weitere Bearbeitung des Themas erfolgt in der Bachelorarbeit von *F. Liu*,^[136] die auf die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse aufgebaut. Die Interaktionen der chiralen Salze und der racemischen Verbindungen konnten per NOESY- und NOE-Messungen weitreichend untersucht und beschrieben werden. Eine Modifikation der Salze mit den stärksten Effekten kann die chemische Verschiebung im NMR zusätzlich positiv beeinflussen.

Die chirale Extraktion mit chiralen Salzen und BINOL **114** zeigte mit einem Cinchona-Derivat eine deutliche Trennleistung bei der das BINOL **114** mit einem signifikanten ee von 7 % erhalten wurde. Weitere Untersuchungen dieses Systems sollten durch Modifikationen und Synthesen der chiralen Auxiliare erfolgen. Des Weiteren sollte das Lösungsmittelsystem weiter optimiert werden. Ionische Flüssigkeiten könnten dabei als eine Phase dienen, da in dieser Arbeit bereits [BMIM][BF₄] **204** dafür genutzt wurde. Die hier erhaltenen Ergebnisse sprechen dafür, dass eine weitere Optimierung des Systems zu einer signifikanten Trennung des BINOLs **114** in seine Enantiomere beitragen kann. Für die technische Anwendung der ELLE per Gegenstromextraktion kann ein niedriger ee jedoch schon ausreichen, um ein Racemat zu trennen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Hinweise

Die Synthese und Aufarbeitung von feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss per Schlenktechnik. Die verwendeten Glasgeräte wurden im Ofen getrocknet und dreimal im Wechsel mit einem Heißluftgebläse im Vakuum ausgeheizt und mit Inertgas (Stickstoff oder Argon) geflutet.

Chemikalien

Alle Reagenzien und Chemikalien, deren Herstellung nicht beschrieben wird, wurden von den Firmen *Acros Organics*, *Sigma Aldrich*, *Merck AG*, *Alfa Aesar* oder *Iolitec* erworben oder waren in den Beständen des *Fachbereiches Chemie* der *Universität Paderborn* vorhanden. Die Chemikalien wurden in der kommerziell erhältlichen Reinheit bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Lösungsmittel

Diethylether, *n*-Hexan, Ethylacetat, Dichlormethan, Petrolether, Ethanol und Aceton wurden vor der Benutzung destillativ gereinigt. Trockene Lösungsmittel wurden durch die Verwendung von Umlaufdestillen mit CaH_2 oder elementarem Natrium als Trocknungsmittel erhalten oder aus der Lösungsmitteltrocknungsanlage SPS-800 der Firma *Braun Intergas-Systeme* bezogen.

Chemikalien aus vorangegangenen Arbeiten

Neben den selbst hergestellten Substanzen wurden die Verbindungen **169**, **171**, **266**, **267**, **272-275** und **277-282** eingesetzt, die in vorausgegangenen Arbeiten des Arbeitskreises^[104, 170] hergestellt worden sind.

Trocknung und Entgasung von NMR-Lösungsmitteln

Die Trocknung von CDCl_3 erfolgte mit einer Vortrocknung mit Calciumchlorid und anschließender Destillation über Phosphorpentoxid. Die Entgasung des Lösungsmittels erfolgte mit reduziertem Druck im Ultraschallbad und anschließender Flutung des Kolbens mit Inertgas.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer *Avance 500* der Firma *Bruker* mit einer Messfrequenz von 500 MHz (^1H -NMR) und 125 MHz (^{13}C -NMR) aufgenommen.

Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in *parts per million* (ppm) und die Kopplungskonstanten J wurden in Hertz (Hz) angegeben. Als Lösungsmittel dienten deuteriertes Chloroform (99.5 %, *Deutero*), Aceton (99.5 % *Deutero*) und Deuteriumoxid (*Deutero* 99.5 %). Bei den Aufspaltungsmustern in den Spektren werden folgende Abkürzungen benutzt: s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett, t = Triplett, dt = Dublett vom Triplett, tt = Triplett vom Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breites Signal.

Die Bestimmung der Ausbeuten per NMR-Messungen wurde durch Zugabe einer definierten Menge Mesitylen als interner Standard durchgeführt. Die Ausbeutenbestimmung erfolgte durch Vergleich der Integrale zweier bekannter Signale, die jeweils einem einzigen Wasserstoffatom zugeordnet sind. Die Ausbeute wurde nach folgender Formel (Gleichung 1) berechnet:

$$\frac{Integral_{Produkt} \cdot mmol_{Standard}}{Integral_{Standard} \cdot mmol_{Edukt}} \cdot 100 \% = Ausbeute \% \quad (1)$$

Massenspektrometrie

ESI (electrospray ionisation mass spectra) wurden mit einem Gerät *Quadropol-ToF Synapt 2G* der Firma *Waters* im Modus positiv mit einer Kapillarspannung von 130 kV, einem sampling cone von 120 V, einem extraction cone von 3 V, einer Wellengeschwindigkeit von 700 ms⁻¹ und einer Wellenhöhe von 37,5 V aufgenommen.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunktbestimmung wurde mit einem Gerät *Melting Point B-545* der Firma *Büchi* in einseitig geschlossenen Kapillarröhrchen durchgeführt und die ermittelten Schmelzpunkte wurden unkorrigiert angegeben.

IR-Spektroskopie

Infrarot (IR)-Spektren wurden mit einem Gerät *Vertex 79 FT-IR-Spektrometer* der Firma *Bruker Optik* zwischen 4000 cm⁻¹ und 500 cm⁻¹ aufgenommen. Die Datenerfassung erfolgte mit einem Detektor *RT_DLaTGS* und als Quelle wurde eine luftgekühlte Wolfram-Halogenlampe für den VIS-, NIR-, MTR- und FIR-Bereich benutzt. Die Vermessung der Substanzen erfolgte auf einer Platinum ATR-Messeinheit mit Diamant-Kristallfenster. Die jeweiligen Schwingungsbanden mit starker Ausprägung werden in reziproker Wellenzahl (cm⁻¹) angegeben.

Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden mit einem Gerät *Vertex 79 FT-IR-Spektrometer* mit einem *RAM II-Modul* der Firma *Bruker Optik* mit einem Laser der Wellenlänge 1064 nm aufgenommen. Die Datenerfassung erfolgte mit einem Detektor *RT_DLaTGS*. Die Vermessung der Substanzen erfolgte bei Flüssigkeiten in einem Kapillarrohr mit einem Innendurchmesser von 2 mm. Die jeweiligen Schwingungsbanden mit starker Ausprägung werden in reziproker Wellenzahl (cm^{-1}) angegeben.

Dünnschichtchromatographie

Die Reaktionen wurden per Dünnschichtchromatographie untersucht. Dabei wurden Siliciumoxid-Dünnschichtfolien auf Aluminium *DC Kieselgel 60 F254* der Firma *Merck* benutzt. Die Substanzspots wurden mit UV-Licht der Wellenlängen von 254 nm und 365 nm oder durch Anfärbung der DC-Platten mit dem Färbereagenz *Cer(IV)-Lösung* und Erhitzen bis zur Farbentwicklung detektiert.

Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Aufreinigung von Rohprodukten erfolgte mit *Kieselgel 60* (230- 240 mesh) der Firma *Merck* und den Elutionsgemischen, die in den einzelnen Versuchsbeschreibungen mit den Volumenverhältnissen der Lösungsmittel angegeben sind.

HPLC

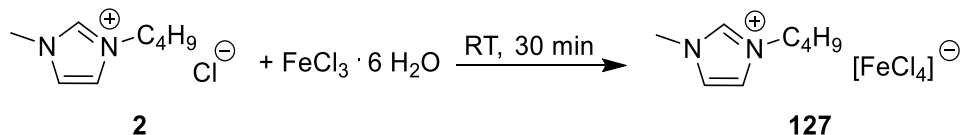
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurde mit einer Apparatur der Firma *Merck Hitachi* durchgeführt., die aus dem *Autosampler L-7200*, dem *Säulenofen L-300*, der *Pumpe L-7100* und dem *UV-Diodenarray L-7400* besteht. Als Trennsäule wurde eine AD-H-Säule der Firma *Machery Nagel* verwendet. Die Flussrate der einzelnen Messungen lag bei 1.0 mL/ min Als Laufmittel für die HPLC dienten *iso-Propanol* und *n-Hexan* der Firma *Roth*. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgte durch Flächenintegration aus den durch UV-Absorption ermittelten Chromatogrammen durch Gleichung 2.

$$\frac{|Integral(t_{Hauptisomer}) - Integral(t_{Nebenisomer})|}{|Integral(t_{Hauptisomer}) + Integral(t_{Nebenisomer})|} \cdot 100 \% = ee \% \quad (2)$$

3.2 Darstellung ionischer Flüssigkeiten

3.2.1 Darstellung ionischer Flüssigkeiten mit metallischen Ionen

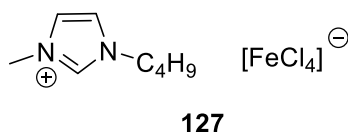
3.2.1.1 Darstellung ionischer Flüssigkeiten aus dreiwertigen Salzen



Allgemeine Vorschrift:

[BMIM][Cl] **2** (1 g, 5.8 mmol, 1 eq) und $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (1.56 g, 5.8 mmol, 1 eq) werden in einem 10 mL Rundkolben bei RT für 30 min gerührt. Dabei bildet sich eine Wasserphase, die anschließend von der ionischen Flüssigkeit abgetrennt wird. Nachdem die ionische Flüssigkeit für 3 d im Hochvakuum getrocknet wurde, kann sie als viskoses braunes Öl isoliert werden (1.95 g, 5.8 mmol, 100 %).

1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrachloroferrat(III) **127** ([BMIM][FeCl₄])



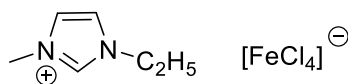
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3160, 3149, 3117, 3100, 2961, 2935, 2874, 1592, 1564, 1462, 1427, 1383, 1337, 1163, 1106, 831, 740, 648, 620 cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2505, 334, 108, 77 cm^{-1} .

HRMS (ESI): Berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$, 139.1235; gefunden 139.1244.

Die Messwerte stimmen mit der Literatur überein.^[171]

1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrachloroferrat(III) **128** ([EMIM][FeCl₄])



128

Erhalten aus [EMIM][Cl] (0.85 g, 5.8 mmol, 1 eq) als viskoses braunes Öl mit einer Ausbeute von 100 % (1.8 g, 5.8 mmol).

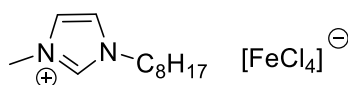
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3161, 3149, 3117, 3103, 2988, 2959, 2941, 1596, 1568, 1467, 1448, 1426, 1389, 1355, 1335, 1164, 1106, 1087, 830, 740, 700, 646, 619 cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2927, 2904, 2878, 1445, 1307, 334, 112, 77 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₆H₁₁N₂]⁺, 111.0917; gefunden 111.0918.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[172]

1-Octyl-3-methylimidazoliumtetrachloroferrat(III) **129** ([OMIM][FeCl₄])



129

Erhalten aus [OMIM][Cl] (1.3 g, 5.8 mmol, 1 eq) als viskoses braunes Öl mit einer Ausbeute von 100 % (2.2 g, 5.8 mmol).

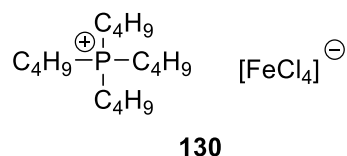
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3160, 3147, 3118, 3099, 2955, 2927, 2856, 1599, 1566, 1464, 1427, 1378, 1338, 1162, 1106, 831, 741, 648, 620 cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2925, 2901, 2882, 1453, 1308, 333, 111, 77 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₂H₂₃N₂]⁺, 195.1861; gefunden 195.1879.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[118]

Tetrabutylphosphoniumtetrachloroferrat(III) **130** ([TBP][FeCl₄])



Erhalten aus [TBP][Cl] **169** (1.71 g, 5.8 mmol, 1 eq) als gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 100 % (2.65 g, 5.8 mmol).

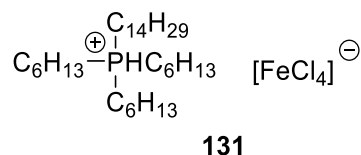
Schmelzpunkt: 136 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961, 2934, 2906, 2874, 1628, 1462, 1405, 1382, 1347, 1314, 1281, 1229, 1205, 1188, 2099, 2051, 1004, 967, 917, 906, 811, 749, 715 cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2939, 2909, 2878, 1445, 332, 111, 73 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₆H₃₆P]⁺, 259.2555; gefunden 259.2554.

Trihexyltetradecylphosphoniumtetrachloroferrat(III) **131** ([THTDP][FeCl₄])



Erhalten aus [THTDP][Cl] **197** (2.5 g, 5.8 mmol, 1 eq) als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 100 % (3.5 g, 5.8 mmol).

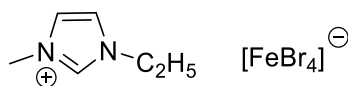
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2925, 2855, 1460, 1408, 1378, 1301, 1264, 1245, 1212, 1174, 1110, 1089, 1008, 988, 890, 860, 809, 718 cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2965, 2900, 2866, 1452, 1418, 1391, 1020, 333, 111, 69 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₃₂H₆₈P]⁺, 483.5059; gefunden 483.5048.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[173]

1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrabromoferrat(III) **132** ([EMIM][FeBr₄])



132

Erhalten aus [EMIM][Br] (1.1 g, 5.8 mmol, 1 eq) und FeBr₃ (1.7 g, 5.8 mmol, 1 eq) als viskoses, dunkelbraunes Öl mit einer Ausbeute von 100 % (2.8 g, 5.8 mmol).

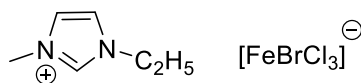
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3160, 3145, 3117, 3097, 2987, 2952, 1591, 1567, 1462, 1448, 1387, 1341, 1161, 1106, 822, 735, 700, 641, 617 cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2931, 2907, 2880, 1446, 1306, 333, 112, 76 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₆H₁₁N₂]⁺, 111.0917; gefunden 111.0921.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[118]

1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromotrichloroferrat(III) **133** ([EMIM][FeBrCl₃])



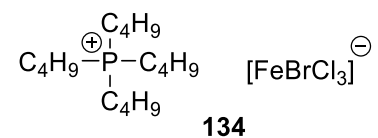
133

Erhalten aus [EMIM][Br] (1.1 g, 5.8 mmol, 1 eq) als viskoses, braunes Öl mit einer Ausbeute von 100 % (2.1 g, 5.8 mmol).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3161, 3147, 3119, 3101, 2986, 2957, 2941, 1594, 1566, 1465, 1448, 1426, 1388, 1337, 1163, 1106, 1086, 1031, 958, 828, 740, 700, 644, 618 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₆H₁₁N₂]⁺, 111.0922; gefunden 111.0929.

Tetrabutylphosphoniumbromotrichloroferrat(III) **134** ([TBP][FeBrCl₃])



Erhalten aus [TBP][Br] **169** (2 g, 5.8 mmol, 1 eq) als bräunlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 100 % (2.9 g, 5.8 mmol).

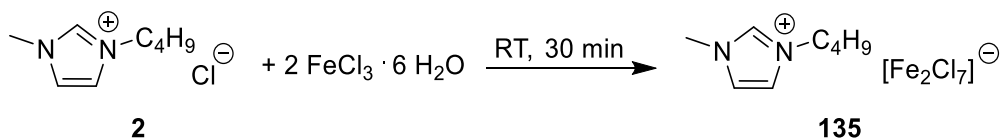
Schmelzpunkt: 132 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961, 2930, 2899, 2871, 1608, 1463, 1394, 1381, 1347, 1313, 1223, 1187, 1100, 1081, 1051, 1006, 966, 908, 815, 750, 712 cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 3004, 2874, 1445, 222, 92, 77 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₆H₃₆P]⁺, 259.2555; gefunden 259.2551.

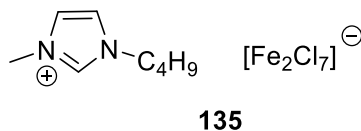
3.2.1.2 Darstellung ionischer Flüssigkeiten aus dreiwertigen Salzen unter Verwendung von 2 eq Metallsalz



Allgemeine Vorschrift:

[BMIM][Cl] **2** (0.5 g, 2.9 mmol, 1 eq) und $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1.56 g, 5.8 mmol, 2 eq) werden bei RT für 30 min in einem 10 mL Rundkolben gerührt. Die sich dabei entwickelnde wässrige Phase wird von der ionischen Flüssigkeit abgetrennt und anschließend wird die ionische Flüssigkeit 3 d im Hochvakuum getrocknet und als braunes zähes Öl erhalten (1.45 g, 2.9 mmol, 100%).

1-Butyl-3-methylimidazoliumheptachlorodiferrat(III) **135** ([BMIM][Fe₂Cl₇])



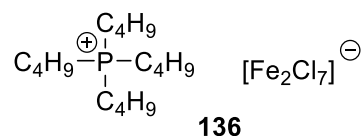
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3106, 3148, 3117, 3013, 2962, 1611, 1464, 1426, 1165, 830, 829, 649, 619 cm^{-1} .

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2512, 353, 101, 76 cm^{-1} .

HRMS (ESI): Berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$, 139.1235; gefunden 139.1248.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[60]

Tetrabutylphosphoniumheptachlorodiferrat(III) **136** ([TBP][Fe₂Cl₇])



Erhalten aus [TBP][Cl] **169** (0.86 g, 2.9 mmol, 1 eq) als brauner öliger Feststoff mit einer Ausbeute von 100 % (1.8 g, 2.9 mmol).

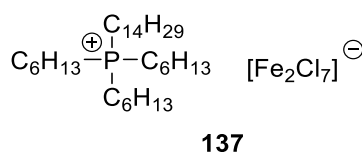
Schmelzpunkt: 86 °C

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2933, 2902, 2874, 1622, 1462, 1403, 1382, 1348, 1314, 1227, 1189, 1097, 1050, 1003, 967, 917, 908, 811, 750, 716 cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2935, 2905, 2871, 1449, 333, 111, 73 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₆H₃₆P]⁺, 259.2555; gefunden 259.2578.

Trihexyltetradecylphosphoniumheptachlorodiferrat(III) **137** ([THTDP][Fe₂Cl₇])



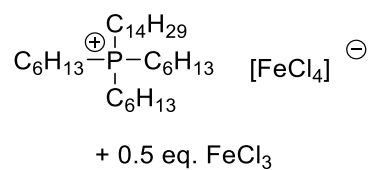
Erhalten aus [THTDP][Cl] **197** (1.3 g, 2.9 mmol, 1 eq) als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 100 % (2.2 g, 2.9 mmol).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956, 2925, 2871, 2855, 1710, 1616, 1460, 1408, 1378, 1301, 1210, 1165, 1111, 1087, 1009, 984, 861, 808, 718 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₃₂H₆₈P]⁺, 483.5059; gefunden 483.5074.

Trihexyltetradecylphosphoniumtetrachloroferrat(III) + 0.5 eq FeCl₃ ([THTDP][FeCl₄]/0.5 FeCl₃)

138



138

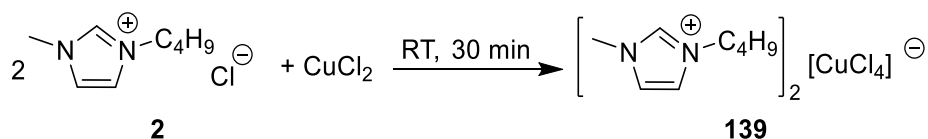
Erhalten aus [THTDP][Cl] **197** (1.3 g, 2.9 mmol, 1 eq) und FeCl₃ · 6 H₂O (1.2 g, 4.4 mmol, 1.5 eq) als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 100 % (2.2 g, 2.9 mmol).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2925, 2855, 1460, 1408, 1378, 1212, 1110, 1089, 1007, 986, 862, 810, 717 cm⁻¹.

Raman: $\tilde{\nu}$ = 2962, 2905, 2868, 1450, 1423, 1390, 1020, 333, 111, 77 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₃₂H₆₈P]⁺, 483.5059; gefunden 483.5049.

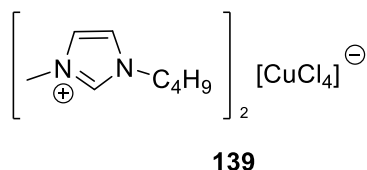
3.2.1.3 Darstellung ionischer Flüssigkeiten aus zweiwertigen Salzen



Allgemeine Vorschrift:

[BMIM][Cl] **2** (1.0 g, 5.8 mmol, 2 eq) und $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (0.5 g, 2.9 mmol, 1 eq) werden bei RT für 30 min in einem 10 mL Rundkolben gerührt. Die sich dabei entwickelnde wässrige Phase wird von der ionischen Flüssigkeit abgetrennt und anschließend wird die ionische Flüssigkeit 3 d im Hochvakuum getrocknet und als oranges Öl erhalten (1.4 g, 2.9 mmol, 100%).

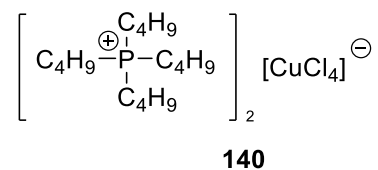
Bis-(1-Butyl-3-methylimidazolium)-tetrachlorocuprat(II) **139** ([BMIM]₂[CuCl₄])



IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3155, 3100, 2960, 2935, 2874, 1640, 1571, 1530, 1464, 1382, 1335, 1248, 1216, 1165, 1114, 949, 848, 754, 652, 622 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (ESI): Berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$, 139.1235; gefunden 139.1246.

Bis-(Tetrabutylphosphonium)-tetrachlorocuprat(II) **140** ([TBP]₂[CuCl₄])

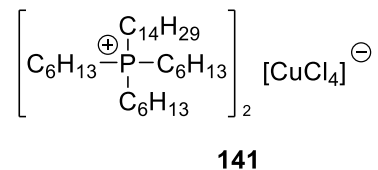


Erhalten aus [TBP][Cl] **169** (1.0 g, 5.8 mmol, 2 eq) als oranges Öl mit einer Ausbeute von 100 % (1.7 g, 2.9 mmol).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956, 2930, 2898, 2870, 1644, 1462, 1406, 1379, 1314, 1239, 1098, 1007, 968, 920, 812, 715 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₆H₃₆P]⁺, 259.2555; gefunden 259.2548.

Bis-(Trihexyltetradecylphosphonium)-tetrachlorocuprat(II) **141** ([THTDP]₂[CuCl₄])

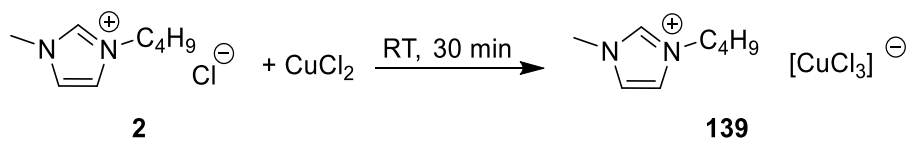


Erhalten aus [THTDP][Cl] **197** (3.0 g, 5.8 mmol, 2 eq) als oranges Öl mit einer Ausbeute von 100 % (3.4 g, 2.9 mmol).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2923, 2854, 1643, 1463, 1407, 1378, 1212, 1111, 987, 811, 720 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₃₂H₆₈P]⁺, 483.5059; gefunden 483.5058.

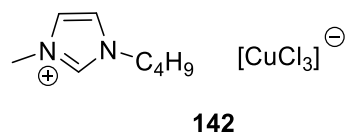
3.2.1.4 Darstellung ionischer Flüssigkeiten aus zweiwertigen Salzen bei Verwendung von 1 eq Halogensalz



Allgemeine Vorschrift:

[BMIM][Cl] **2** (1.0 g, 5.8 mmol, 1 eq) und $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1 g, 5.8 mmol, 1 eq) werden bei RT für 30 min in einem 10 mL Rundkolben gerührt. Die sich dabei entwickelnde wässrige Phase wird von der ionischen Flüssigkeit abgetrennt und anschließend wird die ionische Flüssigkeit 3 Tage im Hochvakuum getrocknet und als oranges Öl erhalten (1.8 g, 2.9 mmol, 100%).

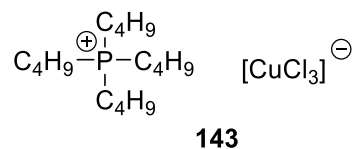
1-Butyl-3-methylimidazoliumtrichlorocuprat(II) **142** ([BMIM][CuCl₃])



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3149, 3102, 2959, 2934, 2873, 1615, 1565, 1464, 1429, 1381, 1164, 1110, 844, 750, 650, 620 cm^{-1} .

HRMS (ESI): Berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$, 139.1235; gefunden 139.1228.

Tetrabutylphosphoniumtrichlorocuprat(II) **143** ([TBP][CuCl₃])

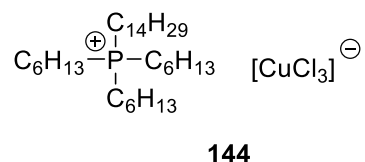


Erhalten aus [TBP][Cl] **169** (1.7 g, 5.8 mmol, 1 eq) als oranges Öl mit einer Ausbeute von 100 % (2.5 g, 5.9 mmol).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2931, 2901, 2871, 1645, 1462, 1408, 1381, 1314, 1231, 1096, 1004, 968, 917, 907, 811, 717 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₆H₃₆P]⁺, 259.4378; gefunden 259.2554.

Trihexyltetradecylphosphoniumtrichlorocuprat(II) **144** ([THTDP][CuCl₃])



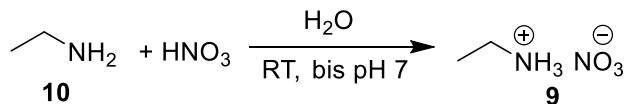
Erhalten aus [THTDP][Cl] **197** (3.0 g, 5.8 mmol, 1 eq) als oranges Öl mit einer Ausbeute von 100 % (3.8 g, 2.9 mmol).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2924, 2854, 1462, 1408, 1378, 1213, 1111, 984, 811, 719 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₃₂H₆₈P]⁺, 483.5059; gefunden 483.5040.

3.2.2 Darstellung protischer ionischer Flüssigkeiten

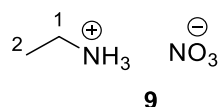
3.2.2.1 Darstellung von Nitratsalzen



Allgemeine Vorschrift:

Zu einer 70 %igen Lösung von Ethylamin **10** (3.5 g, 55 mmol, 1 eq) in Wasser wird bei 0 °C bis zu einem pH-Wert von 7 eine 68 %ige Salpetersäure (5.14 g, 55 mmol, 1 eq) zugetropft. Das Wasser wird entfernt und das Produkt nach dem Trocknen im Hochvakuum für 3 d als klare Flüssigkeit erhalten (6 g, 55 mmol, 100 %).

Ethylammoniumnitrat **9** (EAN)



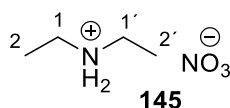
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.51 (s, 3H, N-H₃), 3.12 (s, 2H, H-1), 1.27 (s, 3H, H-2) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 35.9 (C-1), 12.2 (C-2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3079, 2985, 2945, 2815, 1623, 1516, 1306, 1220, 1196, 1043, 980, 826, 793, 720 cm⁻¹.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[174]

Diethylammoniumnitrat **145** (DEAN)



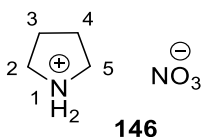
Erhalten aus Diethylamin (3 g, 41 mmol, 1 eq) in 5 mL Wasser als klares Gel mit einer Ausbeute von 100 % (5.6 g, 41 mmol).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.62 (s, 2H, N-H₂), 3.09-3.02 (m, 4H, H-1, H-1'), 1.28 (t, J = 7.3, 6H, H-2, H-2') ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 42.8 (C-1, C-1'), 11.0 (C-2, C-2') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3049, 2989, 2972, 2942, 2852, 2805, 2486, 1613, 1483, 1459, 1363, 1306, 1156, 1046, 826, 786, 716 cm⁻¹.

Pyrrolidiniumnitrat **146** (PyrN)



Erhalten aus Pyrrolidin (3 g, 42 mmol, 1 eq) in 5 mL Wasser als gelbliche Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 100 % (5.6 g, 42 mmol).

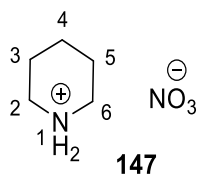
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.91 (s, 2H, N-H-1), 3.39-3.33 (m, 4H, H-2, H-5), 2.05- 1.99 (m, 4H, H-3, H-4) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 45.7 (C-2, C-5), 24.3 (C-3, C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055, 2989, 2782, 1619, 1303, 1026, 910, 873, 820, 716, 633 cm⁻¹.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[124]

Piperidiniumnitrat **147** (PipN)



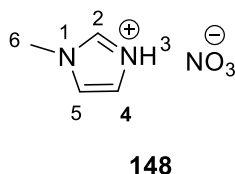
Erhalten aus Piperidin (3 g, 35 mmol, 1 eq) in 5 mL Wasser als gelbliche Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 100 % (5.2 g, 35 mmol).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.60 (s, 2H, N-H-1), 3.18-3.14 (m, 4H, H-2, H-6), 1.82-1.79 (m, 4 H, H-3, H-5), 1.63- 1.60 (m, 2H, H-4) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 44.8 (C-2, C-6), 22.5 (C-3, C-5), 22.2 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3052, 2959, 2865, 2775, 1619, 1320, 1296, 1163, 1030, 946, 920, 863, 826, 716, 633 cm⁻¹.

1-Methylimidazoliumnitrat **148** (HMIMN)



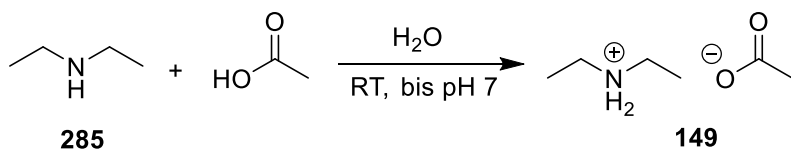
Erhalten aus 1-Methylimidazol (3 g, 37 mmol, 1 eq) in 5 mL Wasser als gelbliche Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 100 % (5.4 g, 37 mmol).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.66 (s, 1H, H-2), 7.07 (s, 1H, H-4), 6.90 (s, 1 H, H-5), 3.71 (s, 3H, H-6) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 137.6 (C-2), 128.2 (C-4), 120.3 (C-5), 33.6 (C-6) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3139, 3119, 3079, 2962, 2882, 2739, 2632, 1643, 1586, 1553, 1523, 1326, 1283, 1236, 1083, 1040, 826, 753, 663, 620 cm⁻¹.

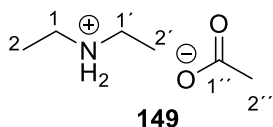
3.2.2.2 Darstellung von Acetatsalzen



Allgemeine Vorschrift:

Diethylamin **285** (3 g, 41 mmol, 1 eq) wird in 5 mL Wasser vorgelegt und bei 0 °C bis zu einem pH-Wert von 7 mit 100 %iger Essigsäure (2.5 g, 41 mmol, 1 eq) versetzt. Das Wasser wird entfernt und das Produkt nach dem Trocknen im Hochvakuum für 3 d als klare Flüssigkeit erhalten (5.5 g, 41 mmol, 100 %).

Diethylammoniumacetat **149** (DEAA)



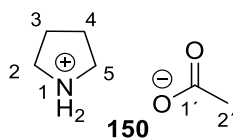
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.81 (s, 2H, N-H₂), 2.91-2.72 (m, 4H, H-1, H-1'), 6.90 (s, 3 H, H-2''), 1.42 (t, 6H, H-2, H-2') ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 176.9 (C-1''), 41.8 (C-1, C-1'), 22.6 (C-2''), 11.0 (C-2, C-2') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3398, 3049, 2992, 2949, 2885, 2792, 2739, 2512, 2412, 1703, 1633, 1553, 1396, 1263, 1163, 1053, 1013, 883, 803, 653, 616 cm⁻¹.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[126]

Pyrrolidiniumacetat **150** (PyrA)



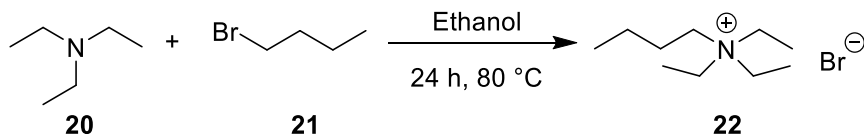
Erhalten aus Pyrrolidin (3 g, 42 mmol, 1 eq) als gelbliche Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 100 % (5.5 g, 42 mmol).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.42 (s, 2H, N-H-1), 3.16-3.13 (m, 4H, H-2, H-5), 1.91-1.88 (m, 7 H, H-3, H-4, H-2') ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 177.6 (C-1'), 44.5 (C-2, C-5), 24.3 (C-3, C-4), 23.0 (C-2') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2979, 2885, 2769, 2599, 2469, 1709, 1616, 1553, 1396, 1256, 1010, 916, 880, 650, 616 cm⁻¹.

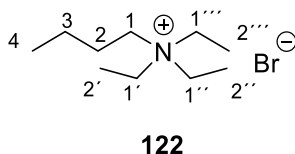
3.2.3 Darstellung ionischer Flüssigkeiten durch Quaternisierung



Allgemeine Vorschrift:

1-Brombutan (2.1 g, 15 mmol, 1 eq) und Triethylamin (1.5 g, 15 mmol, 1 eq) werden in 40 mL Ethanol gelöst und 24 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt für 3 d im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißes Salz erhalten (2 g, 8.4 mmol, 56 %).

Butyltriethylammoniumbromid **122** ([BuEt₃N][Br])



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.46 (q, J = 7.3 Hz, 6H, H-1', H-1'', H-1'''), 3.28-3.25 (m, 2H, H-1), 1.68-1.61 (m, 2H, H-2), 1.44 – 1.38 (m, 2H, H-3), 1.34 (t, J = 7.4 Hz, 9H, H-2', H-2'', H-2'''), 0.95 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H-4) ppm.

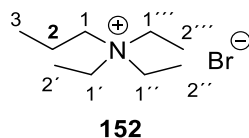
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 57.3 (C-1', C-1'', C-1'''), 53.5 (C-1), 23.8 (C-2), 19.6 (C-3), 13.5 (C-2', C-2'', C-2'''), 7.9 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2879, 1629, 1486, 1459, 1396, 1163, 1004, 796 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₀H₂₄N]⁺, 158.1909; gefunden 158.1904.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[175]

Propyltriethylammoniumbromid **152** ([ProEt₃N][Br])



Erhalten aus 1-Brompropan **151** (1.8 g, 15 mmol) und Triethylamin **20** (1.5 g, 15 mmol) mit einer Ausbeute von 26 % (0.88 g, 4.0 mmol).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.45 (q, $J=7.3$, 6H, H-1', H-1'', H-1'''), 3.23-3.19 (m, 2H, H-1), 1.75-1.67 (m, 2H, H-2), 1.39–1.30 (m, 9H, H-2', H-2'', H-2'''), 0.98 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, H-3) ppm.

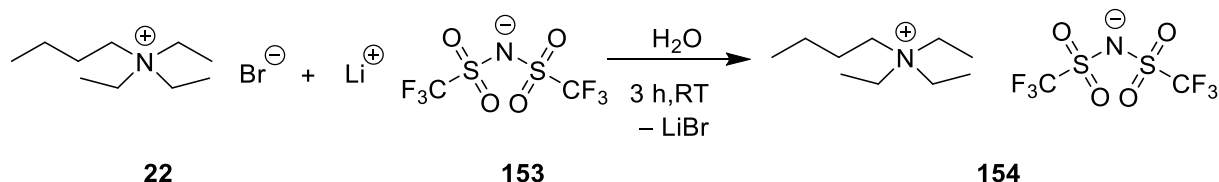
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 58.9 (C-1', C-1'', C-1'''), 53.4 (C-1), 15.6 (C-2), 10.8 (C-2', C-2'', C-2'''), 7.9 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2992, 2889, 1479, 1463, 1346, 1330, 1180, 1140, 1050, 790, 736, 607 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₉H₂₂N]⁺, 144.1752; gefunden 144.1741.

3.2.4 Darstellung ionischer Flüssigkeiten durch Anionenmetathese

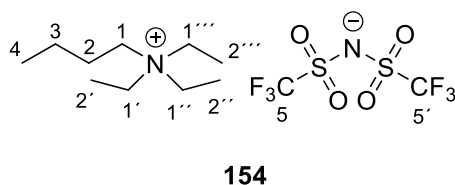
3.2.4.1 Darstellung von NTf₂-Salzen



Allgemeine Vorschrift:

[BuEt₃N][Br] **22** (2 g, 8.4 mmol, 1 eq) und Lithiumbis(trifluormethan)sulfonimid **153** (2.4 g, 8.4 mmol, 1 eq) werden in 15 mL Wasser gelöst und bei RT für 3 h gerührt. Dabei bildet sich eine zweite Phase, die von der wässrigen Phase abgetrennt wird. Die ionische Flüssigkeit wird mit Wasser gewaschen (10 x 5 mL) und anschließend im Hochvakuum für 5 d getrocknet. Das Produkt wird als gelbliche ionische Flüssigkeit erhalten (3.4 g, 7.8 mmol, 93 %).

Butyltriethylammoniumbis(trifluormethan)sulfonimid **154** ([BuEt₃N][NTf₂])



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.27 (q, J = 7.4 Hz, 6H, H-1', H-1'', H-1'''), 3.11-3.08 (m, 2H, H-1), 1.66–1.59 (m, 2H, H-2), 1.46–1.40 (m, 2H, H-3), 1.31 (t, J = 7.2, 9H, H-2', H-2'', H-2'''), 1.00 (t, J = 7.3 Hz, 3H, H-4) ppm.

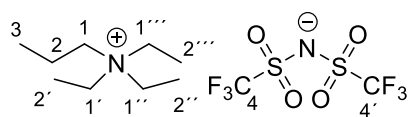
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 57.1 (C-1', C-1'', C-1'''), 53.1 (C-1), 23.5 (C-2), 19.6 (C-3), 13.3 (C-2', C-2'', C-2'''), 7.3 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2969, 2882, 1463, 1346, 1173, 1136, 1050, 786, 736, 613 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₀H₂₄N]⁺, 158.1909; gefunden 158.1894.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[129]

Propyltriethylammoniumbis(trifluormethan)sulfonimid **159** ([ProEt₃N][NTf₂])



159

Erhalten aus [ProEt₃N][Br] **152** (1.9 g, 8.4 mmol, 1 eq) als gelbliche ionische Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 90 % (3.2 g, 7.6 mmol).

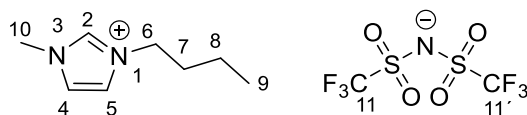
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.28 (q, J = 7.4 Hz, 6H, H-1', H-1'', H-1'''), 3.09-3.05 (m, 2H, H-1), 1.74–1.66 (m, 2H, H-2), 1.38- 1.30 (m, 9H, H-2', H-2'', H-2'''), 1.04 (t, J = 7.2 Hz, 3 H, H-3) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 58.8 (C-1', C-2'', C-3'''), 53.1 (C-1), 15.3 (C-2), 10.5 (C-2', C-2'', C-2'''), 7.3 (C-3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2989, 2892, 1479, 1459, 1349, 1330, 1176, 1136, 1050, 790, 740, 610 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₉H₂₂N]⁺, 144.1752; gefunden 144.1747.

1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethan)sulfonimid **160** ([BMIM][NTf₂])



160

Erhalten aus [BMIM][Cl] **2** (1.5 g, 8.4 mmol, 1 eq) als gelbliche ionische Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 57 % (2 g, 4.8 mmol).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.56 (s, 1H, H-2), 7.29 (s, 1H, H-4), 7.27 (s, 1H, H-5), 4.10-4.07 (m, 2 H, H-6), 3.84 (s, 3H, H-10), 1.80-1.74 (m, 2H, H-7), 1.32-1.25 (m, 2H, H-8), 0.87 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H-9) ppm.

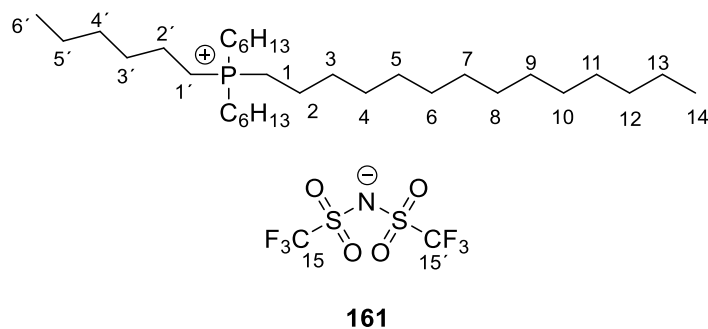
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 135.5 (C-2), 123.6 (C-4), 122.3 (C-5), 49.6 (C-6), 35.9 (C-10), 31.6 (C-7), 19.0 (C-8), 12.8 (C-9) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3169, 3125, 2965, 2942, 2875, 1569, 1460, 1170, 816, 750, 650, 623 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₈H₁₅N₂]⁺, 139.1235; gefunden 139.1228.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[176]

Trihexyltetradecylphosphoniumbis(trifluormethan)sulfonimid **161** ([THTDP][NTf₂])



Erhalten aus [THTDP][Cl] **193** (4.4 g, 8.4 mmol, 1 eq) als gelbliche ionische Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 53 % (3.4 g, 4.8 mmol).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 2.21-2.14 (m, 8H, H-1, H-1', H-1'', H-1'''), 1.56-1.46 (m, 16H, H-2, H-2', H-2'', H-2''', H-3, H-3', H-3'', H-3'''), 1.33-1.26 (m, 32H, H-4, H-4', H-4'', H-4''', H-5, H-5', H-5'', H-5''', H-6, H-7, H-8, H-9, H-10, H-11, H-12, H-13), 0.92-0.87 (m, 12H, H-14, H-6', H-6'', H-6''') ppm.

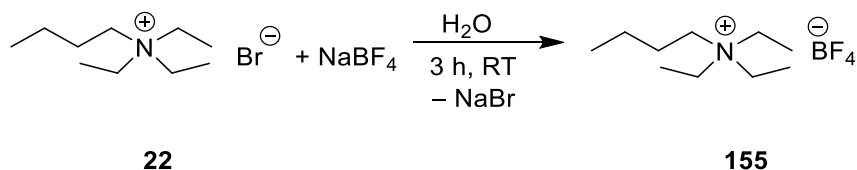
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 31.9, 30.9, 30.5, 30.3, 30.2, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 28.8, 22.7, 22.3, 21.6, 21.5, 19.1, 18.7, 14.1, 13.8 ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2925, 2855, 1460, 1353, 1183, 1136, 1056, 786, 736, 716, 653, 617 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₃₂H₆₈P]⁺, 483.5059; gefunden 483.5062.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[177]

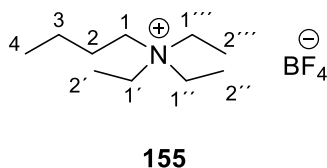
3.2.4.2 Darstellung von BF₄-Salzen



Allgemeine Vorschrift:

[BuEt₃N][Br] **22** (2 g, 8.4 mmol, 1 eq) und Natriumtetrafluoroborat (0.92 g, 8.4 mmol, 1 eq) werden in 15 mL Aceton gelöst und bei RT für 24 h gerührt. Dabei fällt NaBr aus, das abfiltriert wird. Das Lösungsmittel wird entfernt und die ionische Flüssigkeit mit Ethylacetat gewaschen (3 x 30 mL) und anschließend im Hochvakuum für 5 d getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (0.64 g, 2.6 mmol, 31 %).

Butyltriethylammoniumtetrafluoroborat **155** ([BuEt₃N][Bf₄])



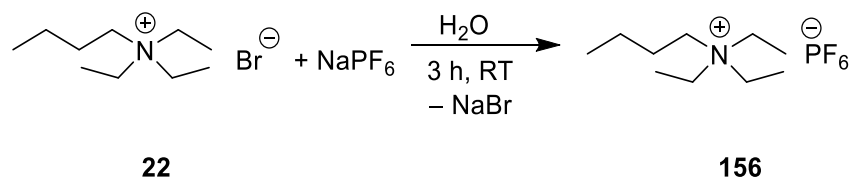
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 3.29 (q, *J* = 7.3 Hz, 6H, H-2', H-2'', H-2'''), 3.17-3.11 (m, 2H, H-1), 1.63-1.59 (m, 2H, H-2), 1.44 – 1.37 (m, 2H, H-3), 1.30 (t, *J* = 7.2 Hz, 9H, H-2', H-2'', H-2'''), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, H-4) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 56.9 (C-2', C-2'', C-2'''), 52.9 (C-1), 23.5 (C-2), 19.6 (C-3), 13.5 (C-2', C-2'', C-2'''), 7.4 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2882, 1476, 1399, 1030, 793, 743 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₀H₂₄N]⁺, 158.1909; gefunden 158.1910.

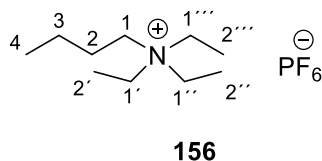
3.2.4.3 Darstellung von PF₆-Salzen



Allgemeine Vorschrift:

[BuEt₃N][Br] **22** (2 g, 8.4 mmol, 1 eq) und Natriumhexafluorophosphat (1.4 g, 8.4 mmol, 1 eq) werden in 15 mL Wasser gelöst und 1.5 h bei RT gerührt. Anschließend wird die wässrige Phase von der ionischen Flüssigkeit abgetrennt und die ionische Flüssigkeit mit Wasser gewaschen (5 x 15 mL). Nach dem Trocknen im Hochvakuum über 5 d wird das Produkt als klare, viskose Flüssigkeit erhalten (1.6 g, 5.2 mmol, 62 %).

Butyltriethylammoniumhexafluorophosphat **156** ([BuEt₃N][PF₆])



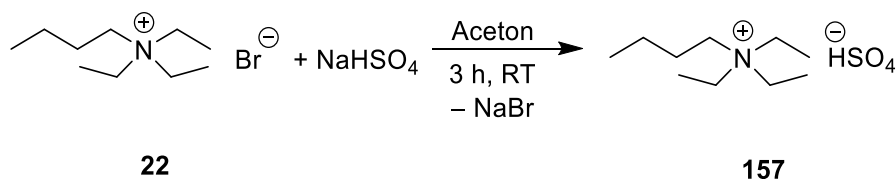
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.28 (q, J = 7.3 Hz, 6H, H-2', H-2'', H-2'''), 3.12-3.08 (m, 2H, H-1), 1.66-1.60 (m, 2H, H-2), 1.46 – 1.39 (m, 2H, H-3), 1.33 (tt, J = 7.3 Hz, J = 1.8 Hz, 9H, H-2', H-2'', H-2'''), 1.00 (t, J = 7.4 Hz, 3H, H-4) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 57.1 (C-2', C-2'', C-2'''), 53.1 (C-1), 23.6 (C-2), 19.6 (C-3), 13.5 (C-2', C-2'', C-2'''), 7.4 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2972, 2885, 1486, 1399, 1166, 1003, 876, 823, 736 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₀H₂₄N]⁺, 158.1909; gefunden 158.1902.

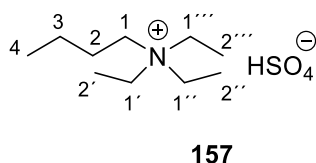
3.2.4.4 Darstellung von HSO₄-Salzen



Allgemeine Vorschrift:

[BuEt₃N][Br] **22** (2 g, 8.4 mmol, 1 eq) und Natriumhydrogensulfat (1 g, 8.4 mmol, 1 eq) werden in 15 mL Aceton für 24 h bei RT gerührt. Das Ausfallende NaBr wird abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird 5 d im Hochvakuum getrocknet und als gelbliche ionische Flüssigkeit erhalten (2.1 g, 8.1 mmol, 97 %).

Butyltriethylammoniumhydrogensulfat **157** ([BuEt₃N][HSO₄])



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.57 (s, 1H, S-H), 3.47 (q, J = 7.2 Hz, 6H, H-1', H-1'', H-1'''), 3.30-3.26 (m, 2H, H-1), 1.71-1.65 (m, 2H, H-2), 1.48-1.40 (m, 2H, H-3), 1.39-1.36 (m, 9H, H-2', H-2'', H-2'''), 0.99 (t, J = 7.4 Hz, 3H, H-4) ppm.

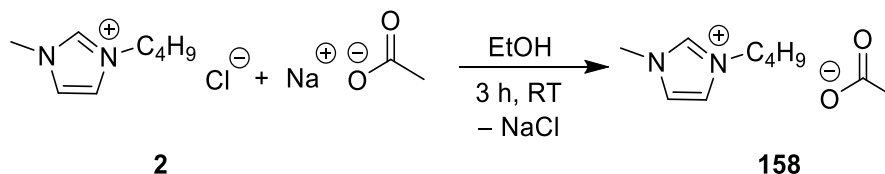
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 57.4 (C-1', C-1'', C-1'''), 53.6 (C-1), 29.9 (C-2), 19.8 (C-3), 13.6 (C-2', C-2'', C-2'''), 8.1 (C-4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2875, 1633, 1486, 1456, 1396, 1230, 1166, 1050, 1005, 846, 800, 736 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₀H₂₄N]⁺, 158.1909; gefunden 158.1906.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[178]

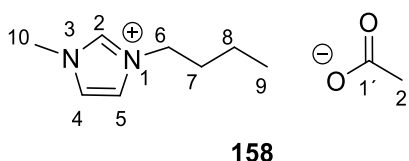
3.2.4.5 Darstellung von Acetat-Salzen



Allgemeine Vorschrift:

[BMIM][Cl] **2** (1.5 g, 8.4 mmol, 1 eq) und Natriumacetat (0.67 g, 8.4 mmol, 1 eq) werden in 15 mL Ethanol gelöst und bei RT 24 h gerührt. Danach wird NaCl abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und es wird erneut filtriert. Das Dichlormethan wird entfernt und die ionische Flüssigkeit wird 3 d im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als viskose klare Flüssigkeit erhalten (1.5 g, 7 mmol, 83 %).

1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat **158** ([BMIM][AcO])



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.26 (s, 2H, H-2, H-4), 7.15 (s, 1H, H-5), 3.98 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H-6), 3.75 (s, 3H, H-10), 1.64 (s, 3H, H-2'), 1.59-1.53 (m, 2H, H-7), 1.09-1.01 (m, 2H, H-8), 0.65-0.62 (m, 3H, H-9) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 176.8 (C-1'), 122.8 (C-2), 121.1 (C-4), 77.2 (C-5), 48.9 (C-6), 35.5 (C-10), 31.5 (C-2'), 25.0 (C-7), 18.8 (C-8), 12.7 (C-9) ppm.

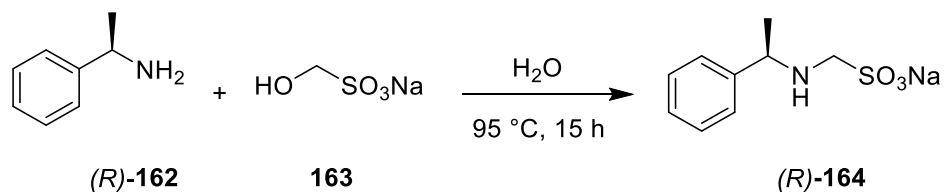
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3142, 3049, 2959, 2935, 2872, 1569, 1466, 1426, 1379, 1326, 1173, 900, 756, 630 \text{ cm}^{-1}$.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₈H₁₅N₂]⁺, 139.1235; gefunden 139.1239.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[179]

3.2.5 Darstellung chiraler Salze

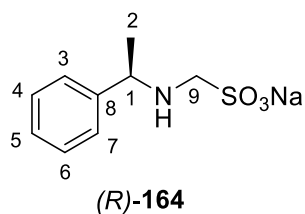
3.2.5.1 Darstellung von Methansulfonaten



Allgemeine Vorschrift:

Natriumhydroxymethansulfonat **163** (10 g, 74.6 mmol, 1 eq) wird in Wasser (100 mL) gelöst und (*R*)-1-Phenylethylamin (*R*)-**162** (13.6 g, 14.2 mL, 111.9 mmol, 1.5 eq) zugegeben. Die Mischung wird bei 95 °C für 15 h erhitzt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Rückstand mit Dichlormethan (3 x 50 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum wird Natrium-(*R*)-((1-Phenylethyl)amino)methansulfonat (*R*)-**164** als weißer Feststoff erhalten (91 %, 16.1 g, 67.8 mmol).

Natrium-(R)-(1-Phenylamino)methansulfonat (R)-164



¹H-NMR (500 MHz, D₂O) δ: 7.50-7.43 (m, 4H, H-3, H-4, H-6, H-7), 7.37-7.41 (m, 1H, H-5), 4.33 (q, *J* = 6.7 Hz, 1H, H-1), 3.73 (d, *J* = 13.8 Hz, 1H, H-9), 3.60 (d, *J* = 13.8 Hz, 1H, H-9), 1.42 (d, *J* = 6.6 Hz, H-2) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, D₂O) δ: 143.7 (C-8), 128.9 (C-4, C-6), 127.7 (C-3, C-7), 127.2 (C-5), 63.0 (C-1), 55.5 (C-9), 22.4 (C-2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3545, 3475, 1619, 1453, 1180, 1046, 763, 703, 613 cm⁻¹.

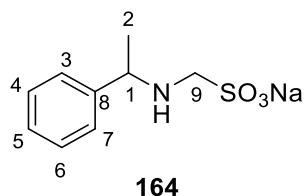
HRMS (ESI): Berechnet für [C₉H₁₂NO₃S]⁻, 1214.0538; gefunden 214.0543.

Schmelzpunkt: 204 °C

[α]_D²⁰: + 63.74 (c=1.48, H₂O)

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[35]

Natrium-(1-Phenylamino)methansulfonat **164**



Erhalten aus Natriumhydroxymethansulfonat **163** (10 g, 74.6 mmol, 1 eq) und ($\pm$)-1-Phenylamin **164** (13.6 g, 14.2 mL, 111.9 mmol, 1.5 eq) als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 84 % (14.9 g, 62.7 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, D₂O) δ : 7.50 -7.42 (m, 4H, H-3, H-4, H-6, H-7), 7.41-7.36 (m, 1H, H-5), 4.33 (q, J = 6.7 Hz, 1H, H-1), 3.73 (d, J = 13.8 Hz, 1H, H-9), 3.62 (d, J = 13.8 Hz, 1H, H-9), 1.41 (d, J = 6.6 Hz) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, D₂O) δ : 143.5 (C-8), 128.6 (C-4, C-6), 127.4 (C-3, C-7), 126.2 (C-5), 63.0 (C-1), 55.5 (C-9), 22.4 (C-2) ppm.

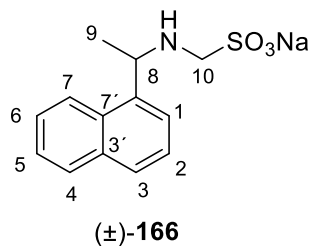
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3468, 1456, 1210, 1186, 1166, 1036, 760, 703 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₉H₁₂NO₃S]⁻, 1214.0538; gefunden 214.0535.

Schmelzpunkt: 196 °C

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[104]

(±)-Natrium-((1-(Naphthalen-1-yl)ethyl)amino)methansulfonat (±)-**166**



Erhalten aus Natriumhydroxymethansulfonat **163** (1.6 g, 12.4 mmol, 1 eq) und (±)-α-(1-Naphthyl-)ethylamin (±)-**166** (3.0 mL, 18.6 mmol, 1.5 eq) als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 90 % (3.21 g, 11.6 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, D₂O) δ: 1.52 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, H-9), 3.73 (d, *J* = 13.9 Hz, 1H, H-10), 3.89 (d, *J* = 14.0 Hz, 1H, H-10), 7.58-7.72 (m, 4H, H-1, H-2, H-5, H-6), 7.91 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-3), 8.00 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-4), 8.29 (d, *J* = 8.427) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, D₂O) δ: 133.7 (C-3), 130.9 (C-4), 128.9 (C-7), 127.7 (C-1), 126.6 (C-7'), 126.1 (C-3'), 126.0 (C-2), 123.0 (C-5), 122.9 (C-6), 63.0 (C-8), 50.4 (C-10), 21.7 (C-9) ppm.

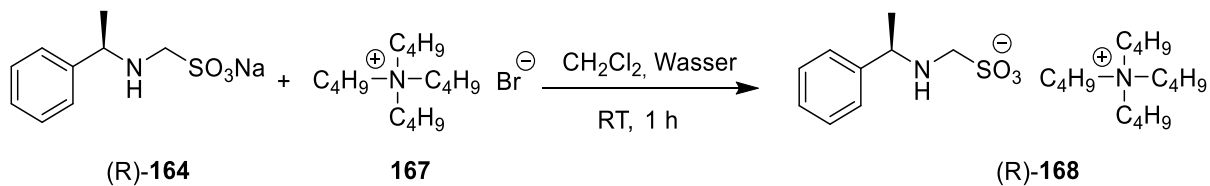
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3465, 3285, 1200, 1123, 1053, 860, 803, 780, 633, 613 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₃H₁₄NO₃S]⁻, 264.0694; gefunden 264.0685.

Schmelzpunkt: 209 °C

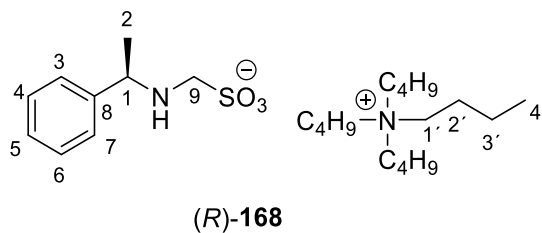
Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[104]

3.2.5.2 Anionenmetathesen mit chiralen Salzen



Natrium-(*R*)-((1-Phenylethyl)amino)methansulfonat (*R*)-**164** (500 mg, 2.11 mmol, 1 eq) und Tetrabutylammoniumbromid **167** (680 mg, 2.11 mmol, 1 eq) werden mit Dichlormethan (5 mL) und Wasser (5 mL) bei RT für 1 h gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und mit Wasser (3 x 10 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wird Tetrabutylammonium-(*R*)-((1-phenylethyl)-amino)-methansulfonat (*R*)-**168** als farbloses Öl erhalten (32 %, 301.32 mg, 0.64 mmol).

Tetrabutylammonium-(R)-((1-Phenylethyl)-amino)-methansulfonat (R)-168



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.99 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H, H-4'), 1.35 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, H-2), 1.39-1.47 (m, 8H, H-3'), 1.61-1.67 (m, 8H, H-2'), 3.28-3.31 (m, 8H, H-1'), 3.53 (d, *J* = 13.4 Hz, 1H, H-9), 3.65 (d, *J* = 13.4 Hz, 1H, H-9), 4.53 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H, H-1), 7.15-7.19 (m, 1H, H-5), 7.24-7.28 (m, 2H, H-4, H-6), 7.38-7.41 (m, 2H, H-3, H-7) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 145.9 (C-8), 128.2 (C-4, C-6), 127.4 (C-5), 126.7 (C-3, C-7), 77.1 (C-9), 64.1 (C-1), 59.0 (C-1'), 55.4 (C-2), 24.2 (C-2'), 19.9 (C-3'), 13.8 (C-4') ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3452, 2962, 2875, 1643, 1489, 1463, 1383, 1173, 1030, 883, 763, 736, 700, 607 cm⁻¹.

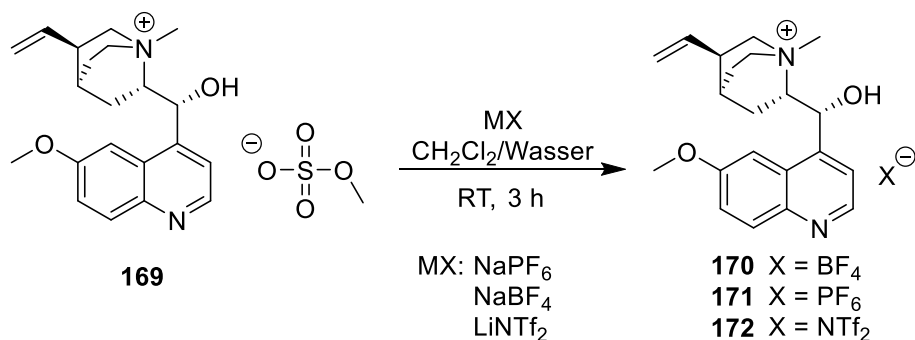
HRMS (ESI): Berechnet für [C₉H₁₂NO₃S]⁻, 214.0538; gefunden 214.0540.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₁₆H₃₆N]⁺, 242.2848; gefunden 242.2841.

[α]_D²⁰: + 27.5 (c = 0.8, CH₂Cl₂)

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[35]

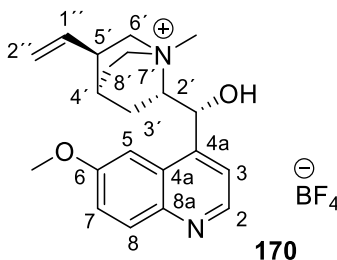
3.2.5.3 Anionenmetathesen mit Cinchonaderivaten auf Basis von Methylsulfat



Allgemeine Vorschrift:

(2*S*,4*S*,5*R*)-2-((*R*)-Hydroxy(6-methoxy-4-chinolinyl)methyl)-1-methyl-5-vinyl-1-chinuclidinium-methylsulfat **169** (1.25 g, 2.77 mmol, 1 eq) wird in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst. Dazu wird eine Lösung von MX (NaPF_6 (698 mg), NaBF_4 (456 mg), LiNTf_2 (1.2 g)) (4.16 mmol, 1.5 eq) in 5 mL Wasser zugegeben. Die Lösung wird 3 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird die organische Phase abgetrennt und über NaSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das erhaltene Produkt im Vakuum getrocknet.

(2*S*, 4*S*, 5*R*)-2-((*R*)-Hydroxy(6-methoxychinolin-4-yl)methyl)-1-methyl-5-vinylchinuclidiniumtetrafluoroborat **170**

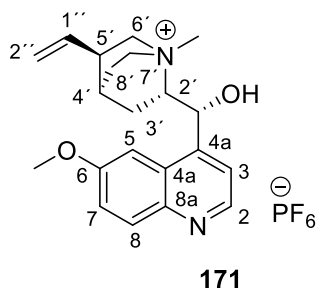


Erhalten mit einer Ausbeute von 35 % (413 mg, 0.97 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.79 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, H-2), 8.09 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H, H-8), 7.77 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, H-3), 7.42 (dd, *J* = 9.3, 2.6 Hz, 1H, H-7), 7.09 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H, H-5), 6.50 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, OH), 6.16 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, HC-OH), 5.56 (ddd, *J* = 17.2, 10.4, 6.8 Hz, 1H, H-1''), 5.07 (dd, 17.2 Hz, 1 Hz, 1H, H-2''), 5.07 (dd, 10.4 Hz, 1 Hz, 1H, H-2''), 4.66-4.58 (m, 1H, H-7'), 3.99 (dd, *J* = 12.9, 10.9 Hz, 1H, H-6'), 3.96 (s, 3H, NMe), 3.66-3.57 (m, 1H, H-7'), 3.56 (s, 3H, OMe), 3.35 (t, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-6'), 3.16 (ddd, *J* = 12.8, 5.4, 3.0 Hz, 1H, H-2'), 2.92-2.85 (m, 1H, H-5'), 2.37-2.25 (m, 2H, H-8', H-3'), 2.12 (dddd, *J* = 3 Hz, 1H, H-4'), 2.02 (t, br, 1H, H-8'), 1.42 (dddd, *J* = 13.4, 10.4, 3.0, 3.0 Hz, 1H, H-3') ppm.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[104]

(2*S*, 4*S*, 5*R*)-2-((*R*)-Hydroxy(6-methoxychinolin-4-yl)methyl)-1-methyl-5-vinylchinuclidiniumhexafluorophosphat **171**

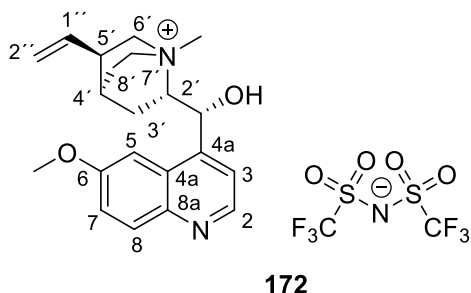


Erhalten mit einer Ausbeute von 58 % (778 mg, 1.61 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.77 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, H-2), 8.11 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, H-8), 7.77 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, H-3), 7.40 (dd, *J* = 9.0, 2.6 Hz, 1H, H-7), 7.15 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H, H-5), 6.55 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, OH), 6.15 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, HC-OH), 5.56 (ddd, *J* = 17.2, 10.4, 6.2 Hz, 1H, H-1''), 5.09 (dd, 17.1 Hz, 1 Hz, 1H, H-2''), 5.10 (dd, 10.0 Hz, 1.1 Hz, 1H, H-2''), 4.64-4.59 (m, 1H, H-7'), 4.02 (dd, *J* = 12.6, 10.5 Hz, 1H, H-6'), 3.96 (s, 3H, NMe), 3.67-3.61 (m, 1H, H-7'), 3.57 (s, 3H, OMe), 3.35 (t, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-6'), 3.14 (ddd, *J* = 12.9, 5.3, 3.1 Hz, 1H, H-2'), 2.93-2.84 (m, 1H, H-5'), 2.38-2.26 (m, 2H, H-8', H-3'), 2.12 (dddd, *J* = 3 Hz, 1H, H-4'), 2.00 (t, br, 1H, H-8'), 1.42 (dddd, *J* = 13.3, 10.7, 3.0, 3.0 Hz, 1H, H-3') ppm.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[104]

(2*S*, 4*S*, 5*R*)-2-((*R*)-Hydroxy(6-methoxychinolin-4-yl)methyl)-1-methyl-5-vinylchinuclidinium
bis(trifluormethan)sulfonimid **172**

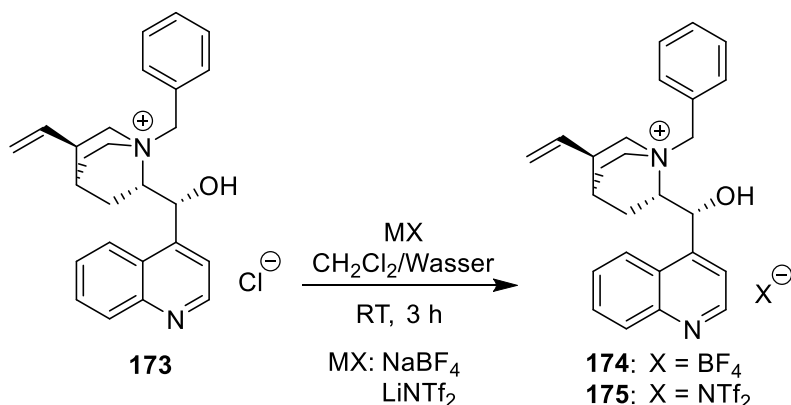


Erhalten mit einer Ausbeute von 74 % (1.27 g, 2.05 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.73 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, H-2), 8.01 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H, H-8), 7.95 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, H-3), 7.91 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-7), 7.70 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H, H-5), 6.47 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, OH), 6.12 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, HC-OH), 5.52 (ddd, *J* = 17.3, 10.1, 6.2 Hz, 1H, H-1''), 5.03 (dd, *J* = 17.2 Hz, 1 Hz, 1H, H-2''), 5.07 (dd, *J* = 10.1 Hz, 1.0 Hz, 1H, H-2''), 4.63-4.60 (m, 1H, H-7'), 3.93 (dd, *J* = 13.0, 10.5 Hz, 1H, H-6'), 3.96 (s, 3H, NMe), 3.65-3.58 (m, 1H, H-7'), 3.56 (s, 3H, OMe), 3.33 (t, *J* = 8.8 Hz, 1H, H-6'), 3.12 (ddd, *J* = 12.6, 5.1, 3.3 Hz, 1H, H-2'), 2.92-2.86 (m, 1H, H-5'), 2.36-2.28 (m, 2H, H-8', H-3'), 2.12 (dddd, *J* = 3 Hz, 1H, H-4'), 2.00 (t, br, 1H, H-8'), 1.44 (dddd, *J* = 13.3, 10.2, 3.0, 3.0 Hz, 1H, H-3') ppm.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[104]

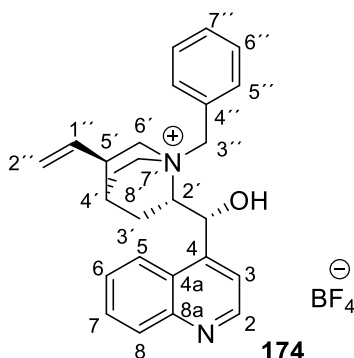
3.2.5.4 Anionenmetathesen mit Cinchonaderivaten auf Basis von Chlorid



Allgemeine Vorschrift:

(2*S*,4*S*,5*R*)-1-Benzyl-2-((*R*)-hydroxy(4-chinolinyl)methyl)-5-vinyl-1-chinuclidiniumchlorid **173** (1.2 g, 2.77 mmol, 1 eq) wird in 20 mL CH₂Cl₂ gelöst und eine Lösung von MX (NaPF₆ (698 mg), NaBF₄ (456 mg), LiNTf₂ (1.2 g)) (4.16 mmol, 1.5 eq) in 5 mL Wasser zugegeben. Nach 3 h rühren bei RT wird die organische Phase abgetrennt und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das erhaltene Produkt im Vakuum getrocknet.

(2*S*,4*S*,5*R*)-1-Benzyl-2-((*R*)-hydroxy(4-chinoliny)methyl)-5-vinyl-1-chinuclidiniumtetrafluoroborat **174**



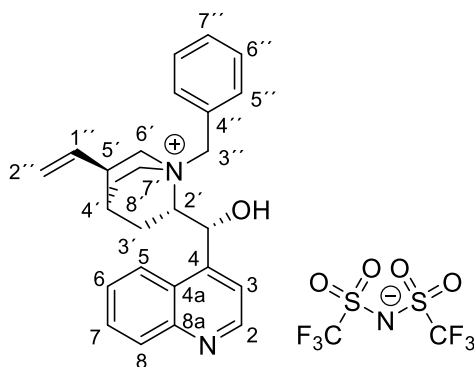
Erhalten mit einer Ausbeute von 42 % (550 mg, 1.16 mmol).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.81 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, H-2), 7.78 (m, 3H, H-8, H-3, H-6), 7.50-7.47 (m, 2H, H-5''), 7.28-7.15 (m, 5H, H-7, H-5, H-6'', H-7''), 6.40 (s, 1H, OH), 5.42 (ddd, *J* = 17.1, 10.6, 6.4 Hz, 1H, H-1''), 5.11-5.04 (m, 3H, H-3'', H-2''), 4.97-4.88 (m, 2H, H-2'', H-6'), 4.49-4.40 (m, 1H, H-7'), 3.89 (dd, *J* = 9.8 Hz, 1H, H-7'), 3.51 (ddd, *J* = 13.2, 3.6 Hz, 1H, H-4'), 3.20-3.05 (m, 2H, H-2', H-6'), 2.58 (s, 1H, H-5'), 2.14-2.06 (m, 1H, H-3'), 1.98-1.92 (m, 2H, H-8'), 1.67-1.59 (m, 1H, H-8'), 1.17-1.09 (m, 1H, H-3') ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 149.7, 147.6, 144.3, 136.3, 133.8, 130.4, 130.0, 129.3, 129.1, 127.8, 126.7, 124.1, 121.9, 119.5, 117.8, 67.9, 65.8, 63.3, 60.6, 51.0, 37.9, 26.7, 25.2, 21.8 ppm.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[35]

(2*S*,4*S*,5*R*)-1-Benzyl-2-((*R*)-hydroxy(4-chinoliny)methyl)-5-vinyl-1-chinuclidiniumbis(trifluoromethan)sulfonimid **175**



175

Erhalten mit einer Ausbeute von 95 % (1.75 g, 2.63 mmol).

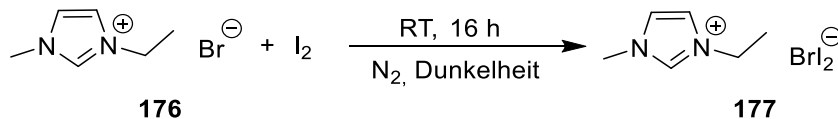
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.83 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, H-2), 8.06-8.03 (m, 1H, H-8), 7.85-7.82 (m, 1H, H-3), 7.78 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, H-5''), 7.63-7.59 (m, 2H, H-6), 7.57-7.54 (m, 2H, H-6''), 7.46-7.40 (m, 3H, H-7, H-5, H-7''), 6.50 (s, 1H, OH), 5.48 (ddd, *J* = 17.1, 10.6, 6.4 Hz, 1H, H-1''), 5.11-4.95 (m, 3H, H-3'', H-2''), 4.97-4.88 (m, 2H, H-2'', H-6'), 4.49-4.43 (m, 1H, H-7'), 3.77 (dd, *J* = 9.8 Hz, 1H, H-7'), 3.40-3.31 (m, 2H, H-2', H-6'), 2.48 (s, 1H, H-5'), 3.19 (ddd, *J* = 13.2, 3.6 Hz, 1H, H-8'), 2.26-2.17 (m, 1H, H-3'), 2.16-2.09 (m, 1H, H-8'), 2.04-1.97 (m, 1H, H-4'), 1.78-1.70 (m, 1H, H-8'), 1.33-1.26 (m, 1H, H-3') ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 157.8, 148.1, 147.6, 144.3, 142.1, 131.5, 126.8, 121.5, 118.6, 114.4, 101.6, 72.2, 60.2, 57.2, 55.8, 43.3, 40.1, 28.0, 27.8, 22.1 ppm.

Die Messwerte stimmen mit den Literaturwerten überein.^[35]

3.2.6 Darstellung ionischer Flüssigkeiten mit hohem Brechungsindex

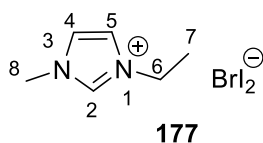
3.2.6.1 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromodiiodid **177**



1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid **176** (20 g, 105 mmol, 1 eq) und Iod (26.6 g, 105 mmol, 1 eq) werden unter Stickstoff und in der Dunkelheit für 16 h bei RT gerührt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum für 3 d wird 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromodiiodid **177** als dunkel violette, undurchsichtige Flüssigkeit erhalten (46.6 g, 105 mmol, 100 %).

Vorschrift durchgeführt nach *Seddon et al.*^[138]

1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromodiiodid **177**



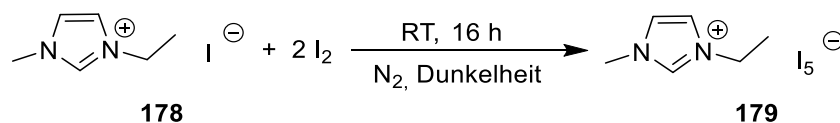
1H -NMR (500 MHz, Aceton- d_6) δ : 9.06 (s, 1H, H-2), 7.77 (s, 1H, H, H-4), 7.70 (s, 1H, H-5), 4.42 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H, H-6), 4.08 (s, 3 H, H-8), 1.59 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, H-7) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, Aceton- d_6) δ : 137.0 (C-2), 124.7 (C-4), 123.1 (C-5), 45.9 (C-6), 37.1 (C-8), 15.7 (C-7) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3142, 3102, 2989, 2939, 2865, 1563, 1446, 1379, 1339, 1163, 1083, 826, 736, 646, 616$ cm^{-1} .

HRMS (ESI): Berechnet für $[C_6H_{11}N_2]^+$, 111.0922; gefunden 111.0913.

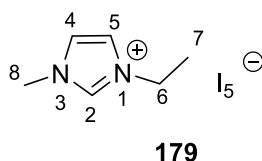
3.2.6.2 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumpentaiodid **179**



1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid **178** (25 g, 105 mmol, 1 eq) und Iod (53.2 g, 210 mmol, 2 eq) werden unter Stickstoff und in der Dunkelheit für 16 h bei RT gerührt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum für 3 d wird 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromodiiodid **179** als dunkel violette, undurchsichtige Flüssigkeit erhalten (78.2 g, 105 mmol, 100 %).

Vorschrift durchgeführt nach *Seddon et al.*^[138]

1-Ethyl-3-methylimidazoliumpentaiodid **179**



¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆) δ : 8.88 (s, 1H, H-2), 7.40-7.38 (m, 2H, H-4, H-5), 4.44 (q, J = 7.4 Hz, 2H, H-6), 4.15 (s, 3 H, H-8), 1.73 (t, J = 7.4 Hz, 3H, H-7) ppm.

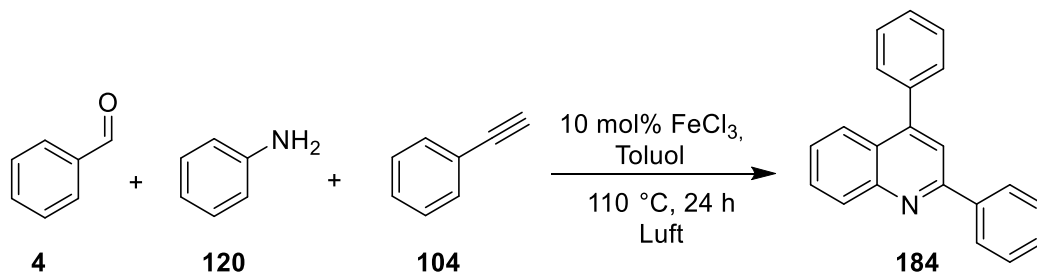
¹³C-NMR (125 MHz, Aceton-d₆) δ : 136.0 (C-2), 122.4 (C-4), 119.7 (C-5), 46.9 (C-6), 38.0 (C-8), 15.5 (C-7) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3148, 3113, 2989, 2943, 2868, 1563, 1443, 1384, 1332, 1159, 1083, 830, 731, 645, 612 cm⁻¹.

HRMS (ESI): Berechnet für [C₆H₁₁N₂]⁺, 111.0922; gefunden 111.0914.

3.3 Katalytische Reaktionen mit ionischen Flüssigkeiten

3.3.1 Synthese von 2,4-Diphenylchinolin 188



Allgemeine Versuchsvorschrift für die Verwendung von metallischen ionischen Flüssigkeiten als Katalysator:

Benzaldehyd **4** (106 mg, 101 µL, 1 mmol, 1 eq), Anilin **120** (98 mg, 96 µL, 1.05 mmol, 1.05 eq) und Phenylacetylen **104** (153 mg, 165 µL, 1.5 mmol, 1.5 eq) werden mit [THTDP][Fe₂Cl₇] (41 mg, 0.1 mmol, 10 mol%) in 1 mL Toluol gelöst und anschließend für 24 h bei 110 °C gerührt. Nach Reaktionsende wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und per Säulenchromatographie (Petrolether : Ethylacetat = 20 : 1) aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt 54 % (152 mg, 0.54 mmol).

Weitere Variationen der Versuchsdurchführung sind in den Tabellen 6, 7 und 8 in Kapitel 2.3.1.1 gezeigt.

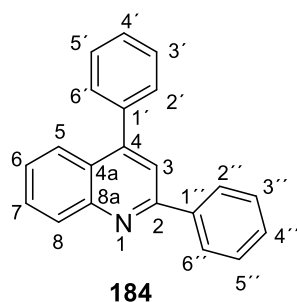
Allgemeine Versuchsvorschrift für die Verwendung von PILs als Katalysator unter Verwendung eines Mikrowellenofens:

Benzaldehyd **4** (106 mg, 101 µL, 1 mmol, 1 eq), Anilin **120** (98 mg, 96 µL, 1.05 mmol, 1.05 eq), Phenylacetylen **104** (153 mg, 165 µL, 1.5 mmol, 1.5 eq) und Mesitylen **76** (60 mg, 0.5 mmol, 0.5 eq) werden mit DEAN **145** (1 : 1.5) (168 mg, 1 mmol, 1 eq) gemischt und anschließend in einem Mikrowellenofen bei 150 W und 110 °C für 20 min erhitzt. Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen NMR-spektroskopisch untersucht und die Ausbeute über Vergleich der Referenz (Mesitylen) bestimmt (79.8 mg, 0.284 mmol, 28 %).

Weitere Variationen der Versuchsdurchführung sind in den Tabellen 9, 10, 11 und 12 in Kapitel 2.3.2.1 gezeigt.

Die Versuche mit den Substanzen in den Abbildungen 92, 93 und 95, 96, 97 wurden nach den gleichen Bedingungen durchgeführt.

2,4-Diphenylchinolin **184**

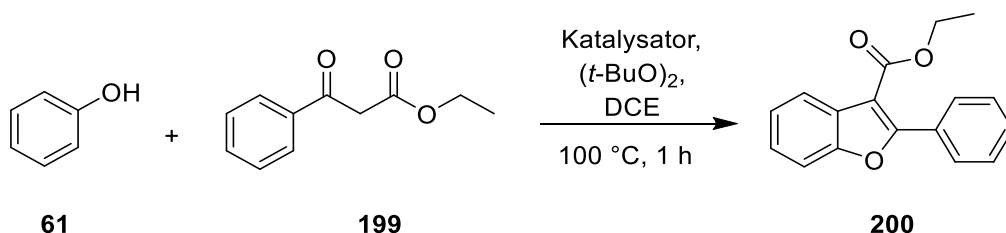


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.31- 8.29 (d, *J* = 10 Hz, 1H, H-3), 8.25- 8.24 (m, 2H, Aryl-H), 7.95- 7.93 (d, *J* = 10 Hz, 1H, Aryl-H), 7.86 (s, 1H, Aryl-H), 7.78- 7.75 (m, 1H, Aryl-H), 7.60- 7.48 (m, 9H, Aryl-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 156.8, 149.1, 148.8, 139.6, 138.4, 130.1, 129.5, 129.4, 129.3, 128.8, 128.5, 128.4, 127.6, 126.3, 125.8, 125.6, 119.3 ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[143]

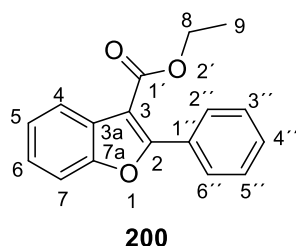
3.3.2 Synthese von Ethyl-2-phenylbenzofuran-3-carboxylat **211**



Phenol **61** (141 mg, 1.5 mmol, 3 eq), Ethylbenzoylacetat **199** (46 mg, 0.5 mmol, 1 eq), FeCl₃ · 6 H₂O (13.5 mg, 0.05 mmol, 10 mol%) und Di-*tert*-butylperoxid (186 µL, 147 mg, 1 mmol, 2 eq) werden in 1 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und bei 100 °C für 1 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird zur Reaktionsmischung gesättigte NaHCO₃-Lösung (2 mL) gegeben. Die Lösung wird mit Diethylether (4 x 15 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (2 x 10 mL) und Wasser (2 x 10 mL) gewaschen. Nach Trocknung über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel entfernt. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (Petrolether: Ethylacetat = 100: 1) und Trocknung im Hochvakuum ergibt Ethyl-2-phenylbenzofuran-3-carboxylat **211** als weißen Feststoff (34.6 mg, 13.0 mmol, 27 %).

Weitere Variationen der Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 12 in Kapitel 2.3.2.2 beschrieben.

Ethyl-2-phenylbenzofuran-3-carboxylat **200**

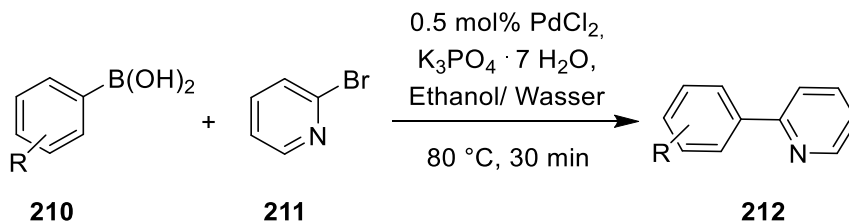


¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.11- 8.09 (m, 1H, Aryl-H), 8.06- 8.05 (m, 2H, Aryl-H), 7.56- 7.49 (m, 4H, Aryl-H), 7.40- 7.35 (m, 2H, Aryl-H), 4.44 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, H-8), 1.44 (m, 3H, H-9) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 164.0 (C-1'), 160.7, 153.8, 130.2, 129.5, 128.0, 127.2, 125.2, 124.0, 122.7, 111.1, 109.0, 60.6, 14.3 ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[146]

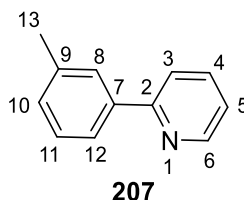
3.3.3 Darstellung von Suzuki-Kupplungsprodukten



Allgemeine Vorschrift:

2-Bromopyridin **211** (394 μ L, 638 mg, 4.04 mmol, 1 eq), *m*-Tolylboronsäure (824 mg, 6.06 mmol, 1.5 eq), PdCl₂ (11 mg, 0.06 mmol, 1.5 mol%) und K₃PO₄ · 7 H₂O (2.7 g, 12.12 mmol, 3 eq) werden in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser (15 mL) und Ethanol (15 mL) bei 80 °C für 30 min gerührt. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel entfernt. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (CH₂Cl₂: Ethylacetat = 100: 2, 100: 5). Nach Trocknung im Hochvakuum wird das Produkt als Flüssigkeit erhalten (550 mg, 3.25 mmol, 80 %).

2-(*m*-Tolyl)pyridin **207**

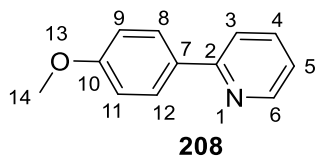


¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.74- 8.72 (m, 1H, H-6), 7.88 (s, 1H, H-11), 7.81- 7.75 (m, 3H, H-4, H-8, H-12), 7.40 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, H-5), 7.30-7.23 (m, 2H, H-3, H-10), 2.48 (s, 3H, H-13) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 157.6, 149.6, 139.4, 138.4, 136.6, 129.7, 128.6, 127.6, 124.0, 121.9, 120.6, 21.5 (C-13) ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[150]

2-(4-Methoxyphenyl)pyridin **208**



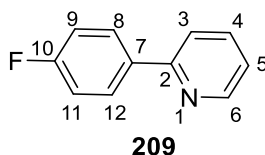
Aus 4-Methoxyphenylboronsäure (799 mg, 6.06 mmol, 1.5 eq). Nach Aufreinigung über Säulenchromatographie (*n*-Hexan: Ethylacetat = 7: 3) erhalten als weißer Feststoff (630 mg, 3.4 mmol, 84 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.66- 8.64 (m, 1H, H-6)), 7.97-7.94 (m, 2H, H-11, H-9), 7.70-7.65 (m, 2H, H-8, H-12), 7.16 (ddd, *J* = 7.2, 4.8, 1.3 Hz, 1H, H-5), 7.01-6.98 (m, 2H, H-3, H-11), 3.86 (s, 3H, H-14) ppm.

¹³C-NMR (150MHz, CDCl₃) δ: 160.5, 157.1, 149.5, 136.6, 132.1, 128.1, 121.3, 119.7, 114.1, 55.3 ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[150]

2-(4-Fluorphenyl)pyridin **209**



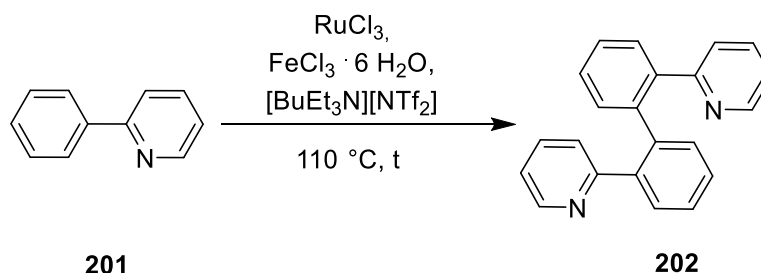
Aus 4-Fluorphenylboronsäure (848 mg, 6.06 mmol, 1.5 eq). Nach Aufreinigung über Säulenchromatographie (*n*-Hexan: Ethylacetat = 9: 1) erhalten als weißer Feststoff (550 mg, 3.2 mmol, 79 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.68- 8.67 (m, 1H, H-6), 7.99-7.97 (m, 2H, H-8, H-12), 7.75-7.72 (m, 1H, H-4), 7.68-7.66 (m, 1H, H-5), 7.22 (ddd, *J* = 7.4, 4.8, 1.2 Hz, 1H, H-3), 7.17-7.13 (m, 2H, H-9, H-11) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 164.5, 162.5, 156.5, 149.7, 136.8, 135.5, 128.7, 122.0, 120.2, 115.7, 115.5 ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[180]

3.3.4 Synthese von 2,2'-Di(2-pyridinyl)-1,1'-biphenyl **202**



Allgemeine Synthesevorschrift bei Anwendung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$:

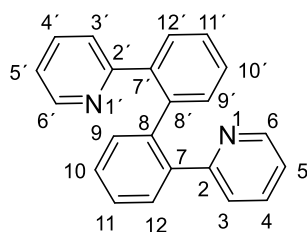
2-Phenylpyridin **201** (77.5 mg, 0.5 mmol, 1 eq), RuCl_3 (2.6 mg, 0.0125 mmol, 2.5 mol%), $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (108 mg, 0.4 mmol, 1.6 eq) und $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** (0.5 mL) werden unter Luft für 48 h bei 110°C gerührt. Nach Reaktionsende wird die Mischung auf RT abgekühlt, Dichlormethan (1 mL) und Triethylamine (1 mL) zugegeben und 30 min gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Diethylether/ *n*-Hexane = 1 : 1) wird 2,2'-Di(2-pyridinyl)-1,1'-biphenyl **202** erhalten (64 mg, 21 mmol, 83 %).

Allgemeine Synthesevorschrift bei Anwendung von LiCl und Sauerstoff:

2-Phenylpyridin **201** (77.5 mg, 0.5 mmol, 1 eq), RuCl_3 (2.6 mg, 0.0125 mmol, 2.5 mol%), LiCl (21.2 mg, 0.5 mmol, 2 eq) und $[\text{BuEt}_3\text{N}][\text{NTf}_2]$ **154** (0.5 mL) werden unter Sauerstoffatmosphäre für 48 h bei 110°C gerührt. Nach Reaktionsende wird die Mischung auf RT abgekühlt, Dichlormethan (1 mL) und Triethylamine (1 mL) zugegeben und 30 min gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Diethylether/ *n*-Hexane = 1 : 1) wird 2,2'-Di(2-pyridinyl)-1,1'-biphenyl **202** erhalten (58 mg, 19 mmol, 76 %).

Die Reaktionen der Tabellen 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 in den Kapiteln 2.4.1, 2.4.2 und 2.4.3 wurden nach den gleichen Bedingungen durchgeführt.

2,2'-Di(2-pyridinyl)-1,1'-biphenyl **202**



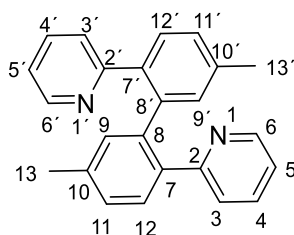
202

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.34-8.33 (m, 2H, H-6, H-6'), 7.54 – 7.57 (m, 2H, H-12, H-12'), 7.37–7.43 (m, 6H, H-9, H-9', H-10, H-10', H-11, H-11'), 7.35-7.32 (m, 2H, H-4, H-4'), 7.01 (ddd, $J = 7.5$ Hz, 4.9 Hz, 1.1 Hz, 2H, H-3, H-3'), 6.80 (dt, $J = 7.9$ Hz, 1.1 Hz, 2H, H-5, H-5') ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 157.1 (C-2, C-2'), 148.9 (C-6, C-6'), 139.9 (C-7, C-7'), 139.8 (C-12, C-12'), 135.1 (C-8, C-8'), 131.3 (C-9, C-9'), 130.0 (C-10, C-10'), 128.4 (C-11, C-11'), 127.7 (C-4, C-4'), 124.4 (C-3, C-3'), 121.1 (C-5, C-5') ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[146]

2,2'-(5,5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)dipyridin **214**



214

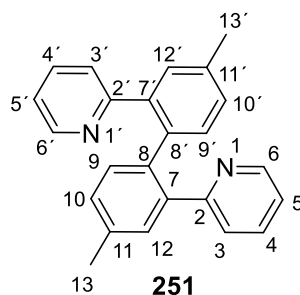
Erhalten aus 2-(*m*-Tolyl)pyridin **213** (85 mg, 0.5 mmol, 1 eq) mit einer Ausbeute von 75 % (56 mg, 0.19 mmol).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.28-8.27 (m, 2H, H-6, H-6'), 7.42 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H-12, H-12'), 7.30-7.26 (m, 4H, H-9, H-9', H-11, H-11'), 7.20 (dd, J = 7.8 Hz, 1.1 Hz, 2H, H-4, H-4'), 6.96 (ddd, J = 7.5 Hz, 4.9 Hz, 1.0 Hz, 2H, H-3, H-3'), 6.68 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H-5, H-5'), 2.42 (s, 6H, H-13, H-13') ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 158.0 (C-2, C-2'), 148.7 (C-6, C-6'), 139.7 (C-7, C-7'), 138.3 (C-12, C-12'), 137.1 (C-8, C-8'), 135.0 (C-9, C-9'), 131.8 (C-10, C-10'), 129.9 (C-11, C-11'), 128.4 (C-4, C-4'), 124.2 (C-3, C-3'), 120.8 (C-5, C-5'), 21.2 (C-13, C-13') ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[146]

2,2'-(4,4'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)dipyridin **251**



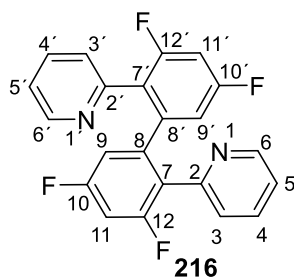
Erhalten aus 2-(*p*-Tolyl)pyridin **207** (85 mg, 0.5 mmol, 1 eq) mit einer Ausbeute von 62 % (52 mg, 0.16 mmol).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.29 (m, 2H, H-6, H-6'), 7.33 (d, J = 0.6 Hz, 2H, H-12, H-12'), 7.30-7.26 (m, 4H, H-9, H-9', H-10, H-10'), 7.21 (d, J = 1.2 Hz, 1H, H-4), 7.20 (d, J = 1.3 Hz, 1H, H-4'), 6.97 (ddd, J = 7.4, 4.9, 1.1 Hz, 2H, H-3, H-3'), 6.73 (dt, J = 8.0, 0.9 Hz, 2H, H-5, H-5'), 2.37 (s, 6H, H-13, H-13') ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 158.1 (C-2, C-2'), 148.9 (C-6, C-6'), 139.7 (C-7, C-7'), 137.3 (C-12, C-12'), 136.8 (C-8, C-8'), 135.1 (C-9, C-9'), 131.3 (C-10, C-10'), 130.6 (C-11, C-11'), 129.3 (C-4, C-4'), 124.4 (C-3, C-3'), 121.0 (C-5, C-5'), 21.0 (C-13, C-13') ppm.

Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[146]

2,2'-(3,3',5,5'-Tetrafluor-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)dipyridin **216**



Aus 2-(2,4-Difluorphenyl)pyridin **215** (96 mg, 0.5 mmol, 1 eq) mit einer Ausbeute von 39 % (37 mg, 0.09 mmol).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.54-8.52 (m, 2H, H-6, H-6'), 7.60 (td, $J = 7.7, 7.7, 1.8$, 2H, H-9, H-9'), 7.26-7.24 (m, 2H, H-11, H-11'), 7.19 (ddd, $J = 7.6, 4.9, 1.1$, 2H, H-4, H-4'), 6.89-6.85 (m, 2H, H-3, H-3'), 6.73-6.72 (m, 2H, H-5, H-5') ppm.

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 162.7 (C-2), 162.5 (C-2'), 161.3 (C-6), 161.1 (C-6'), 160.7 (C-7), 160.6 (C-7'), 159.3 (C-12), 159.2 (C-12'), 152.2 (C-8), 149.1 (C-8'), 142.2 (C-9), 142.1 (C-9'), 135.8 (C-10), 126.0 (C-10'), 124.5 (C-11), 124.4 (C-11'), 122.2 (C-4), 114.0 (C-4'), 113.8 (C-3), 103.6 (C-3'), 103.4 (C-5), 103.2 (C-5') ppm.

3.3.4.1 Recycling der ionischen Flüssigkeit

Zum Recycling der ionischen Flüssigkeit wird die Reaktionsmischung nach Reaktionsende in Dichlormethan gelöst und mit wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt, um das Ruthenium- und das Eisensalz, sowie die entstandene Salzsäure zu entfernen. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird entfernt und die erhaltene ionische Flüssigkeit wird für 1 d im Hochvakuum getrocknet. Die ionische Flüssigkeit wird mit Diethylether extrahiert und kann nach dem Trocknen erneut in der Reaktion verwendet werden.

3.4 Durchführung der Versuche mit chiralen ionischen Flüssigkeiten

3.4.1 Präparation von NMR-Proben für die Untersuchung der chiralen Erkennung

Allgemeine Vorschrift für die Präparation von NMR-Proben für die chirale Erkennung:

Die NMR-Proben werden vorbereitet, indem das chirale Salz (0.025 mmol) und die racemische Substanz (0.025 mmol) in ein NMR-Röhrchen eingewogen werden. Das Röhrchen wird mit dem jeweiligen Lösungsmittel (0.7 mL) aufgefüllt und verschlossen. Die Konzentration der einzelnen Komponenten beträgt 0.036 mol L^{-1} .

Allgemeine Vorschrift für die Präparation von sauerstofffreien und wasserfreien NMR-Proben für die chirale Erkennung:

Die NMR-Proben werden vorbereitet, indem das im Hochvakuum getrocknete chirale Salz (0.025 mmol) und die ebenso getrocknete racemische Verbindung (0.025 mmol) in ein NMR-Röhrchen eingewogen werden. Das Röhrchen wird mit einem Septum verschlossen und es erfolgt ein Gasaustausch mit Stickstoff. Das Röhrchen wird mit entgastem, wasserfreiem, deuteriertem Lösungsmittel (0.7 mL) aufgefüllt. Die Konzentration der einzelnen Komponenten beträgt 0.036 mol L^{-1} .

Die Ergebnisse der NMR-Versuche zur chiralen Erkennung sind in den Tabellen 21 und 22 in Kapitel 2.5.1 gezeigt.

3.4.2 Durchführung der chiralen Extraktion mit BINOL **114** und chiralen Salzen

Durchführung der chiralen Extraktion:

rac-BINOL **114** (8 mg, 0.026 mmol, 1 eq) wird in Diethylether gelöst (0.5 mL) und das chirale Salz wird in Wasser (0.5 mL) gelöst. Die Lösungen werden zusammengegeben und geschüttelt. Anschließend werden die Phasen getrennt und das Lösungsmittel der Diethyletherphase entfernt. Der zurück bleibende, getrocknete Feststoff wird per HPLC untersucht.

HPLC-Methode für die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von BINOL **114**:

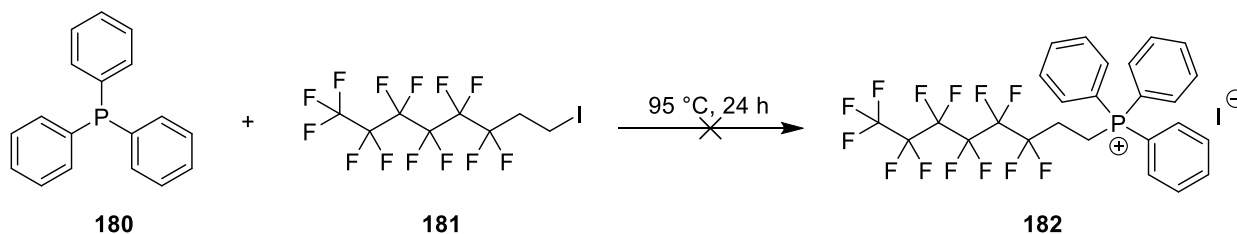
HPLC (Chiracel AD-H, *n*-Heptan/ *i*-PrOH, 70/ 30 v/v, 1 mL/ min, 30 °C, UV = 240 nm):

$t_{\text{major}} = 70.00 \text{ min}$, $t_{\text{minor}} = 150.00 \text{ min}$

Die Ergebnisse der Versuche zur chiralen Extraktion sind in den Tabellen 23, 24, 25 und 26 in Kapitel 2.5.2 gezeigt.

3.5 Nicht erfolgreiche Synthesen

3.5.1 Synthese von Triphenyl(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroctyl)phosphoniumiodid **182** aus Triphenylphosphin **180** und 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluor-8-iodoctan **181**



1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylidiod **181** (15 g, 31.6 mmol, 1 eq) und Triphenylphosphin **180** (8.3 g, 31.6 mmol, 1 eq) werden bei 95 °C für 24 h gerührt. Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen mit Diethylether (2 x 30 mL) und Toluol (2 x 30 mL) gewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

4 Literatur

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [2] G. Forster, V. N. Swaminathan, *Distillation of Ionic Liquids using an Auxiliary Distillation Agent*, PCT/EP2010/051831, **2010**.
- [3] S. Hazebroucq, G. S. Picard, C. Adamo, T. Heine, S. Gemming, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 134510.
- [4] P. Wasserscheid, *Chemie unserer Zeit* **2003**, *37*, 52.
- [5] Q. Zhang, J. M. Shreeve, *Chem. Rev.* **2014**, *20*, 10527.
- [6] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954.
- [7] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, *357-358*, 97.
- [8] M. Kosmulski, J. Gustafsson, J. B. Rosenholm, *Thermochim. Acta* **2004**, *412*, 47.
- [9] S. Chowdhury, R. S. Mohan, J. L. Scott, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363.
- [10] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831.
- [11] Yoshizawa, M.; Xu, W.; Angell, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15411.
- [12] A. E. Bradley, J. E. Hatter, M. Nieuwenhuyzen, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. C. Thied, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1692.
- [13] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. d. Souza, J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 207.
- [14] N. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones, C. J. Elsevier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1277; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1297.
- [15] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Chem. Commun.* **2001**, 355.
- [16] M. Amirnasr, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Thermochim. Acta* **2000**, *31*, 105.
- [17] M. R. R. Prasad, V. N. Krishnamurthy, *Thermochim. Acta* **1991**, *22*, 1.
- [18] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. d. Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. D. Cian, *Organomet.* **1998**, *17*, 815.
- [19] T. J. Mason, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 443.
- [20] J. D. Oxley, T. Prozorov, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11138.
- [21] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.
- [22] L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organomet.* **2000**, *19*, 1123.
- [23] C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organomet.* **2001**, *20*, 3848.
- [24] J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 61.

- [25] W. Ramsey, *Phil. Mag.* **1876**, 2, 269.
- [26] P. Murrill, *J. Am. Chem. Soc.* **1899**, 21, 828.
- [27] A. W. Harvey, *J. Chem. Soc. Trans.* **1904**, 85, 412.
- [28] H. O. Jones, *J. Chem. Soc. Trans.* **1903**, 83, 1400.
- [29] E. Wedekind, *Chem. Ber.* **1899**, 32, 517.
- [30] S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1888**, 21, 2664.
- [31] F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 207.
- [32] J. S. Wilkes, M. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1992**, 965.
- [33] T. Heckel, A. Winkel, R. Wilhelm, *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, 24, 1127.
- [34] A. Winkel, P. Reddy, R. Wilhelm, *Synthesis (Stuttg.)* **2008**, 7, 999.
- [35] A. Winkel, R. Wilhelm, *European J. Org. Chem.* **2010**, 30, 5817.
- [36] A. Winkel, R. Wilhelm, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, 20, 2344.
- [37] O. Sereda, A. Blanrue, R. Wilhelm, *Chem. Commun.* **2009**, 1040.
- [38] V. Jurčík, R. Wilhelm, *Green Chem.* **2005**, 7, 844.
- [39] J. H. Davis, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1072.
- [40] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11379.
- [41] C. F. Poole, B. R. Kersten, S. S. J. Ho, M. E. Coddens, K. G. Furton, *J. Chrom.* **1986**, 352, 407.
- [42] J. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263.
- [43] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3264.
- [44] J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 323.
- [45] H. A. Øye, M. Jagtoyen, T. Oksefjell, J. S. Wilkes, *Mater. Sci. Forum*, **1991**, 73-75, 183.
- [46] J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. DeLong, D. Haworth, *Chem. Commun.* **1994**, 299.
- [47] L. Cammarata, S. Kazarian, P. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5192.
- [48] J. Fuller, R. T. Carlin, *Proc. Electrochem. Soc.* **1999**, 98, 227.
- [49] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1992**, 965.
- [50] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 206.
- [51] L. D. Carver, H. A. Singleton, C. G. Tustin, R. J. Zoeller, *Iridium Carbonylierungs-Katalysator Aktiviert durch ein Metall der Gruppe 4*, **2000**, CN1136969C.
- [52] Novartis, *Chem. Innov.* **2006**, 1.
- [53] P. Vidinha, N. M. T. Lourenco, C. Pinheiro, A. R. Bras, T. Carvalho, T. Santos-Silva, A. Mukhopadhyay, M. J. Romao, J. Parola, M. Dionisio, J. M. S. Cabral, C. A. M. Afonso, S. Barreiros, *Chem. Commun.* **2008**, 5842.
- [54] A. Behr: *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH Verlag, **2008**.

- [55] P. J. Bruice, *Organische Chemie*, 5. Auflage, Pearson Studium, München, **2007**.
- [56] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- [57] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 480.
- [58] C. J. Adams, M. J. Earle, G. Roberts, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **1998**, 0, 2097.
- [59] K. Bica, P. Gaertner, *Org. Lett.* **2006**, 4, 733.
- [60] M. D. Nguyen, L. V. Nguyen, E. H. Jeon, J. H. Kim, M. Cheong, H. S. Kim, J. S. Lee, *J. Catal.* **2008**, 258, 5.
- [61] J. Gao, Q.-W. Song, L.-N. He, C. Liu, Z.-Z. Yang, X. Han, X.-D. Li, Q.-C. Song, *Tetrahedron* **2012**, 68, 3835.
- [62] X. Chen, Y. Peng, *Catal. Lett.* **2008**, 122, 310.
- [63] S. K. Panja, S. Saha, *RSC Advances* **2013**, 3, 14495.
- [64] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11379.
- [65] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 206.
- [66] A. R. Hajipour, F. Rafiee, *Org. Prep. Proc. Int.* **2010**, 4, 285.
- [67] J. Akbari, A. Heydari, L. Ma'mani, S. H. Hosseini, *C. R. Chim.* **2010**, 13, 544.
- [68] M. A. Zolfigol, V. Khakyzadeh, A. R. Moosavi-Zare, G. Chehardoli, F. Derakhshan-Panah, A. Zare, O. Khaledian, *Sci. Iran.* **2012**, 19, 1584.
- [69] F. Shirini, N. G. Khaligh, *J. Mol. Liq.* **2013**, 177, 386.
- [70] C. Mukhopadhyay, A. Datta, P. K. Tapaswi, *Synth. Commun.* **2012**, 42, 2453.
- [71] R. V. Hangarge, D. V. Jarikote, M. S. Shingare, *Green Chem.* **2002**, 4, 266.
- [72] S. A. R. Mulla, T. A. Salama, M. Y. Pathan, S. M. Inamdar, S. S. Chavan, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 672.
- [73] K. M. Deshmukh, Z. S. Qureshi, Y. P. Patil, B. M. Bhanage, *Synth. Commun.* **2012**, 42, 93.
- [74] A. R. Hajipour, F. Rafiee, A. E. Ruoho, *Synlett.* **2007**, 7, 1118.
- [75] S. Shi, A. Kong, X. Zhao, Y. Shan, *Synth. Commun.* **2011**, 20, 3066.
- [76] A. C. Chaskar, S. R. Bhandari, A. B. Patil, O. P. Sharma, S. Mayeker, *Synth. Commun.* **2009**, 39, 366.
- [77] L. D. S. Yadav, C. Awasthi, A. Rai, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 6360.
- [78] C. Chiappe, E. Leandri, M. Tebano, *Green Chem.* **2006**, 8, 742.
- [79] A. Mirjafari, N. Mobarrez, R. A. O'Brien, J. H. Davis Jr, J. Noei, *C. R. Chimie* **2011**, 14, 1065.

-
- [80] L. C. Henderson, M. T. Thornton, N. Byrne, B. L. Fox, K. D. Waugh, J. S. Squire, L. Servinis, J. P. Delaney, H. L. Brozinski, L. M. Andrighetto, J. M. Altimari, *C. R. Chimie* **2013**, 16, 634.
- [81] A. Chrobok, *Tetrahedron* **2010**, 66, 6212.
- [82] A. E. Jukes, S. S. Dua, H. Gilman, *J. Organometal. Chem.* **1970**, 21, 241.
- [83] Z. Wang, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [84] R. Brückner: *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akad. Verlag, München **2004**.
- [85] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46.
- [86] A. A. O. Sarhan, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2730.
- [87] N. Boden, R. J. Bushby, Z. Lu, G. Headdock, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 10117.
- [88] B. Feringa, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2547.
- [89] F. Toda, K. Tanaka, S. Iwata, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3007.
- [90] K. Ding, Y. Wang, L. Zhang, Y. Wu, T. Matsuura, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1005.
- [91] K. Ding, Q. Xu, Y. Wang, J. Liu, Z. Yu, B. Du, Y. Wu, H. Koshima, T. Matsuura, *Chem. Commun.* **1997**, 693.
- [92] H. Yan, M. Kajita, N. Toshima, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 287, 503.
- [93] A. C. Razus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 981.
- [94] K. Ogino, A. Kanegae, R. Yamaguchi, H. Sato and J. Kurjata, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, 20, 102.
- [95] X. Guo, S. Pan, J. Liu, Z. Li, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 8848.
- [96] S. Muthusamy, N. Kumarswamyreddy, V. Kesavan, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 5551.
- [97] B.-X. Tang, R.-J. Song, C.-Y. Wu, Z.-Q. Wang, Y. Liu, X.-C. Huang, Y.-Y. Xie, J.-H. Li, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2131.
- [98] C. Yu, F. Li, J. Zhang, G. Zhong, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 533.
- [99] H. Zhan, L. Zhao, N. Li, L. Chen, J. Liu, J. Liao, H. Cao, *RSC Adv.* **2014**, 4, 32013.
- [100] X. Guo, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2011**, 19, 4977.
- [101] H. Clavier, N. Audic, *Chem. Commun.* **2004**, 5, 1224.
- [102] J. Levillain, G. Dubant, I. Abrunhosa, M. Gulea, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.* **2003**, 2914.
- [103] P. Wasserscheid, A. Böschen, C. Bolm, *Chem. Commun.* **2002**, 200.
- [104] A. Winkel, *Synthese Neuer Chiraler Ionischer Flüssigkeiten Und deren Untersuchung in der chiralen Erkennung*, Papierflieger Verlag GmbH, Clausthal-Zellerfeld, **2011**.
- [105] T. Heckel, *Darstellung und Untersuchung neuer organokatalytischer Systeme und neuer chiraler ionischer Flüssigkeiten*, Papierflieger Verlag GmbH, Clausthal-Zellerfeld, **2013**.
-

- [106] S. L. Rooy, M. Li, D. K. Bwambok, B. El-Zaheb, S. Challa, I. M. Warner, *Chirality* **2011**, 23, 54.
- [107] Y. Yoshida, S. Takizawa, H. Sasai, *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, 25, 842.
- [108] D. K. Bwambok, H. M. Marwani, V. E. Fernand, S. O. Fakayode, M. Lowry, I. Negulescu, R. Strongin, I. M. Warner, *Chirality* **2008**, 20, 151.
- [109] Y. Yoshida, S. Takizawa, H. Sasai, *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, 23, 855.
- [110] B. Schuur, B. J. V. Verkuil, A. J. Minnaard, J. G. de Vries, H. J. Heeres, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 36.
- [111] F. Tang, Q. Zhang, D. Ren, Z. Nie, Q. Liu, S. Yao, *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217, 4669.
- [112] S. H. Lee, S. H. Ha, S.-S. Ha, H.-B. Jin, C.-Y. You, Y.-M. Koo, *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 09J102.
- [113] K. Bica, P. Gaertner, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3453.
- [114] A. Khalafi-Nezhad, S. Mohammadi, *RCS Advances* **2013**, 3, 4362.
- [115] C. I. Daniel, A. M. Rubio, P. J. Sebastiao, C. A. M. Alfonso, J. Storch, P. Izak, C. A. M. Portugal, J. G. Crespo, *J. Memb. Sci.* **2016**, 505, 36.
- [116] L. Vincze, S. Papp, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1982**, 110, 163.
- [117] E. Santos, J. Albo, A. Rosatella, C. A. M. Afonso, A. Irabien, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, 89, 866.
- [118] Y. Yoshida, G. Saito, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1254.
- [119] Z. Tan, C. Wang, W. Zhou, Y. Yi, H. Wang, Y. Yang, *A method for extracting paclitaxel from Taxus chinensis*, **2017**, CN 2017-10102183.
- [120] E. Janus, W. Stefaniak, B. Bittner, *Acidic ionic liquids and a process for the preparation of acidic ionic liquids*, **2009**, PL 215791.
- [121] P. Rani, R. Srivastava, *New J. Chem.* **2016**, 40, 7162.
- [122] J.-P. Belieres, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4926.
- [123] A. A. Stotskii, N. I. Novatskaya, E. K. Legostaeva, B. V. Gidasov, *Zh. Org. Khim.* **1978**, 14, 1183.
- [124] J.-H. Lin, C.-P. Zhang, Z.-Q. Zhu, Q.-Y. Chen, J.-C. Xiao, *J. Fluor. Chem.* **2009**, 130, 394.
- [125] D. T. Gibson, A. K. Macbeth, *J. Chem. Soc., Trans.* **1921**, 119, 438.
- [126] P. Attri, P. M. Reddy, P. Venkatesu, A. Kumar, T. Hofman, *J. Phys. Chem. B.* **2010**, 114, 6126.
- [127] A. Sobrinho, P. M. de Oliveira, C. R. M. D'Oca, D. Russowsky, M. G. M. D'Oca, *RSC Adv.* **2017**, 7, 3214.
- [128] G. Wang, W. Hou, F. Xiao, J. Geng, Y. Wu, Z. Zhang, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 1125.

- [129] L.-X. Shen, X.-H. Li, H.-H. Wu, Z.-C. Yue, L. Li, Z.-H. Zhang, Y. Niu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2013**, *43*, 1372.
- [130] C. Synowietz, J. D'Ans, E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Band II: Organische Verbindungen*, Springer, Berlin, **1983**.
- [131] F. Xiao, G.-N. Wang, Y.-T. Wu, C.-G. Fang, W.-L. Hou, Z.-B. Zhang, *J. Nanjing Univ.* **2010**, *46*, 179.
- [132] K. S. Schaffarczyk McHale, R. R. Hawker, J. B. Harper, *New. J. Chem.* **2016**, *40*, 7437.
- [133] R. K. Blundell, P. Licence, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15278.
- [134] A. R. Toral, A. P. de los Ríos, F. J. Hernández, M. H. A. Janssen, R. Schoevaart, F. van Rentwijk, R. A. Sheldon, *Enzyme Microb. Technol.* **2007**, *40*, 1095.
- [135] F. Pippert, *Bachelorarbeit*, Universität Paderborn, Paderborn, **2017**.
- [136] F. Liu, *Bachelorarbeit*, Universität Paderborn, Paderborn, **2017**.
- [137] R. A. M. C. D. Groote, M. G. Neumann, E. Frollini, O. Fatibello, *Phosphorus and Sulfur, and Silicon and the related elements* **1981**, *11*, 295.
- [138] M. Deetlefs, M. Shara, K. R. Seddon, *Ionic Liquids III A: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities*, ACS Symp. Ser. **2005**, *901*, 219.
- [139] Y. Kayama, T. Ichikawa, H. Ohno, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14790.
- [140] D. Konieczna, *Masterarbeit*, Universität Paderborn, Paderborn, **2013**.
- [141] M. Muntzeck, R. Wilhelm, *Int. J. Mol. Sci.* **2016**, *17*, 860.
- [142] M. Muntzeck, *Masterarbeit*, Universität Paderborn, Paderborn, **2014**.
- [143] K. Cao, F.-M. Zhang, Y.-Q. Yu, X.-T. Zhuo, C.-A. Fan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6332.
- [144] J. Strähle, E. Schweda, *Jander-Blasius Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Hirzel, Stuttgart, **2006**.
- [145] X. Guo, R. Yu, H. Li, Z. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17387.
- [146] X. Guo, G. Deng, C.-J. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2071.
- [147] National Research Council (U.S.), *Acute exposure guideline levels for selected airborne chemicals*, National Academies Press, Washington D.C., **2012**.
- [148] L. Benhamou, J. Wolf, V. César, A. Labande, R. Poli, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2009**, *28*, 6981.
- [149] A. Hossain, S. K. Pagire, O. Reiser, *Synlett* **2017**, *28*, 1707.
- [150] C. Liu, Q. Ni, P. Hu, J. Qiu, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1054.
- [151] K. Morimoto, T. Dohi, Y. Kita, *Synlett* **2017**, *28*, 1680.
- [152] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11179.
- [153] T. Pal, A. Pal, *Curr. Sci.* **1996**, *71*, 106.
- [154] D. Toummini, F. Ouazzani, M. Taillefer, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4690.

-
- [155] N. K. V. Leitner, J. De Laat, M. Dore, H. Suti, M. Pouillote, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 222.
- [156] M. Schinkel, I. Marek, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3977; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4069.
- [157] Y. Li, J. Jin, W. Qian, W. Bao, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 326.
- [158] S.-T. Wu, Z.-W. Cai, Q.-Y. Ye, C.-H. Weng, X.-H. Huang, X.-L. Hu, C.-C. Huang, N.-F. Zhuang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12860; *Angew. Chem.* **126**, 13074.
- [159] W. J. Lough, I. W. Wainer, *Chirality in Natural and Applied Science*, Blackwell Science Ltd., Oxford, **2002**.
- [160] M. Uzarewicz-Baig, R. Wilhelm, *Heteroat. Chem.* **2016**, 27, 121.
- [161] A. Gilani, E. Rais, R. Wilhelm, *Synlett* **2015**, 26, 1638.
- [162] S. Tabassum, M. A. Gilani, R. Wilhelm, *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, 22, 1632.
- [163] V. Jurčík, R. Wilhelm, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 801.
- [164] V. Jurčík, M. Gilani, R. Wilhelm, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 5103.
- [165] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer, Berlin, **1995**.
- [166] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [167] J. Yi, G. Du, Y. Yang, Y. Li, Y. Li, F. Guo, *Tetrahedron: Asymmetry* **2016**, 27, 1153.
- [168] C. Yamamoto, E. Yashima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12583.
- [169] K. A. Schug, A. B. Wijeratne, B. H. Bazzi, D. W. Armstrong, *Chiral Recognition in the Gas Phase*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, **2010**.
- [170] M.A. Gilani, *Development of Novel Chiral Imidazolium Salts and Their Application in Asymmetric Catalysis*, Doktorarbeit, Universität Clausthal, **2009**.
- [171] T. Bäcker, O. Breunig, M. Valldor, K. Merz, V. Vasylyeva, A.-V. Mudring, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 2564.
- [172] A. García-Saiz, I. de Pedro, J. A. Blanco, J. Gonzáles, J. R. Fernández, *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 3198.
- [173] D. Kogelnig, A. Stojanovic, F. v.d. Kammer, P. Terzieff, M. Galanski, F. Jirsa, R. Krachler, T. Hofmann, B. K. Keppler, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 1485.
- [174] S. Thomaier, W. Kunz, *J. Mol. Liq.* **2007**, 130, 104.
- [175] S. Voltrova, J. Srogl, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1677.
- [176] C. Frez, G. J. Diebold, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1250.
- [177] A. Arce, M. J. Earle, S. P. Katdare, H. Rodríguez, K. R. Seddon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2538.
- [178] D.-J. Tao, Y.-T. Wu, Z. Zhou, J. Geng, X.-B. Hu, Z.-B. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 1989.
- [179] F. Liu, L. Li, S. Yu, Z. Lv, X. Ge, *J. Hazard. Mat.* **2011**, 189, 249.
-

- [180] C. Gosmini, C. Bassene-Ernst, M. Durandetti, *Tetrahedron* **2009**, 65, 6141.