

Entwicklung nicht-kovalenter Immobilisierungsstrategien für (Übergangs-) Metallkomplexe in der Festphasensynthese

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

von
Diplom-Chemiker Christoph Brochwitz
geboren am 10.01.1978 in Elmshorn

2007

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbständig durchgeführt und keine unerlaubten Hilfen in Anspruch genommen zu haben. Die aus fremden Quellen übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die vorliegende Arbeit wurde nicht bereits als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2004 bis Oktober 2007 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Kirschning am Institut für Organische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover angefertigt.

Hannover, den 05.10.2007

Referent: Prof. Dr. Andreas Kirschning

Koreferent: Prof. Dr. Holger Butenschön

Tag der Promotion: 30. November 2007

Zusammenfassung

Christoph Brochwitz

Entwicklung nicht-kovalenter Immobilisierungsstrategien für (Übergangs-) Metallkomplexe in der Festphasensynthese

Schlagworte: Katalyse, Immobilisation, task specific ionic liquid, Palladium, Kieselgel, Polyvinylimidazol, Carben, Polyvinylpyridin, Ruthenium, Salen

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Übergangsmetall-Komplexe auf festen Phasen immobilisiert und die Aktivität dieser heterogenen Katalysatoren in Reaktionen getestet. Als feste Phasen wurden Kieselgel und Polymere verwendet.

In der ersten Phase der Dissertation wurde eine *task specific ionic liquid* (TSIL), bestehend aus der *Ionischen Flüssigkeit* (IL) 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorphosphat [BMIM]PF₆ und einem 2-Pyridinaldoxim-Palladiumkatalysator, auf Kieselgel und modifiziertem Polyvinylimidazol (PVIm) immobilisiert. Als polymere Phase wurden sowohl Polymerpulver als auch Raschig-Ringe, makroporöse Glasringe, mit Polymer eingesetzt. Diese konnten erfolgreich in Suzuki-Miyaura- und Mizoroki-Heck-Reaktionen eingesetzt werden, sofern die aktiven Aryliodide verwendet werden.

In der zweiten Phase der Dissertation wurde PVIm, als Pulver oder auf Raschig-Ringen, mit Hilfe verschiedener Methoden modifiziert und anschließend mit Palladium funktionalisiert. Diese Katalysatoren wurden wiederum in den genannten Kreuzkupplungsreaktionen getestet und verglichen. Dabei war es möglich eine aktive Katalysatorspezies zu synthetisieren, die in der Lage ist, Suzuki-Miyaura-Reaktionen von Arylbromiden und vereinzelt auch Arylchloriden zu katalysieren. Mizoroki-Heck-Reaktionen von Arylbromiden oder Arylchloriden konnten damit durchgehend nicht katalysiert werden.

In der dritten Phase der Dissertation wurden zwei Salen-Komplexe und ein Ruthenium-Komplex auf Polyvinylpyridin, als Pulver oder auf Raschig-Ringen, immobilisiert. Dabei erwiesen sich die verwendeten Eisen-Salen- und Mangan-Salen-Komplexe als ungeeignet, da sie bereits nach erster Verwendung von der festen Phase vollständig abgelöst wurden. Dagegen erwies sich Tris-acetonitrilcyclopentadienylruthenium(I)chlorid als geeignet auf PVP immobilisiert zu werden und alkylierende Lactonisierungen zu katalysieren.

Abstract

Christoph Brochwitz

Development of non-covalent immobilisation strategies for (transition-) metal complexes for solid phase synthesis

Keywords: catalysis, immobilisation, task specific ionic liquid, palladium, silica gel, polyvinylimidazole, carbene, polyvinylpyridine, ruthenium, salene

In the course of this Ph. D. thesis several transition metal catalysts were immobilised on solid phases and the activity of these heterogeneous catalysts was tested in catalytic transformations. Silica gel and polymers were used as solid phases.

During the first phase of this work, a *task specific ionic liquid* (TSIL), consisting of the *ionic liquid* (IL), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [BMIM]PF₆ and a 2-pyridine-aldoxime palladium catalyst, was immobilised on silica gel and modified polyvinyl-imidazole (PVIm). As polymer phase both the polymer powder and polymer embedded in Raschig rings, macroporous glass rings were used. These could successfully be employed in Suzuki-Miyaura and Mizoroki-Heck reactions as long as aryl iodides were used.

During the second phase of this Ph. D. thesis PVIm, as powder or embedded in Raschig rings, was modified by several methods and afterwards functionalised with palladium. These catalysts were employed in the mentioned cross coupling reactions. It was possible to synthesise an active catalyst species that is capable to catalyse Suzuki-Miyaura reactions for a wide range of aryl bromides and a few aryl chlorides. Mizoroki-Heck reactions whether with aryl bromides or aryl chlorides could not be carried out with these catalytic systems.

In the third phase of this thesis, two salene complexes and one ruthenium complex were immobilised on polyvinylpyridine (PVP), as powder or embedded in Raschig rings. The iron and the manganese salene complexes turned out not to be applicable because of complete leaching after the first run. In contrast, the used tris-acetonitrile cyclopentadienyl ruthenium(I) chloride was stable on PVP and could be used in alkylative lactonisation reactions.

Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Andreas Kirschning, der mich in seinem Arbeitskreis aufgenommen hat und stets für mich ein Ohr hatte. Auch danke ich ihm für die vielen Gespräche, die wir vor dieser Zeit hatten.

Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön möchte ich danken für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Der Degussa-Stiftung danke ich ganz besonders, denn sie war es, die mir erst durch die finanzielle Unterstützung die Dissertation ermöglichte. Dabei danke ich auch dem ganzen Stiftungsteam für die tolle Zeit bei den jährlichen Treffen: Fr. Kirsten Schipporeit, Fr. Ingeborg Gudelj, Hr. Prof. Dr. Wolfgang Leuchtenberger, Hr. Dr. Friedrich Scholl und auch Fr. Alexandra Schwarz.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises mit denen ich diese Zeit verbringen durfte. Es war schön mit euch! Martin und Kirsten danke ich zusätzlich für das Korrekturlesen. Gerald Dräger danke ich von Herzen für seine stete und unerschütterliche Hilfsbreitschaft.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern des Hauses für ihre Hilfe, denn vieles was so im Hintergrund abläuft hilft uns doch ungemein! Dabei danke ich persönlich besonders Dagmar Körtje, Monika Rettstadt und Jürgen Fischer. Ebenfalls danke ich Monika Griese und Kristina Struckmeier für ihre Unterstützung und Plaudereien.

Weiterhin danke ich meinen F-Praktikanten, die für mich gekocht haben und alle sehr angenehm waren: Svetlana Filatov, Olivier Paquet-Durand, Larissa Behr, Corinna Welzel, Sabrina Reischmann, Alexandra Leitner, Ina Bock, Alexander Neumann, Nicola Rautzenberg, Andreas Kipke, Inga Degenhardt, Henrik Neubacher, Daniel Schaper, Olaf Hartmann, Monir Sharifi.

Meinen Freunden möchte ich danken, dass ihr immer für mich da wart. Ihr seid für mich wie eine Familie und leider ist hier nicht genug Platz jeden einzelnen aufzuführen, doch während meiner Arbeit waren Christof, Daniel, Timo, Torsten und Patrick eine starke Stütze.

Meinem Vater und meiner Schwester gilt besonderer Dank für einfach alles in den vielen Jahren! Alexandra danke ich für ihre Liebe und dafür, dass sie mich in den letzten Monaten immer wieder motiviert und begleitet hat.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Neue Technologien und Konzepte	2
1.2 Immobilisierung von Katalysatoren - das tagging-Prinzip.....	4
1.3 Ionische Flüssigkeiten (IL) und task specific ionic liquids (TSIL)	6
1.4 Immobilisierung von TSIL-Katalysatoren	9
1.5 Koordinative Immobilisierung von Katalysatoren	12
<hr/>	
2 Zielsetzung	16
<hr/>	
3 Ergebnisse und Diskussion	19
3.1 Vorarbeiten	19
3.1.1 Polyvinylimidazol (PVI) und Polyvinylpyridin (PVP)	19
3.1.2 Raschig-Ringe mit Polymer	19
3.1.3 2-Pyridinaldoximkatalysator mit IL-tag	20
3.1.4 Testsubstrate für die Ru-Katalyse	21
3.2 Task Specific Ionic Liquid	22
3.2.1 Vorversuche.....	25
3.2.2 Versuche an Kieselgel mit Ionischer Flüssigkeit	28
3.2.3 Gründe für die reduzierten isolierten Ausbeuten.....	34
3.2.4 Versuche an Raschig-Ringen mit Ionischer Flüssigkeit.....	35
3.2.5 Vergleich von TSIL auf Kieselgel und Raschig-Ringen	40
3.3 Polyvinylimidazol als Carben-Phase	42
3.3.1 Modellsysteme für die Alkylierung.....	42
3.3.2 (NHC)-Carbene: Vorversuche an Raschig-Ringen	43
3.3.3 (NHC)-Carbene über Dimethylcarbonat	46
3.3.4 (NHC)-Carbene an Polyvinylimidazol mit Butyltriflat	52
3.3.5 Kontrollexperimente mit unfunktionalisierten Raschig-Ringen als „Scavenger“ ..	54
3.3.6 (NHC)-Carbene an Polyvinylimidazol mit Butylchlorid	55
3.3.7 Synthese von Imidazoliumsalzen als Monomere	67

3.4 Polyvinylpyridin als feste Phase.....	68
3.4.1 Immobilisierung von Salen-Komplexen an Polyvinylpyridin.....	68
3.4.2 Immobilisierung von Ruthenium-Komplexen an eine Polyvinylpyridin-Phase....	72
<hr/>	
4 Zusammenfassung und Ausblick	76
4.1 Untersuchungen an Polyvinylimidazol.....	77
4.2 Untersuchungen an Polyvinylpyridin.....	81
4.3 Ausblick.....	82
<hr/>	
5 Experimenteller Teil	85
5.1 Vorbemerkungen.....	85
Vorversuche.....	87
Experimente zu TSIL auf Kieselgel 14	93
Experimente zu TSIL auf Raschig-Ringen 15	103
Vorversuche zur Carbenphase.....	110
Experimente zu Carbenspezies 17	113
Experimente zu Carbenspezies 18	116
Experimente zu Carbenspezies 19	118
Experimente zu Carbenspezies 20	121
Experimente zu Carbenspezies 21	123
Experimente zu Mangan-Salen-Komplex 6 auf PVP (22).....	130
Experimente zu Eisen-Salen-Komplex 7 auf PVP.....	132
Experimente zu Ruthenium-Komplex 8 auf PVP (23).....	135
<hr/>	
6 Literaturverzeichnis	150
<hr/>	
7 Spektrenanhang	159

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut (wasserfrei)
AiBN	2,2'-Azo-bis-(2-methylpropionnitril)
aq.	wässrig
Äq.	Äquivalente
[BMIM]PF ₆	3-Butyl-1-methylimidazolium-hexafluorophosphat
Bu	Butyl
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CH ₂ Cl ₂	Chloroform
DC	Dünnschichtchromatografie
DE	Diethylether
DMC	Dimethylcarbonat
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigsäureethylester
g	Gramm
h	Stunde(n)
IL	Ionische Flüssigkeit (<i>ionic liquid</i>)
IPA	<i>iso</i> -Propylamin
kat.	katalytische Menge
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -Butoxid
<i>leaching, the</i>	<i>engl.</i> die Auslaugung, Auswaschung; <i>hier:</i> der Verlust des Katalysators in die Lösung
Lsg.	Lösung
Me	Methyl
mg	Milligramm
min.	Minuten
mL	Milliliter
mmol	Millimol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
ppm	part per million

PVIm	Polyvinylimidazol
PVP	Polyvinylpyridin
R	organischer Rest
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
THF	Tetrahydrofuran
TOF	<i>turn over frequency</i> (= $\text{mol}_{[\text{Produkt}]} / \text{mol}_{[\text{Katalysator}]} / \text{Zeit}$)
TON	<i>turn over number</i> (= $\text{mol}_{[\text{Produkt}]} / \text{mol}_{[\text{Katalysator}]}$)
TSIL	Anwendungsspezifische Ionische Flüssigkeit (<i>task specific ionic liquid</i>)

1 Einleitung

In der heutigen Zeit wird immer häufiger die Frage gestellt, wie die Effizienz von chemischen Prozessen gesteigert werden kann. Gleichzeitig sollen Ressourcen gespart werden und der Prozess auch noch umweltfreundlich und energiearm vonstatten gehen. In diesem Zusammenhang erlebt die Katalyse eine ungebrochene Konjunktur. Jöns Jakob Berzelius prägte 1835 den Begriff Katalyse, obwohl vermutlich schon seit der Antike vor 5000 Jahren Katalysatoren eingesetzt wurden. Damals seien es die Assyrer gewesen, die katalytische Prozesse erstmals bei der Gärung von Alkohol einsetzten. Berzelius erkannte, dass eine Vielzahl von Reaktionen nur dann erfolgt, wenn ein bestimmter Stoff zugegen ist, der dennoch nicht verbraucht wird. Später untersuchte Wilhelm Ostwald die thermodynamischen Hintergründe der Katalyse und definierte den Katalysator 1895 wie folgt:

„Ein Katalysator ist eine Substanz, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion verändert, ohne selbst in den Produkten zu erscheinen.“^[1]

Für seine Arbeiten zur Katalyse erhielt Wilhelm Ostwald den Nobelpreis für Chemie.^[1] Heutzutage ist der Autoabgas-Katalysator der bekannteste Katalysator, aber mit Sicherheit nicht mehr der spannendste. Katalysatoren sind bei chemischen Reaktionen von großer - auch kommerzieller - Bedeutung. In Abwesenheit eines Katalysators würde die jeweilige chemische Reaktion sehr viel langsamer oder gar nicht erfolgen. Deshalb sind Katalysatoren heutzutage kaum noch aus der Chemietechnik wegzudenken. Schätzungsweise 80 % aller chemischen Erzeugnisse durchlaufen eine katalytische Stufe in ihrer Wertschöpfungskette.^[2] Seit der Einführung des Nobelpreises für Chemie 1901 wurden alleine für explizite Katalysethemen bis heute sieben Verleihung vorgenommen: 1909 an Wilhelm Ostwald, 1918 an Fritz Haber, 1972 an Stanford Moore und William H. Stein, 1973 an Ernst Otto Fischer und Geoffrey Wilkinson, 1975 an John W. Cornforth, 2001 an William S. Knowles, Ryoji Noyori und K. Barry Sharpless, 2005 an Yves Chauvin, Robert H. Grubbs und Richard R. Schrock und jüngst 2007 an Gerhard Ertl.

In der Forschung stellen Katalysatoren einen bedeutenden Schwerpunkt dar. Viele Forschergruppen beschäftigen sich mit der Entwicklung neuer Katalysatoren oder Katalysatorsystemen und versuchen einen Blick auf die Reaktionsmechanismen zu gewinnen. Dabei verschmelzen Grundlagenforschung und kommerziell orientierte Forschung in einer günstigen Weise, so dass eine Vernetzung von Forschung und Industrie häufig gegeben ist. Ein Beispiel dafür ist das Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock als größtes europäisches Forschungsinstitut im Bereich der angewandten Katalyse, dem Prof. Matthias Beller vorsteht. Jüngst hat er die Bedeutung der Katalyse in einem Wirtschaftsmagazin betont. [3]

1.1 Neue Technologien und Konzepte

Bei der Entwicklung neuer Katalysatoren für die organische Synthese ist die Erschließung neuer Konzepte und Technologien bedeutsam. Besonders innovativ sind solche Konzepte, die verschiedene Techniken verbinden (*enabling technologies*). Vier Bereiche sollen hier kurz vorgestellt werden, die sich dafür eignen, beliebig miteinander kombiniert zu werden. [4-6]

Die Festphasen-unterstützte Synthese beschreibt eine Methode, in der Reaktanden oder Katalysatoren an einer festen Phase gebunden sind und in flüssigen oder gasförmigen Phasen eingesetzt werden. [6-8] Durch neuartige Reaktorsysteme, wie Durchflussreaktoren oder Mikroreaktoren, werden konventionelle Anlagen, wie *Batch*-Reaktoren, ersetzt. [9-11] In Bezug auf neue Lösungsmittel können *Ionische Flüssigkeiten*, superkritisches CO₂ und perfluorierte Lösungsmittel angeführt werden. [12-16] Schließlich können Reaktionen im Mikrowellenfeld durchgeführt werden, so dass für kurze Zeit lokal extreme Temperaturen erzeugt werden können, die die thermische Belastung der Substanzen aufgrund verkürzter Reaktionszeiten verringert. [5-6,17-19] Diese Techniken können wie in einem Puzzle miteinander verknüpft werden und bieten so einen Zugang zu interessanten Syntheseplattformen (Abbildung 1.1).

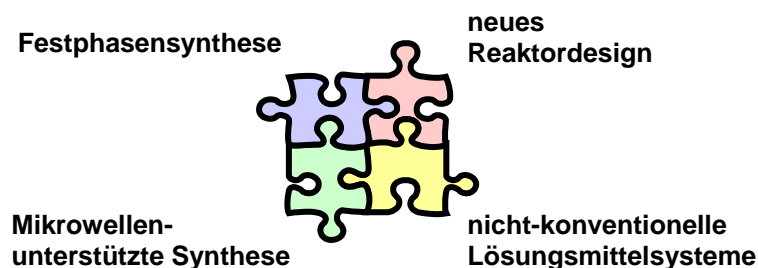


Abbildung 1.1: Neue „*enabling* Technologien“ zur Vereinfachung der organischen Synthese.

Im Folgenden werden Beispiele aufgeführt, die bereits teilweise die Verknüpfung verschiedener Puzzleteile zu neuartigen Entwicklungen geführt haben, die auch die Grundlage dieser Arbeit darstellen. Die Verknüpfung von Festphasensynthese und neuem Reaktordesign kann am Beispiel der *PASSflow* Reaktoren demonstriert werden. Diese Reaktoren enthalten auf einem Trägermaterial gebundene Reagenzien oder Katalysatoren, die beim Durchströmen des Reaktors zum Einsatz kommen (Abbildung 1.2).^[6,16-27]



Abbildung 1.2: *PASSflow*-Reaktor (*Automated Polymer Assisted Solution Phase Synthesis by flowing through Monolithic Microreactors*).

Mehnert zeigte mit seinen Arbeiten eine Verknüpfung von Festphasensynthese und neuen Lösungsmittelsystemen. Auf einem präparierten Kieselgel wurde ein kationischer Rh-Katalysator **1** auf dem polaren Träger in einem Film einer *Ionischen Flüssigkeit* (IL) abgelegt und in Gasreaktionen eingesetzt (Abbildung 1.3).^[28-30]

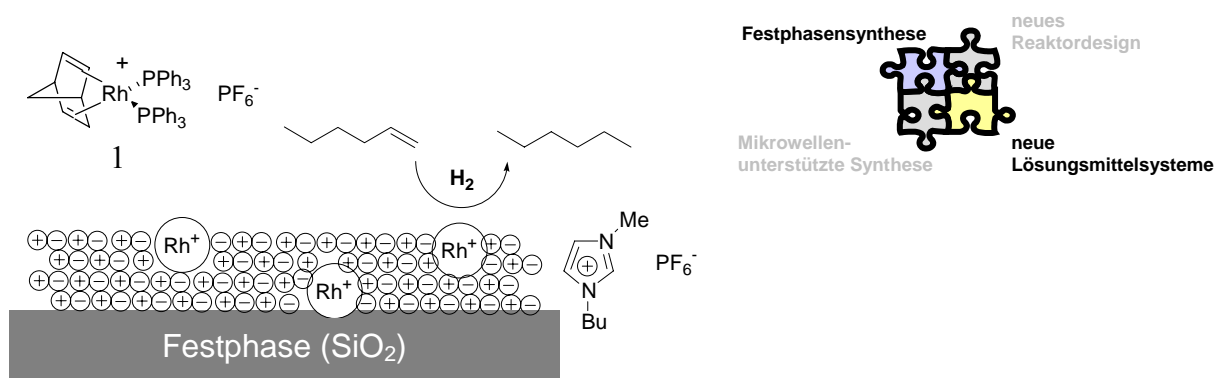
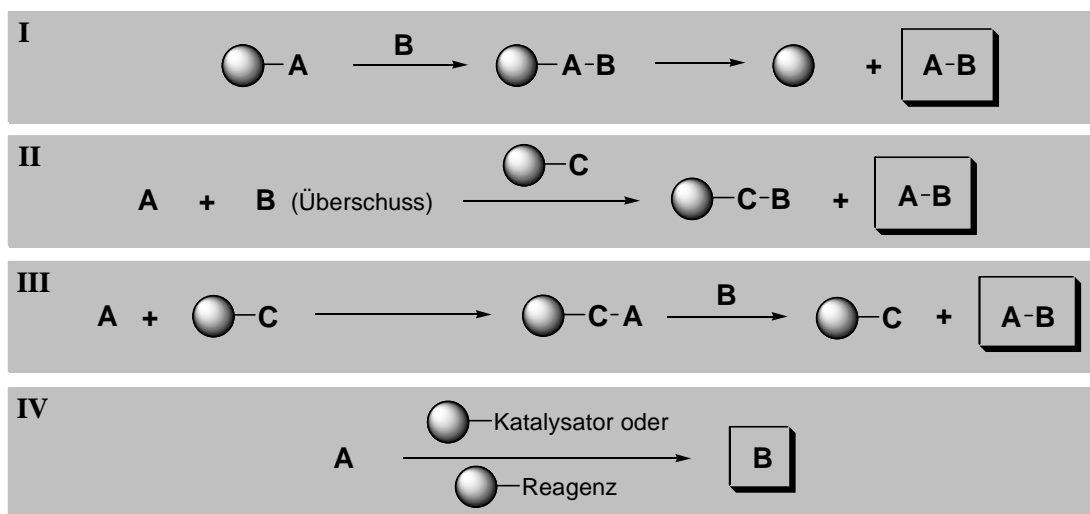


Abbildung 1.3: Rh-Katalysator in *Ionischer Flüssigkeit* auf Kieselgel nach Mehnert et al..^[29]

1.2 Immobilisierung von Katalysatoren - das tagging-Prinzip

Wie die beiden Konzeptkombinationen zeigen, steht die Immobilisierung von Katalysatoren im Mittelpunkt. Dabei bildeten polymere Träger vielseitig anwendbare und modifizierbare Plattformen dar.

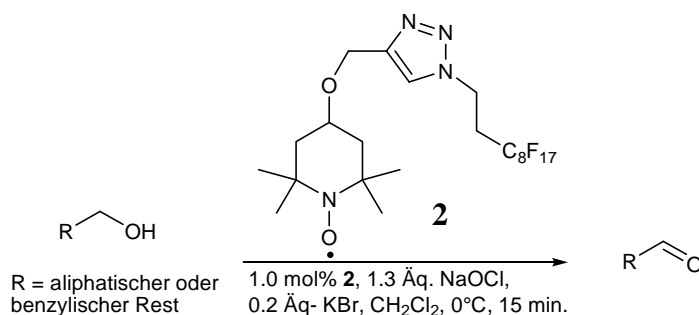
Seit den Arbeiten von Robert Bruce Merrifield^[31] auf dem Gebiet der Polymer-unterstützten Synthese, für die er 1984 den Nobelpreis für Chemie erhalten hat, spielen polymere Trägermaterialien eine immer größere Rolle. So können funktionalisierte Polymere nicht nur als Abfangreagenzien (*Scavenger*) von überschüssigen Stoffen oder als Reagenzien eingesetzt werden sondern auch als Träger für Katalysatoren (Schema 1.1). Die Vorteile liegen dabei auf der Hand. Eine komplizierte Abtrennung der eingesetzten Reagenzien wird durch das einfache Abfiltrieren ersetzt. Auch kann so leicht und gegebenenfalls automatisiert eine Kaskade aus solchen Vorgängen durchgeführt werden. Die Nachteile allerdings sind ebenso deutlich. Die Kosten für diese Polymere sind hoch und die Reaktivität der immobilisierten Reagenzien sinkt teilweise beträchtlich, verglichen mit dem Einsatz von Reagenzien in homogenen Lösungen.^[32]



Schema 1.1: Festphasensynthese (I), *Scavenger* (II), *Capture and Release* (III) und Polymer-unterstützte Synthese in Lösung (IV).

In Schema 1.1 sind Beispiele aufgeführt, wie sie für funktionalisierte Polymere gelten. Jedoch müssen Reagenzien und Katalysatoren nicht unbedingt an ein Polymer gebunden sein. Die in Schema 1.1 dargestellte Symbolik für Polymere kann ebenso für eine beliebige andere Stoffklasse stehen (*Ionische Flüssigkeit*, perfluoriertes Lösungsmittel, Dendrimer, anorganisches Oxid, Gel), die Ankerpunkte besitzen, um funktionalisiert zu werden. Die Art der Immobilisierung kann dabei ganz unterschiedlich sein. Sie kann kovalent erfolgen oder auch koordinativ, ionisch oder einfach durch Adsorption realisiert werden. Selbst hier kann eine Kombination erfolgen. Wie Mehnert zeigte, kann eine *Ionische Flüssigkeit* einen Katalysator aufnehmen und diese Lösung als Film auf der polaren Oberfläche adsorbiert werden.

In diesem Zusammenhang kann es hilfreich sein, Katalysatoren so zu modifizieren, dass sie leichter immobilisiert werden können. Das *tagging*-Prinzip beschreibt die Etikettierung chemischer Verbindungen mit einer weiteren funktionellen Gruppe, so dass sie neue Eigenschaften erhalten. Durch die Etikettierung eines Reagenzes oder Katalysators lässt sich ein Zweiphasengemisch erzeugen, das es erlaubt, in der einen Phase das Reagenz und in der anderen Phase Edukte und Produkte zu halten. Zum Beispiel kann ein Katalysator mit einem Fluoralkan etikettiert werden und anschließend in einem Gemisch aus Fluoralkan und organischem Solvens benutzt werden (Schema 1.2).^[34] Dabei verbleibt der Katalysator in der einen Phase, die anderen an der Reaktion teilnehmenden Substanzen in der anderen Phase. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird damit um einiges erleichtert, so dass im Gemisch fest-flüssig nur eine Filtration oder im Gemisch flüssig-flüssig nur eine Separierung der Phasen nötig ist, um das Produkt in reiner Form zu erhalten. Meistens stellt gerade der Aufreinigungsprozess in der Industrie den kostengrößten Anteil dar.^[33-36]



Schema 1.2: Katalysator mit Perfluor-Etikett.

1.3 Ionische Flüssigkeiten (IL) und task specific ionic liquids (TSIL)

In den letzten Jahren hat eine neue Substanzklasse besondere Aufmerksamkeit erregt: *Ionische Flüssigkeiten*.^[37-41] Diese neue Substanzklasse eignet sich, ähnlich wie die Fluoralkane, zur Aufnahme von Katalysatoren um diese nach der Reaktion einfach abtrennen zu können. In der Regel wird eine IL als geschmolzenes Salz bei Raumtemperatur beschrieben. Besser ist es allerdings, eine IL als Salz zu betrachten, welches einen Schmelzpunkt hat, der niedriger ist, als der Siedepunkt von Wasser. Bekannte anorganische Salze haben wesentlich höhere Schmelzpunkte, wie z.B. Natriumchlorid NaCl mit einem Schmelzpunkt von 803 °C.

Ionische Flüssigkeiten haben ihren Ursprung im Jahre 1963, als der U.S. Air Force Major Dr. Lowell A. King ein Projekt initiierte, welches zum Ziel hatte, einen Ersatz für den geschmolzenen Salzelektrolyten LiCl/KCl in thermischen Batterien zu finden. LiCl/KCl bildet ein eutektisches Gemisch, welches bei 355 °C schmilzt. Im Zuge der Arbeiten wurde ein Salzgemisch gefunden, welches der Definition für ILs sehr nahe kommt. NaCl/AlCl₃ bildet ein eutektisches Gemisch, welches schon bei 107 °C schmilzt.^[42]

Die moderne Forschung der *Ionischen Flüssigkeiten* wurde 1972 von George W. Parshall eingeleitet. Dabei wurde Tetraethylammoniumzinn(III)chlorid als IL benutzt, um darin Platin(II)chlorid zu lösen. Bei 150 °C und 100 atm Wasserstoffdruck wurden erfolgreich Hydrogenierungsreaktionen durchgeführt.^[43] Im Folgenden wurden ILs nicht nur als Elektrolyte in Batterien eingesetzt, sondern auch als Reaktionsmedium in chemischen Reaktionen. So wurde die *Ionische Flüssigkeit* [EMIM]Cl/AlCl₃ ([EMIM] = 1-Ethyl-3-methylimidazolium) in einer Friedel-Crafts-Reaktion verwendet und bewährte sich sowohl als Lösungsmittel als auch als Katalysator in der Reaktion.^[44]

Inzwischen sind viele verschiedene Verbindungen entwickelt worden, die die Bezeichnung *Ionische Flüssigkeit* tragen. Dabei werden bislang vier Arten von Kationen von ILs unterschieden (Abbildung 1.4). ILs werden durch direkte Quaternisierung eines Amins oder Phosphans hergestellt. Das dabei gebildete Kation/Anion-Paar kann bereits das gewünschte Produkt sein. Es kann anschließend auch ein Anionenaustausch oder die Umsetzung mit einer Lewis-Säure erfolgen.^[45-48]

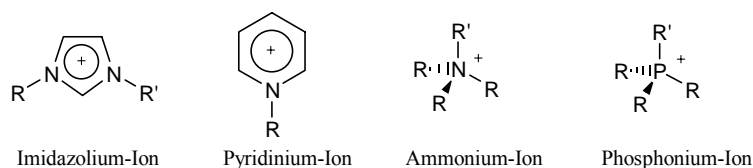


Abbildung 1.4: Die vier Arten von Kationen in *Ionischen Flüssigkeiten*.

Der interessanteste Aspekt in Bezug auf *Ionische Flüssigkeiten* ist, dass diese nicht flüchtig sind, also praktisch keinen Dampfdruck haben. Diese Eigenschaft kann die Abtrennung von Lösungsmitteln und organischen Edukten wie Produkten durch (ggfs. fraktionierte) Destillation erheblich vereinfachen.

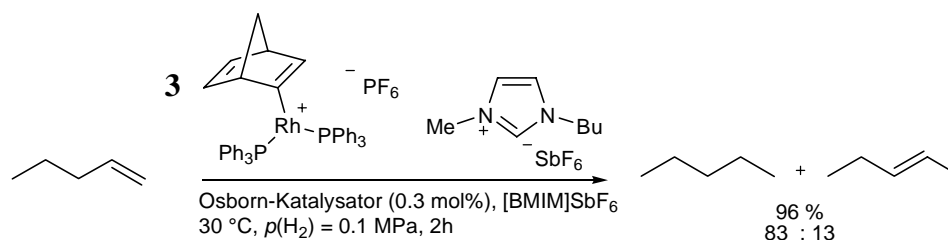
Ein weiterer wichtiger Aspekt von ILs betrifft ihre Mischbarkeit mit anderen Lösungsmitteln und ihre Lösungseigenschaften. Während [BMIM]Br, [BMIM]CF₃COO und [BMIM]CF₃SO₃ in Wasser gut lösen, bilden [BMIM]PF₆ und [BMIM](CF₃SO₂)₂N zweiphasige Systeme ([BMIM] = 1-Butyl-3-methylimidazolium). Die Mischbarkeit einer *Ionischen Flüssigkeit* hängt von der Kombination Kation/Anion ab, wobei ein charakteristischer Grenzwert der Dielektrizitätskonstanten überschritten werden muss (Tabelle 1.1).^[49] Da ILs mit unterschiedlichen Eigenschaften durch die verschiedenen Kombinationen von Kation und Anion erhalten werden, hat ihnen dies den Beinamen *Designer-Solvents* eingetragen.

Tabelle 1.1 Mischbarkeit verschiedener *Ionischer Flüssigkeiten* in org. Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	[EMIM]CF ₃ SO ₃	[EMIM]CF ₃ COO	[BMIM]CF ₃ COO
DCM ($\epsilon = 8.93$)	m	m	m
THF ($\epsilon = 7.58$)	m	m	m
Toluol ($\epsilon = 2.38$)	nm	nm	nm

m: mischbar; nm: nicht mischbar; ϵ : Dielektrizitätskonstante

In der vorliegenden Arbeit ist die Eigenschaft der Löslichkeit von metallorganischen Verbindungen in *Ionischen Flüssigkeiten* von besonderem Interesse. Als Beispiel sei die Hydrierung von 1-Penten mit dem *Osborn-Katalysator 3* in [BMIM]SbF₆ genannt (Schema 1.3). Der Katalysator löst sich in der *Ionischen Flüssigkeit*, die Reaktanden verbleiben in der organischen Phase. Dennoch ist die Hydriereschwindigkeit fünfmal höher als in Aceton. Ein Ausbluten des Katalysators (*leaching*) in die organische Phase tritt praktisch nicht auf (<0.02%).^[50]

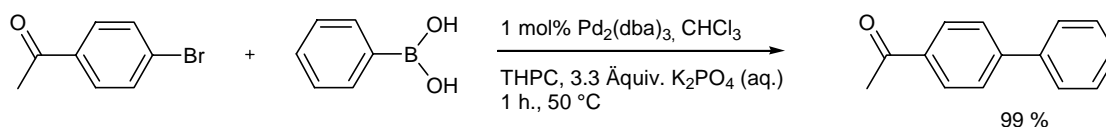


Schema 1.3: Hydrierung mit *Osborn-Katalysator 3* in [BMIM]SbF₆ nach Chauvin. ^[50]

Palladium-katalysierte Reaktionen in *Ionischen Flüssigkeiten* wurden zuerst 1996 von Kaufmann et al. an der Technischen Universität Clausthal durchgeführt. Hier wurden verschiedene Palladium-Katalysatoren in Hexadecyltributylphosphoniumbromid und Tetrabutylammoniumbromid gelöst und erfolgreich Heck-Reaktionen durchgeführt. ^[51]

Dadurch, dass in die *Ionische Flüssigkeit* ein anwendungsbezogenes Reagenz integriert wird, erhält man eine *Ionische Flüssigkeit* mit besonderen Eigenschaften. Ein Begriff der sich dafür gebildet hat lautet *task specific ionic liquid*, kurz TSIL. Mit dieser Technik ist es möglich, Katalysatoren zu entwickeln, die sich nur in *Ionischen Flüssigkeiten* lösen und während der Reaktion in dieser Verbleiben. Nach dem Abtrennen der Reaktionskomponenten in einem nichtmischbaren Lösungsmittel kann die *Ionische Flüssigkeit* für die nächste Reaktion wiederverwendet werden. ^[52-64]

Welton et al. haben bei ihren Arbeiten Pd(PPh₃)₄ in [BMIM]BF₄ gelöst und darin Suzuki-Miyaura-Reaktionen durchgeführt. Mit einer Reaktionszeit von nur 10 Minuten wurden teilweise sehr gute Ergebnisse erzielt. Iodide und Bromide zeigten in diesen Reaktionen gute Umsätze, Chloride dagegen nicht. ^[55] McNulty et al. haben in ihren Arbeiten das Phosphoniumsalz Tetradecyltriethylphosphoniumchlorid (THPC) als *Ionischen Flüssigkeit* benutzt. In dieser wurde Pd₂(dba)₃ als Katalysator gelöst und konnte schon bei 50 °C sehr erfolgreich in Suzuki-Miyaura-Reaktionen durchgeführt werden (Schema 1.4). ^[58]



Schema 1.4: Suzuki-Miyaura-Reaktion nach McNulty. ^[58]

Ein besonderer Aspekt bei der Herstellung einer TSIL ist die Präparierung des Katalysators, um ihn besser in der *Ionischen Flüssigkeit* zu „immobilisieren“. Dieses gilt vor allem für Katalysatoren, die nicht ionisch sind oder polar genug, um sich in ILs zu lösen. Dabei wird der Ligand des Katalysators mit einer speziellen funktionellen Gruppe modifiziert, die die Eigenschaft einer *Ionischen Flüssigkeit* hat (*ionic liquid tag*).^[65-70] Ein Beispiel dafür sind die Arbeiten von Mauduit und Guillemin, die einen Ruthenium-Katalysator **4** mit einer solchen Gruppe etikettiert haben und zusammen in [BMIM]PF₆ für Metathese-Reaktionen einsetzten (Abbildung 1.5).^[70]

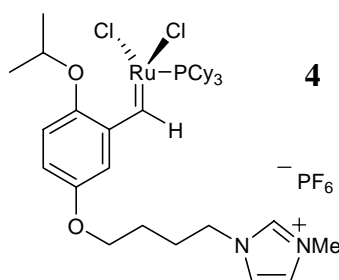
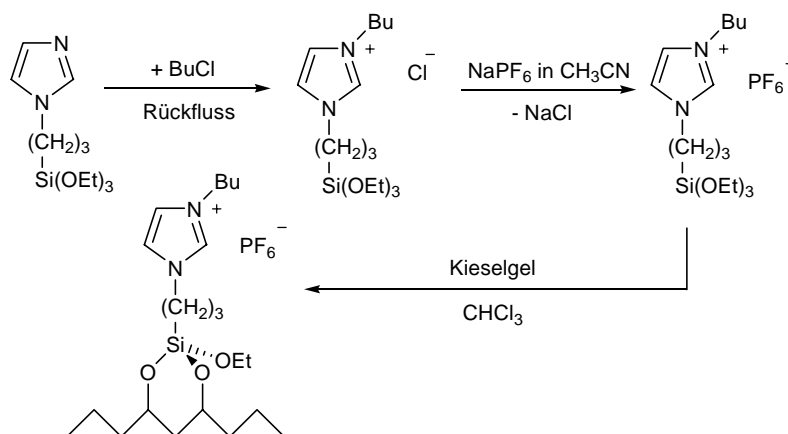


Abbildung 1.5: Ruthenium-Katalysator als Teil einer TSIL nach Mauduit und Guillemin.^[70]

1.4 Immobilisierung von TSIL-Katalysatoren

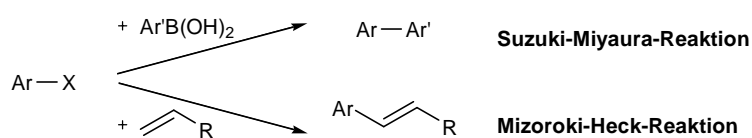
Werden nun Festphasen-unterstützte Synthese und *task specific ionic liquids* in einem Katalysatorsystem kombiniert, so kann beim Einsatz an der Grenzfläche Katalyse stattfinden. Der immobilisierte Katalysator wäre durch die TSIL stabilisiert und durch die Heterogenität kann die Katalysatorphase einfach abgetrennt werden.^[71-74] Mehnert et al. haben zum Beispiel Kieselgel so modifiziert, dass auf der Oberfläche eine IL kovalent gebunden wurde (Schema 1.5). Auf dieser modifizierten Oberfläche konnte dann eine IL mit Rutheniumkatalysator aufgetragen werden. Durch die starken ionischen Wechselwirkungen der Oberfläche mit der IL blieb der Film haften. Mit dem funktionalisierten Kieselgel wurden in organischen Lösungsmitteln Hydroformylierungs-Reaktionen erfolgreich katalysiert.^[29]



Schema 1.5: Oberflächen-verankerte *Ionische Flüssigkeit* nach Mehnert. ^[29]

Hagiwara et al. haben ihrerseits eine Arbeit veröffentlicht, in der sie Palladiumacetat $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ lösten und auf unfunktionalisiertes Kieselgel auftrugen. Mit diesem funktionalisierten Kieselgel konnten sie Heck-Reaktionen mit Aryliodiden durchführen. ^[74]

Ein Katalysatorsystem muss während seiner Entwicklung verschiedenen Anforderungen standhalten. Zuerst wird ein neuer Katalysator in standardisierten Testreaktionen auf seine Aktivität untersucht. Dabei bedient man sich der zunächst einfachsten Substrate und bei guter Aktivität werden fortschreitend anspruchsvollere Substrate ausgewählt. Für die Suzuki- und Heck-Kupplungen haben sich Acetophenylhalogenide bewährt, die mit Phenylboronsäure bzw. mit Acrylsäureestern gekuppelt werden (Schema 1.6). ^[75-82]



Schema 1.6: Suzuki- und Heck-Kreuzkupplungen.

Im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit wurde bereits der mit einem *ionic liquid tag* versehene 2-Pyridinaldoxim-Palladium(II)-katalysator **5** (Abbildung 1.6) in *Ionischen Flüssigkeiten* getestet.

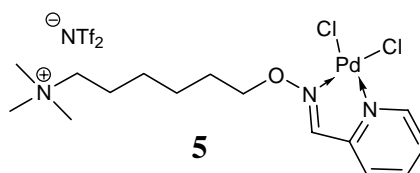


Abbildung 1.6: 2-Pyridinaldoxim-Palladium(II)-katalysator **5**.

Der Katalysator wurde für Suzuki-Miyaura-Reaktionen eingesetzt und die Reaktionsbedingungen optimiert. Eine breite Anwendbarkeit dieser TSIL konnte durch die Verwendung verschiedener Substrate bedingt gezeigt werden. Während Substrate wie 4-Bromacetophenon, 4-Bromnitrobenzol, 4-Iodanisol und 2-Bromnaphthalin unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nahezu vollständigen Umsatz zeigten, waren Reaktionen mit Heteroaromaten, wie 2-Brompyridin, 3-Brompyridin und 2-Bromthiophen nicht oder nur schlecht möglich. Durch Wiederverwenden der TSIL konnten mehrere Durchläufe durchgeführt werden. Es hat sich dabei gezeigt, dass der Katalysator in der *Ionischen Flüssigkeit* stabiler und aktiver ist als ohne *tag* in konventionellen Lösungsmitteln. [83-84]

Wenn die Aktivität eines Katalysators festgestellt wurde, geht es im Folgenden darum den Katalysator genauer zu untersuchen. Es werden zwei Kennzahlen erhoben, die die Feststellung der Qualität im Vergleich mit anderen Katalysatoren erlaubt. Dazu wird zum einen die TON (*turn over number*) bestimmt, die das Verhältnis zwischen Umsatz und eingesetztem Katalysator wiedergibt ($\text{TON} = \text{Umsatz\%} / \text{mol\%}$). Bei äquimolaren (und damit nicht-katalytischen) Einsatz und vollständigem Umsatz betrüge die TON 1. Die meisten Katalysatoren werden im Bereich von 1-5 mol% eingesetzt, was bei einmaligem Gebrauch eine TON von 20-100 ergibt. Besonders aktive Katalysatoren, wie zum Beispiel Oxim-Palladazyklen erreichen eine TON von $1 \cdot 10^{10}$ in Heck-Reaktionen mit Aryliodiden. [85-86]

Wird die TON mit der Zeit in Relation gesetzt, so wird die TOF (*turn over frequency*) erhalten ($\text{TOF} = \text{TON} / \text{Zeit}$). Mit diesen beiden Kennzahlen kann schnell erkannt werden, welche Katalysatoren besonders viel versprechend sind und sich gegebenenfalls für einen weiteren Einsatz lohnen. ^[87]

Im Falle einer Anwendung in einem Mehrphasengemisch, wobei der Katalysator in der einen Phase verbleiben soll, stellt sich die Frage wie stark das Ausbluten des Katalysators bzw. des Metalls in die unerwünschte Phase ist. Der wichtige Begriff der sich hierfür geprägt hat ist das *leaching*. Dieses Ausbluten wird am Besten über ICP-MS-Messungen (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*) bestimmt. Ein geringes *leaching* kann mit einem Anteil von unter 0.01% bemessen werden.

1.5 Koordinative Immobilisierung von Katalysatoren

Die Immobilisierung von Katalysatoren kann nicht nur über eine Modifikation auf einer festen Phase verfolgt werden. Bereits bekannte und zugängliche Katalysator-Komplexe können sich z.B. über labile Liganden eignen auf einer entsprechend funktionalisierten Oberfläche abgelegt zu werden. Dabei können labile Liganden durch immobilisierte Liganden ausgetauscht werden und der Katalysator-Komplex somit auf der festen Phase gebunden werden.

Polyvinylpyridin ist ein einfaches und leicht zu erhaltenes Polymer, welches durch seine Pyridingruppen sehr gut geeignet ist, koordinativ an (Übergangs-)Metalle zu binden (Abbildung 1.7).

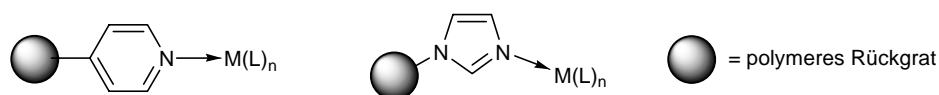


Abbildung 1.7: Polyvinylpyridin und -imidazol als Komplex-Liganden.

In vorherigen Projekten der Arbeitsgruppe wurden bereits Palladium-^[88], Ruthenium-^[89] und Cobaltkatalysatoren^[90] auf Polyvinylpyridin (PVP) abgelegt worden (Abbildung 1.8). Diese sind erfolgreich in Suzuki-Miyaura-Reaktionen, Metathese-Reaktionen bzw. Öffnung von Epoxiden getestet worden.

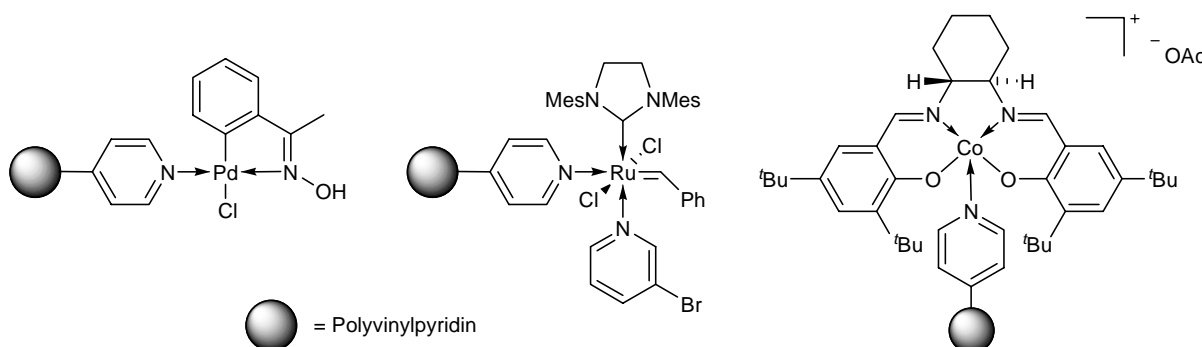


Abbildung 1.8: Auf Polyvinylpyridin immobilisierte Komplexe. ^[88-90]

Salen-Komplexe, wie sie in Abbildung 1.9 gezeigt sind, eignen sich für den Austausch mit Pyridingruppen wegen eines schwach gebundenen bzw. austauschbaren Liganden X. Als vierzählige Liganden können Salene mit vielen Metallen stabile Komplexe bilden und durch die Reste R³ und R⁴ während einer Reaktion Stereokontrolle ausüben. ^[91-95]

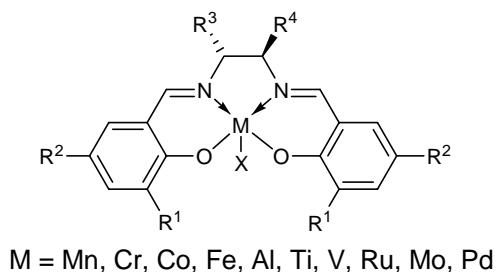
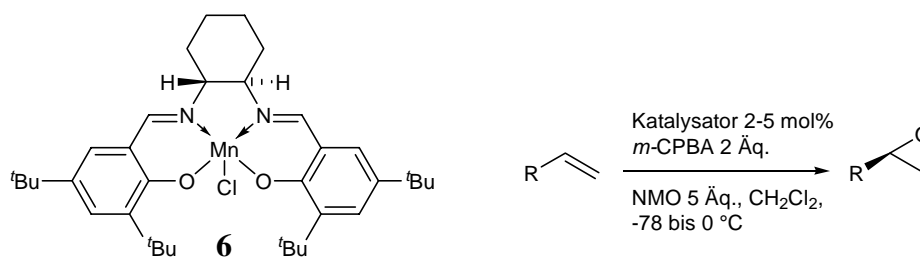


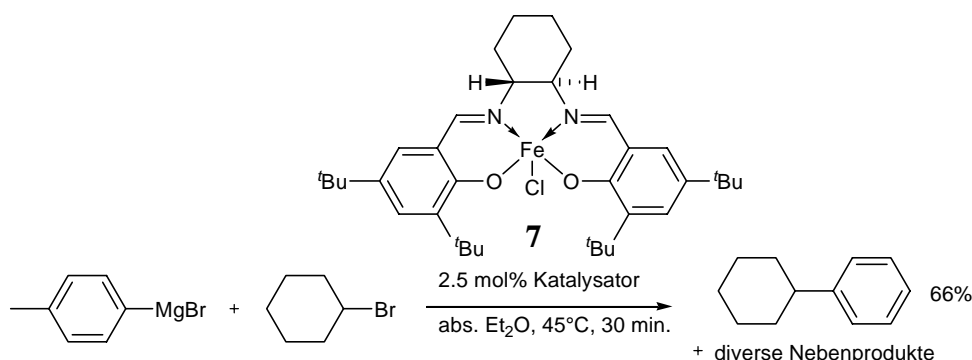
Abbildung 1.9: Metall-Salen-Komplexe. ^[91-95]

Immobilisierte Mangan-Salen-Komplexe, wie der Katalysator **6**, sollten sich für die Epoxidierung nach Jacobsen eignen. Dabei wird der Mangan-Salen-Komplex unter Bildung einer Oxomangan-Spezies oxidiert, so dass dieser an die Doppelbindung addieren kann und das Epoxid gebildet wird. Als Oxidationsmittel wird hierbei *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) benutzt. Allerdings ist *m*-CPBA alleine nicht in der Lage, das Mangan im Komplex zu oxidieren. Daher wird *N*-Methylmorpholinoxid (NMO) als Cooxidant benutzt, welches nach der Bildung der Oxomangan-Spezies von *m*-CPBA regeneriert wird. NMO kann in diesem Fall als Cokatalysator bezeichnet werden (Schema 1.7).



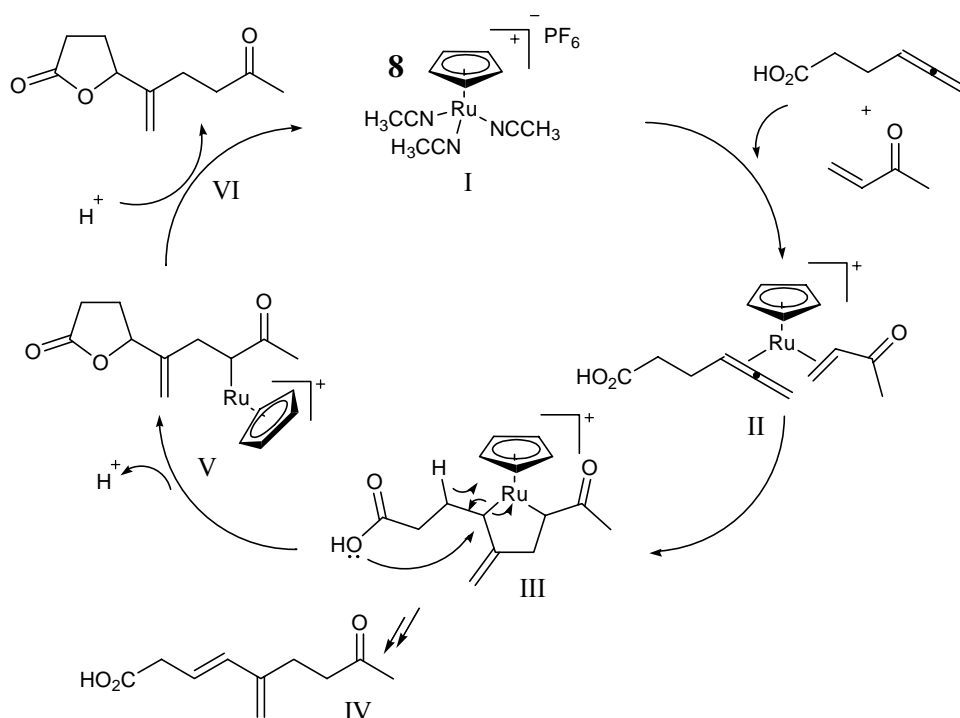
Schema 1.7: Mn(III)-Salenkomplex **6** und asymmetrische Epoxidierung nach Jacobsen. ^[96-97]

Mit einem immobilisierten Eisen-Salen-Komplex könnten Kumada-ähnliche C-C-Kreuzkupplungen katalysiert werden, wie sie von Fürstner und Bedford beschrieben wurden. ^[98-99] Die Kupplung von Cyclohexylbromid mit *p*-Tolylmagnesiumbromid führte mit dem verwendeten Eisen-Salen-Komplex **7** zum gewünschten Kreuzkupplungsprodukt mit einer Ausbeute von 66% (Schema 1.8).



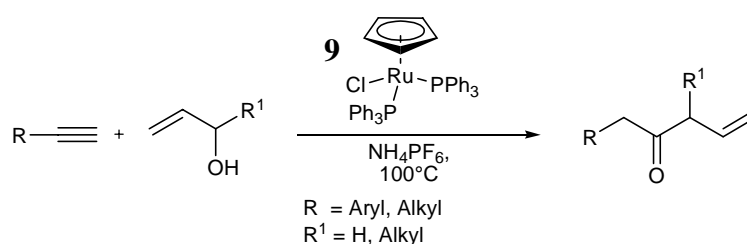
Schema 1.8: Fe(III)-Salenkomplex und Kreuzkupplung nach Bedford. ^[99]

Weitere Katalysatoren, die sich durch labile Liganden auszeichnen sind z.B. Ruthenium-Katalysatoren, die in Alkylierungsreaktionen eingesetzt werden. Die Ruthenium-katalysierte alkylierende Lactonisierung und Carbozyklisierung wird mit dem Trost-Katalysator **8** in DMF bei Raumtemperatur mit Hilfe von Cer(III)-chloridheptahydrat durchgeführt (Schema 1.9). Diese Reaktion gehört zu den Atom-ökonomischen Reaktionen, da die Reaktionspartner sich ohne Atomverlust addieren. Durch diese Art von Synthese sollen unnötige Funktionalisierungen vermieden werden. Der Katalysezyklus verläuft zunächst über eine Anlagerung des Ruthenium-Katalysators an die Doppelbindung des Methylvinylketons und des Allens. Darauf folgt der nukleophile Angriff der Carbonsäure der zum Ringschluss und damit zum Lacton führt. ^[100-103]



Schema 1.9: Ru-katalysierte Lactonisierung nach Trost. ^[103]

Ein weiterer Ruthenium-Katalysator mit austauschbaren Liganden und dem Potential an PVP zu binden, ist $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$. Dieser Ru-Katalysator **9** kann erfolgreich in Kondensationsreaktionen von Allylalkoholen mit Acetylenen eingesetzt werden (Schema 1.10). ^[104-105]



Schema 1.9: Ru-katalysierte Kondensation von Allylalkoholen mit Acetylenen. ^[104-105]

2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, neue Immobilisationstechniken zu entwickeln und anzuwenden, um Übergangsmetallkatalysatoren auf einer polymeren Phase zu binden und in Reaktionen zu erproben. Aufbauend auf Arbeiten in der vorangegangenen Diplomarbeit soll die *Ionische Flüssigkeit* [BMIM]PF₆ (1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat) mit dem Palladiumkatalysator **5** zunächst auf Kieselgel abgelegt werden und in Heck- und Suzuki-Reaktionen getestet werden. Als polymere Phase soll Polyvinylimidazol (PVIm) verwendet werden. Daher erfolgt die Modifizierung von Polyvinylimidazol so, dass diese polymere Phase auch die *task specific ionic liquid* (TSIL) aufnehmen kann (Abbildung 2.1). Da jedoch das Polymer-Pulver bei dieser Prozedur verbacken würde, kann dieses nicht eingesetzt werden und nur funktionalisierte Raschig-Ringe mit PVIm können benutzt werden. Raschig-Ringe sind poröse Glasringe, die hier als Kompositmaterial mit einem Polymer eingesetzt werden und im nächsten Kapitel ausführlicher beschrieben werden.

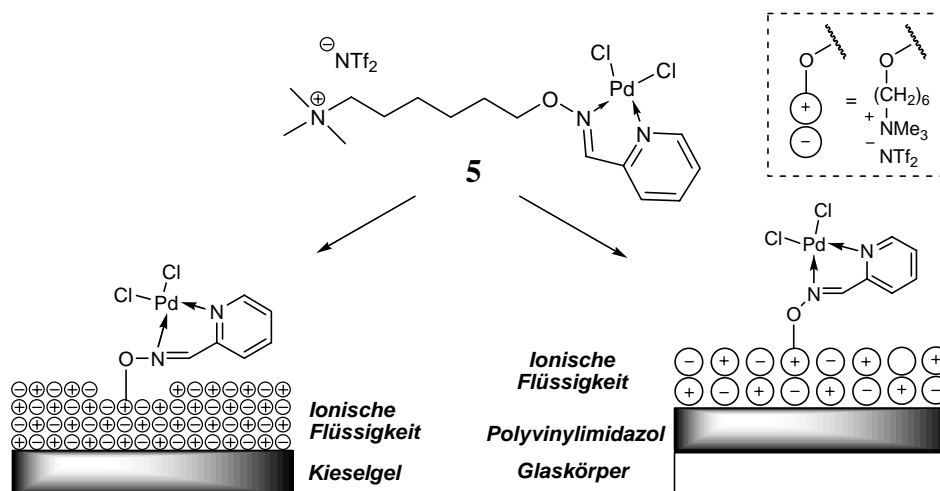


Abbildung 2.1: 2-Pyridinaldoxim-Präkatalysator **3** in [BMIM]PF₆ auf Kieselgel und PVIm-Raschig-Ring.

Alternativ kann die Polyvinylimidazolphase anderweitig funktionalisiert werden. Die Imidazolgruppen können, z.B. durch Deprotonierung, zum (NHC)-Carben umgewandelt werden und direkt als Ligand für Palladium-Komplexe fungieren. Es sollen verschiedene Techniken erprobt werden, die polymere Phase so zu modifizieren, dass sie Palladium aufnimmt und als aktiver Katalysator eingesetzt werden kann (Abbildung 2.2). Erprobt werden diese Katalysatoren wiederum in Heck- und Suzuki-Reaktionen.

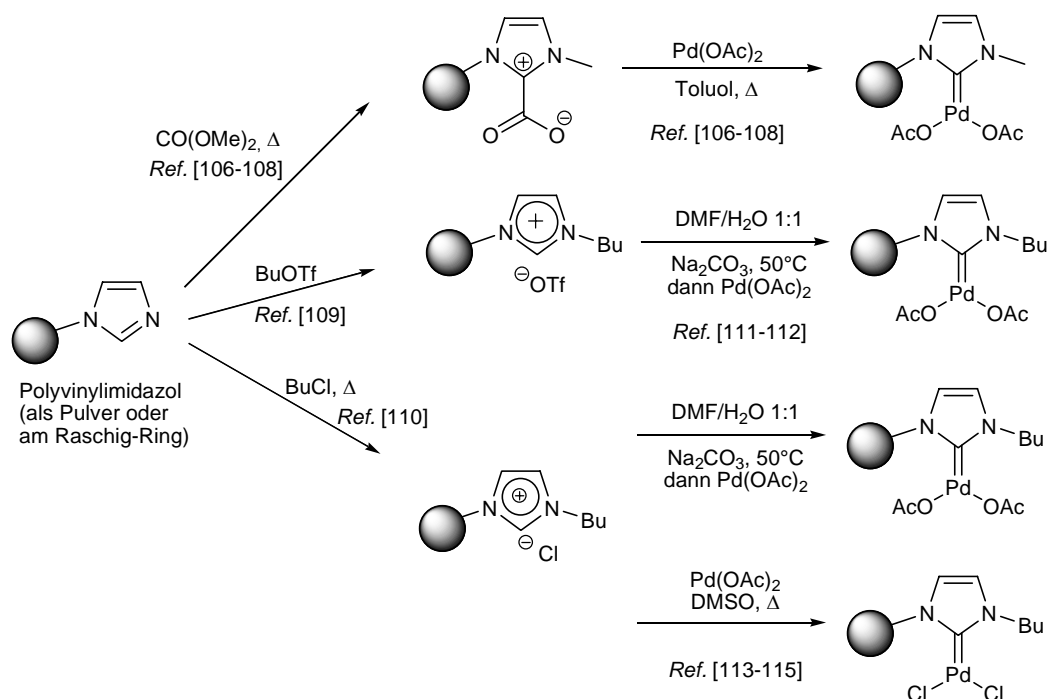


Abbildung 2.2: Vier unterschiedliche Wege Polyvinylimidazol zu modifizieren und mit Palladium(II) zu beladen.

Die bisher geplanten Immobilisierungsstrategien beinhalten das Lösen in *Ionischer Flüssigkeit* und das Ausnutzen ionischer Wechselwirkungen sowie eine koordinative Bindung über ein Carben. Da sich in anderen Arbeiten Polyvinylpyridin als Träger bewährt hat^[88-90], soll das Potential dieses Polymers, Übergangsmetalle zu komplexieren, auf weitere Beispiele ausgedehnt werden. Ausgewählt wurden dazu zum einen Eisen- und Mangan-Salenkomplexe, die in C-C-Kupplungsreaktionen (Abbildung 2.3) bzw. Epoxidierungen (Abbildung 2.4) angewendet werden sollen.

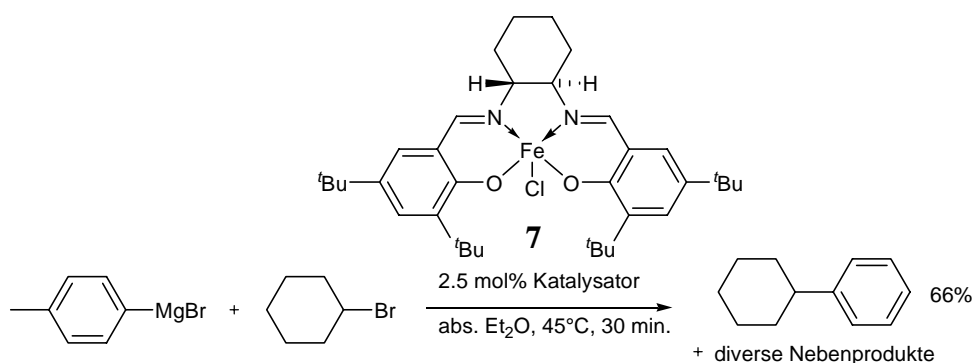


Abbildung 2.3: Fe(III)-Salenkomplex **7** und Kreuzkupplung nach Bedford.^[99]

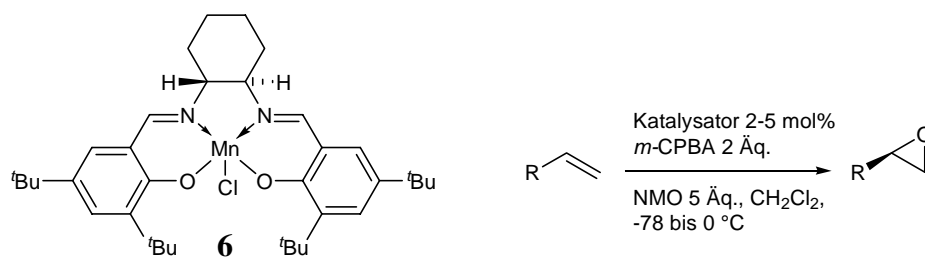


Abbildung 2.4: Mn(III)-Salenkomplex **6** und asym. Epoxidierung nach Jacobsen. ^[96-97]

Zum anderen ist geplant Rutheniumkomplexe einzusetzen, die aus der Arbeitsgruppe von Trost Bekanntheit erlangt haben. So soll der Rutheniumkomplex **8** auf Polyvinylpyridin immobilisiert werden und in alkylierenden Lactonisierungen erprobt werden (Abbildung 2.5).

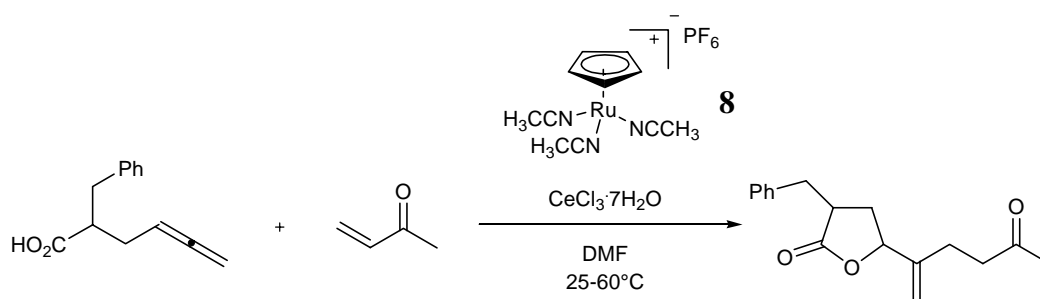


Abbildung 2.5: Ru-katalysierte Lactonisierung nach Trost. ^[103]

3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen die zusammengetragenen Ergebnisse der Forschungsarbeiten vorgetragen und diskutiert werden. Zunächst werden die nötigen Vorarbeiten zu den jeweiligen Experimenten vorgestellt. In den anschließenden Kapiteln 3.2 bis 3.4 werden die Ergebnisse präsentiert zu den Themen *Task Specific Ionic Liquid*, *Polyvinylimidazol als Carben-Phase* und *Polyvinylpyridin als feste Phase*.

3.1 Vorarbeiten

Im folgenden Kapitel werden sowohl die polymeren Phasen vorgestellt, die in dieser Arbeit benutzt wurden, als auch die verwendeten Katalysatoren und Testsubstrate, die zuvor dargestellt werden mussten.

3.1.1 Polyvinylimidazol (PVI_m) und Polyvinylpyridin (PVP)

Die verwendeten Polymere PVI_m und PVP wurden hauptsächlich vom Kooperationspartner U. Kunz von der Technischen Universität Clausthal bezogen. Die Polymere wurden durch radikalische Polymerisation hergestellt in denen Divinylbenzol (DVB) als Quervernetzer fungiert. Der Quervernetzer wurde in Anteilen von 5.3 % und 20 % zugegeben.

3.1.2 Raschig-Ringe mit Polymer

Raschig-Ringe sind poröse Glasringe, die z.B. in Füllkörperkolonnen zur Rektifikation eingesetzt werden. Auf diese porösen Glasträger wird Polyvinylimidazol mit 5.3 % - 20 % DVB als Quervernetzer durch Fällungspolymerisation „aufgetragen“, in dem diese Ringe sich während des Polymerisationsprozesses in der Reaktionslösung befinden. Dadurch lagert sich in den Hohlräumen des makroporösen Glasträgers das Polymer ein und bildet seinerseits Kanäle, durch die die Reaktionslösung strömen und/oder diffundieren kann. Durch separate Polymerbrücken (DVB) werden die Polymerkugeln mit einander verknüpft und bilden einen monolithischen Verbund auf dem Glasträger, so dass dieser nicht ausgewaschen werden kann (siehe Abbildung 3.1.1).

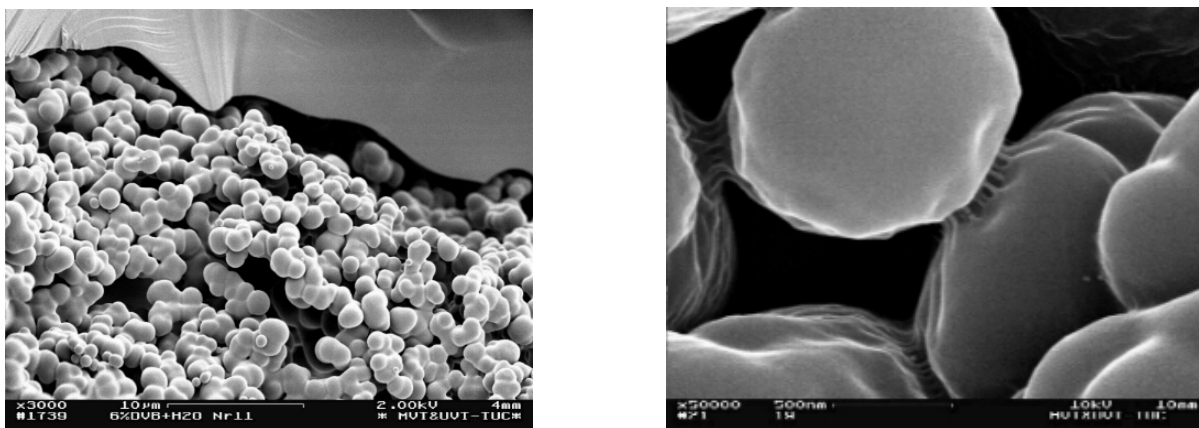


Abbildung 3.1.1: REM-Aufnahmen der Oberfläche von Raschig-Ringen. Im linken Bild ist das Polymer auf der Glasoberfläche gezeigt, im rechten Bild erkennt man die Kanäle zwischen dem Polymer und die Polymerbrücken.



Abbildung 3.1.2: Raschig-Ringe im Größenvergleich (Durchmesser ca. 1 cm).

Diese Raschig-Ringe wurden sowohl mit PVIm als auch mit PVP beladen und ebenfalls vom Kooperationspartner U. Kunz von der Technischen Universität Clausthal bezogen. Ebenso wurden einige Raschig-Ringe mit PVP während der eigenen Arbeiten hergestellt und das Protokoll von Kunz reproduziert.

3.1.3 2-Pyridinaldoximkatalysator mit IL-tag

Der zu untersuchende Katalysator **5**, der bereits in der Diplomarbeit getestet wurde, wurde von M. Vaultier von der Université de Rennes zur Verfügung gestellt.

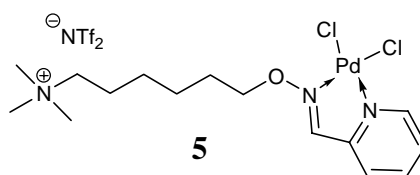


Abbildung 3.1.3: 2-Pyridinaldoxim-Palladium(II)-katalysator **5**.

Nicht nur der einsatzbereite Pd-Katalysator wurde zur Verfügung gestellt, sondern auch der modifizierte Ligand. So war es möglich, den Ligand bei Bedarf mit Natriumtetrachloropalladat in MeOH zum Komplex **5** umzusetzen, so dass in regelmäßigen Abständen auf frischen Katalysator zurückgegriffen werden konnte (Abbildung 3.1.4). Der orangefarbene, pulverige Katalysator **5** wird mit einer Ausbeute von 75 % gewonnen.

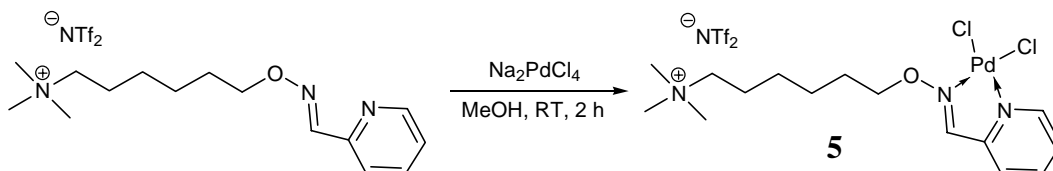


Abbildung 3.1.4: 2-Pyridinaldoxim-Palladium(II)-Katalysator **5**.

3.1.4 Testsubstrate für die Ru-Katalyse

Um den immobilisierten Ru-Katalysator **8** auf PVP testen zu können, wurden zuvor drei Substrate aus der Literatur ausgewählt, die synthetisiert werden mussten (Abbildung 3.1.5).^[103] Dabei wurden die Synthesen, wie in der Literatur angegeben, verfolgt und nicht weiter optimiert. 2-Benzylhexa-4,5-dienoat **58** wurde in einer Gesamtausbeute von 10.7 % erhalten, während 2-(*p*-Nitrobenzyl)-hexa-4,5-dienoat **59** in einer Ausbeute von 2.5 % und 2-Allylhexa-4,5-dienoat **60** in 4.5 %iger Ausbeute erhalten wurde.

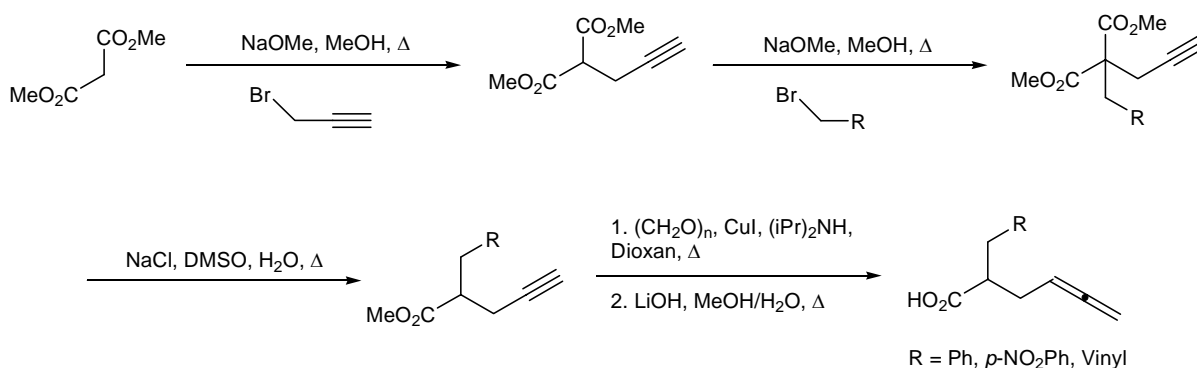


Abbildung 3.1.5: Testsubstrate für die Ru-Katalyse mit **8**.

3.2 Task Specific Ionic Liquid

Aufbauend auf der Idee, Palladiumkatalysatoren in *Ionischen Flüssigkeiten* zu verwenden und somit zu immobilisieren, wurde überlegt einen Katalysator mit einem ionischen Etikett (*ionic liquid tag*) zu modifizieren. Im Rahmen einer Kooperation wurde in der Arbeitsgruppe von M. Vaultier 2-Pyridinaldoximpalladium(II)chlorid mit der ionischen Ankergruppe Ammonium-bis-(trifluormethansulfonimid) versehen. Diese Modifikation sollte gewährleisten, dass der 2-Pyridinaldoximkomplex **5** in einem Mehrphasensystem in der *Ionischen Flüssigkeit* verbleibt, während sich die anderen Reaktionsteilnehmer in den jeweiligen anderen Phasen (wässrig und organisch) lösen. Angelehnt ist dieser Katalysator-Typ an den Nájera-Katalysator, der in der Arbeitsgruppe von Kirschning bereits erfolgreich immobilisiert und in Reaktionen eingesetzt wurde. [83-86,116-117]

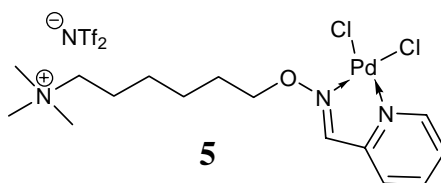


Abbildung 3.2.1: Mit einem Ammoniumsalz etikettierter 2-Pyridinaldoximkatalysator **5**.

Im Rahmen der Diplomarbeit [83] wurde dieser Palladium-Präkatalysator erfolgreich in Suzuki-Miyaura-Reaktionen mit *Ionischen Flüssigkeiten* getestet. Aus synthetischer Sicht ist die Mizoroki-Heck-Reaktion jedoch auch sehr interessant und wurde hier zu den Testreaktionen hinzugefügt. In diesem Kapitel wird vorgestellt, wie die mit dem Katalysator **5** ausgestattete *Ionische Flüssigkeit* [BMIM]PF₆ als eine *task specific ionic liquid* (TSIL) auf eine feste Phase gebracht und sowohl in Mizoroki-Heck- als auch in Suzuki-Miyaura-Reaktionen erprobt wurde (Abbildung 3.2.2).

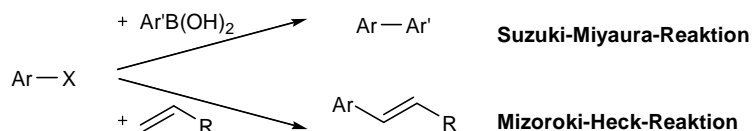


Abbildung 3.2.2: Pd-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen.

Andere Palladium-katalysierte Reaktionen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Ziel im ersten Abschnitt der Promotion war es, die Aktivität des Katalysators für die Mizoroki-Heck-Reaktion sowohl in der *Ionischen Flüssigkeit* [BMIM]PF₆ als auch an Kieselgel zu bestimmen und zu bewerten. In der Literatur wurden vergleichbare Arbeiten gefunden, in denen Stickstoff-verbrückte Katalysatoren in *Ionischen Flüssigkeiten* oder an der festen Phase verwendet wurden.

So haben Corma et al. den Najéra-Katalysator mit einem ionischen Etikett (*ionic liquid tag*) versehen (Abbildung 3.2.3). Tests haben ergeben, dass dieser Katalysator **10** sich nicht mit Diethylether aus der IL [BMIM]PF₆ extrahieren lässt, während der Najéra-Katalysator sehr wohl daraus zu extrahieren war. Der Katalysator **10** wurde dann in [BMIM]PF₆ sowohl in Mizoroki-Heck- als auch Suzuki-Miyaura-Reaktionen getestet. Allerdings konnten in beiden Reaktionen mit Iodbenzol und verschiedenen Reaktionsparametern nach bis zu 72 h keine akzeptablen Umsätze (<30%) erzielt werden. Erst die Immobilisierung dieses Katalysators auf dem Alumosilicat Al/MCM-41 führte zu einer Aktivitätssteigerung, so dass auch Chloride gekuppelt werden konnten. Allerdings war dafür DMF als Lösungsmittel, Temperaturen von 156 °C und der Zusatz von TBAB nötig. ^[118]

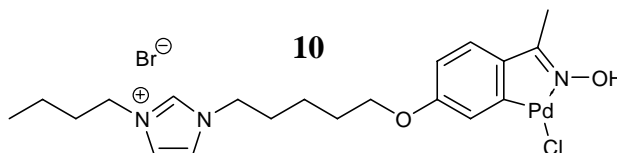


Abbildung 3.2.3: Pd-Katalysator von Corma. ^[118]

Ryu et al. setzten einen Imidazolium-Carben-Komplex **11** (Abbildung 3.2.4) ebenfalls für Mizoroki-Heck-Reaktionen als TSIL in [BMIM]NTf₂ ein. Dabei waren mit Iod-benzol und Butylacrylat bei 100 °C nach 1 h fast quantitative Umsätze möglich und das für mindestens sechs Durchläufe. Auch in Suzuki-Miyaura-Reaktionen erwies sich die TSIL als effektiv. Über das *leaching* selbst wurde keine Aussage getroffen. ^[119]

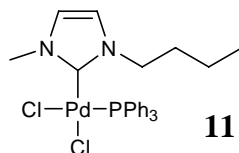


Abbildung 3.2.4: Pd-Carben-Komplex von Ryu et al. ^[119]

Buchmeiser entwickelte einen aktiven Pd-Katalysator **12** (Abbildung 3.2.5), in dem Palladium koordinativ an zwei Stickstoffatome gebunden ist. Über die *N*-Acetylgruppe wurde der Ligand in ein polymeres Rückgrat eingebunden, in dem der Ligand zunächst Molybdän- vermittelt über ein Norbornen copolymerisiert wird. Anschließend fand die Beladung mit H_2PdCl_4 statt. Dieser immobilisierte Katalysator **12** zeigte gute Ergebnisse in Mizoroki-Heck- und Sonogashira-Hagihara-Reaktionen sofern Arylbromide benutzt werden. Bei Arylchloriden ist die Aktivität stark reduziert. In Suzuki-Miyaura-Reaktionen sank die Aktivität vom Aryliodid über das Bromid zum Arylchlorid. ^[120]

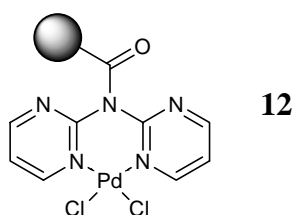


Abbildung 3.2.5: Polymer-verankerter Pd-Katalysator **12** von Buchmeiser. ^[120]

Schlussendlich haben Hagiwara et al. Palladiumacetat in $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ gelöst und, auf Kieselgel immobilisiert, in Mizoroki-Heck-Reaktionen eingesetzt. Dabei wurde Triethylamin als Base und Dodecan als Lösungsmittel benutzt. Bei 150 °C und 15 h Reaktionsdauer wurde in mindestens sechs Durchläufen mit Iodbenzol und Cyclohexylacrylat im Durchschnitt jeweils 94 % Umsatz erreicht. Das *leaching* wurde auf 0.24 % Pd pro Reaktion bemessen (Abbildung 3.2.6). ^[121]

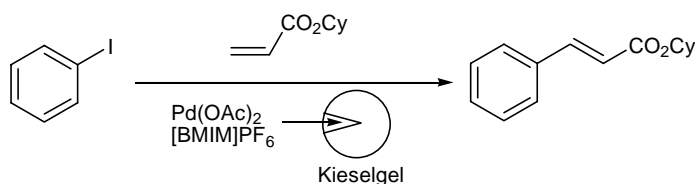


Abbildung 3.2.6: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ auf Kieselgel von Hagiwara. ^[121]

Bevor nun die folgenden Ergebnisse präsentiert werden, ist es wichtig im Zusammenhang mit Palladium-Katalyse zu erwähnen, dass die katalytisch aktive Spezies in der Literatur kontrovers diskutiert wird. In den letzten Jahren hat sich jedoch die Überzeugung durchgesetzt, dass besonders in der Mizoroki-Heck-Reaktion in vielen Fällen Palladium-Nanopartikel für die katalytische Aktivität verantwortlich sind. ^[122-126] Dabei sind der Präkatalysator und das Reaktionsmedium von entscheidender Bedeutung. Denn diese

bestimmen, in welcher Weise das Palladium freigegeben wird und welche Clustergröße der Pd-Nanopartikel gebildet wird. Sind die Cluster zu groß, so besitzen sie keine Aktivität. Palladiumpartikel können scheinbar besonders gut in *Ionischen Flüssigkeiten* und auch auf festen Phasen wie Kieselgel oder Polymeren stabilisiert werden. Nach Dupont würden Pd(0)-Nanopartikel in ILs von einer Größe von ~2 nm in den katalytischen Zyklus eintreten und dort mit dem Arylhalogenid zu Pd(II) oxidiert werden. Nach Durchlaufen des Katalysezyklus können die Nanopartikel sich zu größeren Agglomeraten verbinden und ab einer Größe von ~6 nm aus dem Katalysezyklus ausscheiden.^[127] Nacci et al. beschreiben eine exzellente katalytische Aktivität von Pd(0)-Nanopartikeln in der IL Tetrabutylammoniumhydroxid. So war es möglich, in einem Temperaturbereich von 60-90 °C verschiedene Chloride in Suzuki-Miyaura- und Stille-Reaktionen umzusetzen.^[128]

Sollten diese Beobachtungen generelle Gültigkeit haben, so ist in allen Fällen mit *leaching* zu rechnen, sobald die Reaktionsprodukte von der IL mit Lösungsmitteln getrennt werden, da sich die Palladiumpartikel leichter in Wasser oder organischen Lösungsmitteln lösen lassen, als der intakte Palladium-Präkatalysator in der Ionischen Flüssigkeit. Einzig die Extraktion der Reaktionsprodukte durch Destillation würde diesem Befund vorbeugen, sofern dies möglich ist.

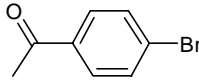
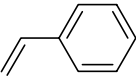
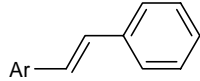
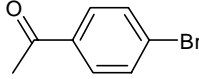
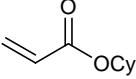
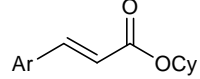
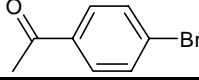
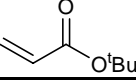
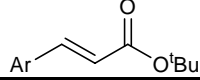
3.2.1 Vorversuche

Das Hagiwara-Protokoll wurde als Grundlage der folgenden Arbeiten gewählt und sukzessiv die Bedingungen für unser katalytisches System optimiert. Dazu wurde zunächst die Mizoroki-Heck-Reaktion in konventionellen Lösungsmitteln mit Pd(OAc)₂ durchgeführt. Nach Erprobung der Aktivität in [BMIM]PF₆ wurde das Hagiwara-Protokoll nachgestellt. Anschließend sollte das Palladiumacetat gegen den eigenen Pd-Präkatalysator **5** ausgetauscht und wiederum die Aktivität in Mizoroki-Heck- und Suzuki-Miyaura-Reaktionen untersucht werden.

Um die Aktivität von Pd-Katalysatoren für die Mizoroki-Heck-Reaktion zu evaluieren, wurden drei Testreaktionen gewählt. Als Kupplungspartner wurden zum einen Acetophenylhalogenide und zum anderen drei ausgewählte Vinylverbindungen benutzt: Cyclohexylacrylat, *tert*-Butylacrylat und Styrol.

Die ersten Versuche wurden unter standardisierten Bedingungen mit Pd(OAc)₂ in Dodecan mit K₂CO₃ als Base vorgenommen. Die Reaktionen wurden 17 h bei 150 °C gerührt (Tabelle 3.2.1).

Tabelle 3.2.1

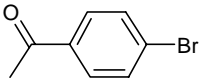
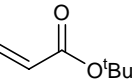
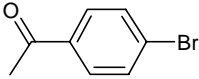
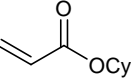
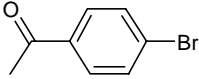
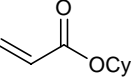
Eintrag	ArBr	Alken	Produkt	GC-Umsatz
1				>99 % Z/E = 7:10
2				>99 %
3				>99 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArBr, 1.2 Äq. Alken, 1.5 Äq. K₂CO₃, 5 mol% Pd(OAc)₂, Dodecan, 150°C, 17 h.

Nachdem diese Reaktionen erfolgreich durchgeführt werden konnten, wurde der Katalysator in den nachfolgenden Reaktionen zuvor in der *Ionischen Flüssigkeit* [BMIM]PF₆ gelöst.

Zunächst wurden 5 mol% Pd(OAc)₂ in 0.5 mL [BMIM]PF₆ gelöst und die Reaktion in Dodecan mit K₂CO₃ als Base durchgeführt. Dies führte zu keinem Umsatz (Tabelle 3.2.2, Eintrag 1). Deshalb wurde der Einfluss verschiedener Basen auf die Reaktion betrachtet. Triethylamin und Tri-*n*-butylamin zeigten sich beide als nützlich für die Mizoroki-Heck-Reaktion bei Verwendung von [BMIM]PF₆. Aufgrund der leichten Verfügbarkeit und Handhabbarkeit wurde in den weiteren Reaktionen Triethylamin eingesetzt.

Tabelle 3.2.2

Eintrag	ArBr	Alken	Base	GC-Umsatz
1			K ₂ CO ₃ ^[a]	0 %
2			Et ₃ N	>99 %
3			<i>n</i> -Bu ₃ N	>99 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArBr, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Base, 5 mol% Pd(OAc)₂ in 0.5 mL [BMIM]PF₆, Dodecan, 150°C, 17 h. [a] 1.5 Äq. K₂CO₃.

Die Reaktion, wie sie in Tabelle 3.2.2, Eintrag 2 gezeigt ist, wurde dreimal in der IL mit derselben Charge des Katalysators ohne Aktivitätsverlust durchgeführt. Die Dodecan-Phase wurde jeweils abgetrennt und die *Ionische Flüssigkeit* mehrmals mit Cyclohexan extrahiert.

Zusätzlich wurde überprüft, ob die Reaktion in [BMIM]PF₆ als einzigem Lösungsmittel durchgeführt werden kann. Dazu wurden 5 mol% Pd(OAc)₂ in [BMIM]PF₆ gelöst und die Reaktion mit Et₃N bei 150 °C 15 h gerührt. Als Kupplungspartner dienten *p*-Bromacetophenon und Cyclohexylacrylat. Die Reaktion mit *tert*-Butylacrylat ergab sowohl im ersten Durchlauf als auch im zweiten Durchlauf quantitativen Umsatz. Ein Versuch mit *p*-Chloracetophenon ergab keinen nennenswerten Umsatz. Zur Überprüfung des katalytischen Effektes wurde die Reaktion auch ohne Katalysator durchgeführt, um sicher zu stellen, dass eventuelle Verunreinigungen von Pd in den Reaktionskomponenten nicht auch schon zur Reaktion führten. ^[129] Es konnte kein Kupplungsprodukt nachgewiesen werden, so dass die katalytische Aktivität der verwendeten Katalysatoren erwiesen war.

3.2.2 Versuche an Kieselgel mit Ionischer Flüssigkeit

Im Folgenden werden die Versuche beschrieben, die nach den Bedingungen Hagiwaras reproduziert wurden. Anschließend werden die Prozeduren von Pd(OAc)₂ auf den eigenen Pd-Präkatalysator **5** übertragen.

Zuerst wurde Pd(OAc)₂ in [BMIM]PF₆ gelöst und anschließend auf Kieselgel immobilisiert. Dazu wurden 280 mg Pd(OAc)₂ zu 0.5 g [BMIM]PF₆ und 15 mL THF gegeben und für 2 h mit 5.0 g Kieselgel gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit Diethylether blieb ein braun gefärbtes Kieselgel zurück, dessen Feinpulvrigkeit erhalten blieb. Für dieses modifizierte Kieselgel **13** ergibt sich eine Beladung von 4827 g/mol (g Kieselgel pro mol Pd) oder eine Konzentration von 0.207 mmol/g (mmol Pd pro g Kieselgel).

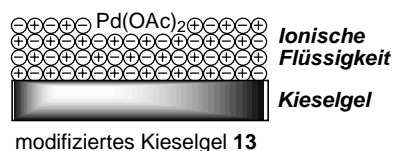


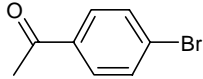
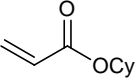
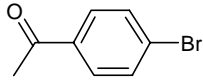
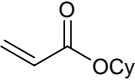
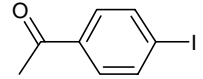
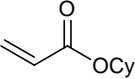
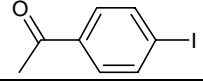
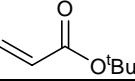
Abbildung 3.2.7: Pd(OAc)₂ gelöst in [BMIM]PF₆ auf Kieselgel **13**.

Mit dem Kieselgel **13** wurden dann Mizoroki-Heck-Reaktionen durchgeführt. Im ersten Fall wurde versucht, *p*-Bromacetophenon mit Cyclohexylacrylat in Dodecan zu kuppeln. Selbst bei Einsatz von 10 mol% Palladium wurde kein Umsatz beobachtet. Erst als das aktivere *p*-Iodacetophenon eingesetzt wurde, gelang die Mizoroki-Heck-Reaktion (Tabelle 3.2.3, Eintrag 3).

Über die GC-Kontrolle ließ sich der vollständige Umsatz des Halogenids feststellen. Nach säulenchromatografischer Reinigung wurde das Kupplungsprodukt in 51 % Ausbeute erhalten aber auch 60 % von Cyclohexylacrylat reisoliert. Damit ist der Umsatz etwa 49 %. Das Verhältnis aus isoliertem Produkt und reisoliertem Edukt zeigt, dass zwar das gesamte Iodid abreagiert sein muss, aber nicht die Vinylverbindung. Es konnten aber weder Reste von unverbrauchtem Acetophenyliodid noch das Homokupplungsprodukt des Acetophenyliodids isoliert oder detektiert werden.

Die vorige Reaktion wurde analog mit *tert*-Butylacrylat durchgeführt und ergab nur 25 % Umsatz im Verhältnis zum Iodid mit einem *E/Z*-Isomerengemisch von ca. 3:2 (Tabelle 3.2.3).

Tabelle 3.2.3

Eintrag	ArX	Alken	Pd(OAc) ₂	GC-Umsatz	Ausbeute
1			5 mol% ^[a]	< 5 %	-
2			10 mol% ^[b]	< 5 %	-
3			10 mol% ^[b]	>99 %	51 % ^[c]
4			10 mol% ^[b]	25 %	-

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArX, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Et₃N, Dodecan, 150°C, 17 h.
[a] 121 mg beladenes Kieselgel **13**. [b] 241 mg beladenes Kieselgel **13**. [c] *E/Z* >20:1.

Diese Ergebnisse weichen deutlich von den von Hagiwara beschriebenen Ergebnissen ab. Anstatt Optimierungen vorzunehmen, wurde nun der eigene Palladiumkatalysator auf Kieselgel abgelegt und für Mizoroki-Heck-Reaktionen benutzt. Dazu wurden 35 mg des Präkatalysators **5** in 0.5 mL [BMIM]PF₆ gelöst und mit 1.10 g Kieselgel in 5 mL THF für 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein beige-farbenes Kieselgel zurück. Die Beladung dieses modifizierten Kieselgels **14** beträgt 38425 g/mol, die Konzentration von Palladium berechnet sich damit auf 0.026 mmol/g.

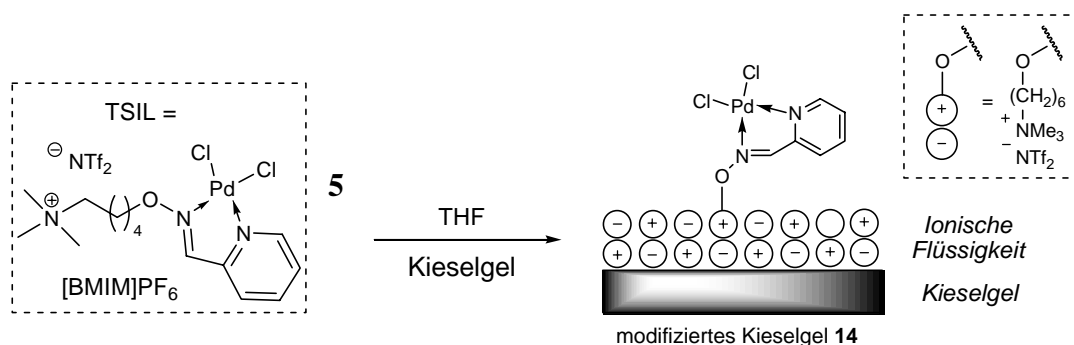
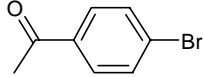
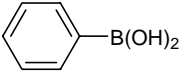
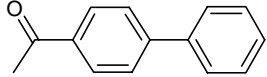
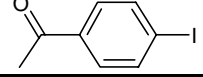
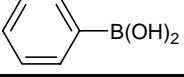
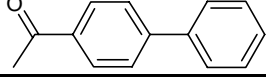


Abbildung 3.2.8: Pd-Präkatalysator **5** gelöst in [BMIM]PF₆ auf Kieselgel (**14**).

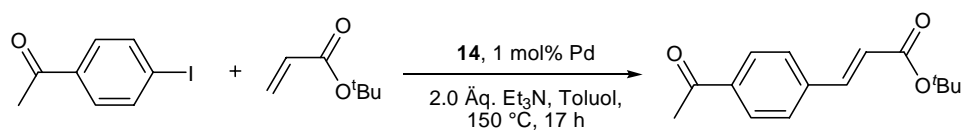
Mit Kieselgel **14** wurden zunächst zwei Suzuki-Miyaura-Reaktionen durchgeführt. Mit dem Bromid war über Nacht ein Umsatz von 73 % möglich, mit dem aktiveren Iodid wurde vollständiger Umsatz verzeichnet. Im letzteren Fall wurde auch wieder die Homokupplung des Iodids (~5%) beobachtet. Die Reaktionen wurden in Cyclohexan über Nacht durchgeführt. Als Base wurde weiterhin Triethylamin benutzt.

Tabelle 3.2.4

Eintrag	ArX	Boronsäure	Produkt	GC-Umsatz	Ausbeute
1				73 %	47 %
2				>99 %	87 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArX, 1.1 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. Et₃N, Cyclohexan, 100°C, 17 h. 192 mg (= 1 mol% Pd) beladenes Kieselgel **14**.

Anschließend wurden mit funktionalisiertem Kieselgel **14** Mizoroki-Heck-Reaktionen durchgeführt, um dessen Aktivität in dieser Reaktion zu evaluieren. Hier wurde Acetophenyljodid mit *tert*-Butylacrylat erfolgreich gekuppelt. Danach wurden im selben Reaktionsgefäß mit dem reisolierten Kieselgel fünf weitere Durchläufe durchgeführt, ohne dass Aktivitätsverlust beobachtet wurde. Nach dem sechsten Durchlauf wurde das Kieselgel abfiltriert, getrocknet und für den nächsten Durchlauf in ein neues Reaktionsgefäß gefüllt. Der 7. Durchlauf zeigte unverändert vollständigen Umsatz. Allerdings konnten in allen Fällen nach kurzer säulenchromatografischer Reinigung keine, den Umsätzen entsprechende Ausbeute erreicht werden. Diese Diskrepanz wird in Kapitel 3.2.3 genauer beleuchtet.

**Tabelle 3.2.5**

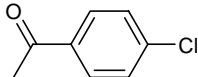
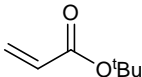
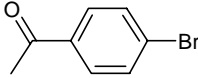
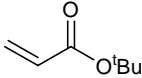
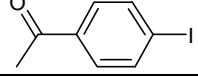
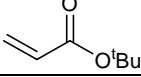
Durchlauf ^[a]	GC-Umsatz	Ausbeute
1	>99 %	77 %
2	>99 %	67 %
3	>99 %	71 %
4	>99 %	85 %
5	>99 %	60 %
6	>99 %	82 %
7	>99 %	77 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Et₃N, Toluol, 150°C, 17 h.

[a] 192 mg Kieselgel **14**, ab Durchlauf 1 immer wieder verwendet.

Im Gegensatz zum quantitativen Verlauf mit aktivem *p*-Iodacetophenon ergab die Mizoroki-Heck-Reaktion mit dem weniger aktiven *p*-Bromacetophenon mit *tert*-Butylacrylat nur 18 % Umsatz. Mit *p*-Chloracetophenon fand keine Kupplung statt (Tabelle 3.2.6). Die Reaktivität wurde auch nicht durch den Einsatz von DMF als Lösungsmittel gesteigert. Frisch hergestellter Katalysator auf Basis von 2-Pyridinaldoxim **5** gelöst in [BMIM]PF₆, also ohne Anwesenheit einer festen Phase, führte dagegen beim Bromid zu vollständigem Umsatz.

Tabelle 3.2.6

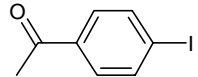
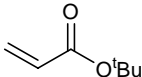
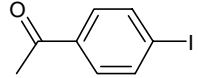
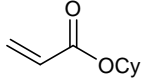
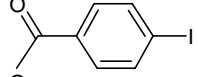
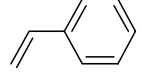
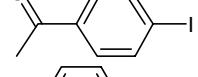
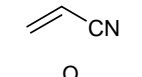
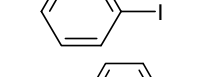
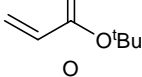
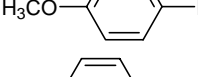
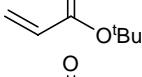
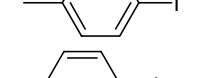
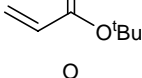
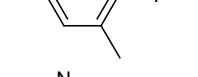
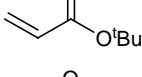
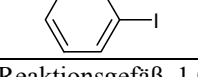
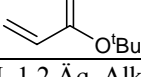
Eintrag	ArX	Alken	Pd auf 14	GC-Umsatz
1			1 mol% ^[a]	0 %
2			1 mol% ^[a]	18 %
3			1 mol% ^[a]	>99 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArX, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Et₃N, Toluol, 150°C, 17 h.

[a] 192 mg Kieselgel **14**.

Da die Reaktionen mit dem Iodid sehr gut verlaufen, wurden verschiedene Aryliodide und Alkene gekuppelt, um die Breite der Anwendbarkeit zu testen (Tabelle 4.2.7).

Tabelle 3.2.7

Eintrag	ArI	Alken	Zeit	GC-Umsatz (Ausbeute)
1			1 h	>99 (81) %
2			4 h	>99 (82) %
3			11 h	92 (88) % (E/Z=94:6)
4			5 h	>99 (98) % (E/Z=9:1)
5			23 h	66 (66) %
6			20 h	65 (38) %
7			22 h	55 (40) %
8			22 h	35 (35) %
9			24 h	>99 (66) %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Et₃N, **14** mit Pd ≤ 1 mol%, Toluol, 150 °C.

Umsetzungen von *p*-Iodacetophenon und verschiedenen Alkenen führten innerhalb von wenigen Stunden zu vollständigen Umsätzen. Mit desaktivierten Aromaten wurden erst nach 20-24 h brauchbare Umsätze erzielt. In der Regel wurde das *trans*-Produkt gebildet.

Um das Katalysatorsystem (TSIL auf Kieselgel **14**) eingehender zu untersuchen, wurde zum einen getestet, wie weit die Pd-Konzentration gesenkt werden kann, ohne dass der Umsatz unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sinkt. Zum anderen wurde untersucht, wie weit die Reaktionsdauer gesenkt werden kann.

Die katalytische Menge konnte bis auf 0.1 mol% gesenkt werden. Bei 0.01 mol% zeigte der Katalysator nicht mehr ausreichend Aktivität (Tabelle 3.8). Damit erreichte die TSIL auf Kieselgel eine TON (*turn over number*) von mindestens $1 \cdot 10^3$ (TON = Umsatz% / mol%).

Tabelle 3.2.8

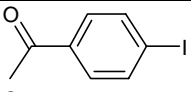
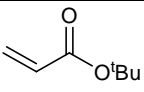
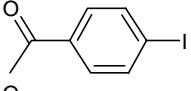
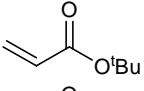
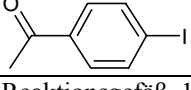
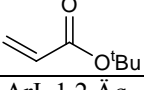
Eintrag	ArI	Alken	Pd auf 14	GC-Umsatz
1			1 mol% ^[a]	>99 %
2			0.1 mol% ^[b]	>99 %
3			0.01 mol% ^[c]	0 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Et₃N, Toluol, 150°C, 17 h.

[a] 192 mg Kieselgel **14**. [b] 19.2 mg Kieselgel **14**. [c] 1.9 mg Kieselgel **14**.

Bei Verkürzung der Reaktionsdauer auf 5 h war nach Aufarbeitung ein Umsatz von 100 % zu verzeichnen. Wurde die Reaktionszeit auf nur eine Stunde verkürzt, konnte noch immer vollständiger Umsatz erzielt werden. Dies entspricht einer TOF (*turn over frequency*) von mindestens 100 h⁻¹ (TOF = TON / Zeit). Die Ergebnisse der Versuche zur Abhängigkeit der Reaktionsdauer sind in Tabelle 3.2.9 dargestellt.

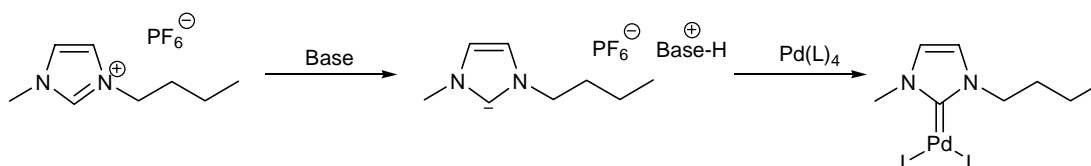
Tabelle 3.2.9

Eintrag	ArI	Alken	Zeit	GC-Umsatz	TOF
1 [a]			17 h	>99 %	
2 [a]			5 h	>99 %	
3 [a]			1 h	>99 %	100 h ⁻¹

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Et₃N, Toluol, 150°C.

[a] 1 mol% Pd = 192 mg Kieselgel **14**.

Zum Schluss dieses Kapitels sollte darauf hingewiesen werden, dass es bei Gebrauch von *Ionischen Flüssigkeiten* mit Imidazolium-Kationen durch eine starke Base zur Deprotonierung an C-2 und Bildung eines N-heterozyklischen Carbens (NHC) kommen kann (Schema 3.2.1). Dies führt beim Wiederverwenden der *Ionischen Flüssigkeiten* zu einer kontinuierlichen Veränderung der Reaktionsbedingungen bzw. der Reaktivität durch Komplexierung des Palladiums.^[130] Palladium kann dadurch viel leichter über den nicht-ionischen Komplex aus der IL in eine organische Phase getragen werden. Ist dies der Fall, so kann mit erhöhtem *leaching* gerechnet werden.



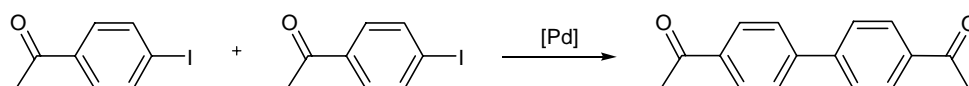
Schema 3.2.1: Carbenbildung bei [BMIM]PF₆ durch eine Base.

Die ersten entscheidenden Ergebnisse auf dem Weg zur Evaluierung und Optimierung des neuen Katalysatorsystems wurden erbracht. Der Pd-Katalysator **5** ist in [BMIM]PF₆ an Kieselgel ein aktiver Katalysator für die Mizoroki-Heck-Reaktion sofern die aktiveren Iodide benutzt werden. Werden hingegen Bromide eingesetzt, so sinkt die Fähigkeit zur Kreuzkupplung erheblich, Chloride reagieren überhaupt nicht (Tabelle 3.6). Für die Suzuki-Miyaura-Reaktion zeigen sich die Iodide ebenfalls als aktiv, für die Bromide gilt dieses nur eingeschränkt (Tabelle 3.2.4).

3.2.3 Gründe für die verringerten isolierten Ausbeuten

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, stimmen die erhaltenen Ausbeuten nicht mit den gemessenen Umsätzen überein. Dazu sollen im Folgenden ein paar Überlegungen angestellt werden.

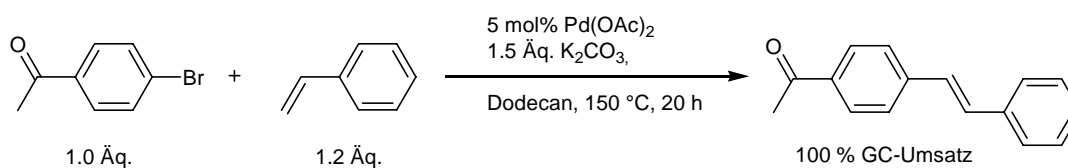
Nach Trennung der Reaktionslösung von der festen Phase, was durch Filtration und mehrmaliges Spülen mit Toluol geschah, wurde diese im Vakuum konzentriert. Anschließend wurde eine säulenchromatografische Reinigung (Pipettensäule) durchgeführt. Der isolierte Rückstand war meist intensiv gelb gefärbt und flüssig, welcher dann an Luft oder im Ölpumpenvakuum langsam kristallisierte. Für die Versuche mit vollständigem Umsatz wurde der Feststoff per GC und NMR vermessen und zeigte als einzigen Bestandteil das gewünschte Produkt, welches selbst jedoch üblicherweise farblos ist. Die Tatsache, dass stets weniger Produkt nach der Aufarbeitung isoliert werden konnte, mag daran gelegen haben, dass Iodide sehr aktiv sind und zu Nebenreaktionen neigen, deren Produkte unter Umständen nicht mit isoliert wurden. Unter den Reaktionsbedingungen neigen Aryliodide darüber hinaus zu Homokupplungen (Schema 3.2.2).^[85] Die Bildung des Bis-acetophenons konnte hier zwar teilweise beobachtet werden, kann aber nicht als alleiniger Grund für den Ausbeutemangel gelten.



Schema 3.2.2: (Ullmann-)Homokupplung von Acetophenylodid unter Suzuki-Bedingungen.

Während bei der Mizoroki-Heck-Reaktion die Ausbeute mangelhaft war, wurde bei der Suzuki-Miyaura-Reaktion häufig neben quantitativem Umsatz bezogen auf das Halogenid auch die Bildung des Homokupplungsprodukts der Boronsäure, dem Biphenyl, beobachtet. Anhand dieser Untersuchungen wurde deutlich, dass bei aktiveren Kupplungspartnern auch die Edukte untereinander kuppeln. Nicht umsonst haben sich diese Reaktionen den Titel Kreuzkupplungen verdient.

Zum Schluss dieser Überlegungen soll noch der Frage nachgegangen werden, was die oben erwähnte Gelbfärbung der isolierten Reaktionsprodukte verursacht haben könnte. Zunächst könnte eine Palladiumspezies vermutet werden, welche durch *leaching* aus dem TSIL-Kieselgel gestammt haben mag. Diese Annahme konnte jedoch widerlegt werden, da ein Versuch in *Ionischer Flüssigkeit* ohne Palladium durchgeführt wurde. Die Gelbfärbung trat auch hier auf, ohne dass die Reaktion, wie erwartet, zum Umsatz führte. Auch die *Ionische Flüssigkeit* kann nicht die Ursache sein, da schon eine Gelbfärbung auftrat, bevor [BMIM]PF₆ benutzt wurde. In diesem Versuch wurde *p*-Bromacetophenon mit Styrol gekoppelt (Schema 3.2.3).



Schema 3.2.3: Mizoroki-Heck-Reaktion in Dodecan mit Palladiumacetat.

Bei der Mizoroki-Heck-Reaktion entsteht Triethylammoniumiodid. Nach dem die vorigen Hypothesen entkräftet wurden, könnte es sich bei der Gelbfärbung möglicherweise um dieses Salz gehandelt haben.

3.2.4 Versuche an Raschig-Ringen mit Ionischer Flüssigkeit

Bevor Raschig-Ringe mit einer *task specific ionic liquid* benetzt werden konnten, mussten diese vorher entsprechend modifiziert werden. Das Polyvinylimidazol auf den Raschig-Ringen sollte ebenfalls mit den Eigenschaften einer *Ionischen Flüssigkeit* ausgestattet werden. Zur Quaternisierung eines Stickstoffatoms im Imidazol wurde auf ein Verfahren von Meunier et al. ^[109] zurückgegriffen. Es wurde *n*-Butanol mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid (Tf₂O) in CH₂Cl₂ umgesetzt und das gewonnene Butyltriflat (BuOTf) bei Raumtemperatur vier Tage zu den Raschig-Ringen gegeben. Danach wurde eine Lösung des Pd-Präkatalysators **5** in [BMIM]PF₆ zu den zuvor vorbereiteten Raschig-Ringen gegeben und in wenig Dichlormethan verdünnt. Nach 1-3 Tagen wurde das Dichlormethan im Vakuum entfernt und die Ringe 2 h im Hochvakuum getrocknet (Abbildung 3.2.9).

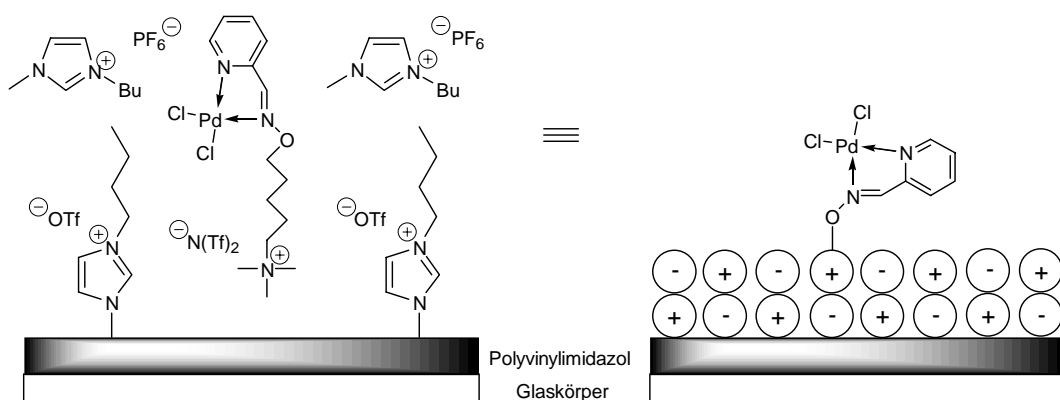


Abbildung 3.2.9: Festphasen-gebundene *task specific ionic liquid*.

Danach wurden diese TSIL-Raschig-Ringe **15** mit Toluol gewaschen und für die Reaktionen eingesetzt. Die Beladung mit Pd konnte durch Massezunahme von 7 - 9 μmol pro Ring bestimmt werden, so dass folgende Reaktionen mit 1.5 – 2.0 mol% Pd durchgeführt wurden (Tabelle 3.2.10).

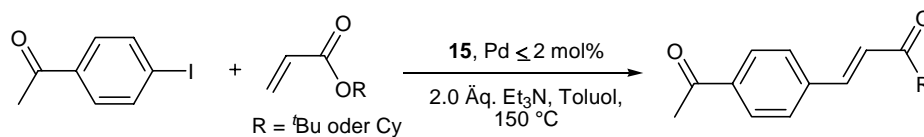
Tabelle 3.2.10

Eintrag	ArI	Alken	GC-Umsatz	Ausbeute
1			>99 %	79 %
2			>99 %	93 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Et_3N , Toluol, 150°C , 17 h; **15** mit $\text{Pd} \leq 2\text{mol}\%$.

Da der Überschuss von *tert*-Butylacrylat am Rotationsverdampfer leicht zu entfernen ist, wurde dieser Kupplungspartner für die meisten Versuche benutzt. Cyclohexylacrylat ist nicht minder reaktiv, jedoch nicht so leicht flüchtig wie *tert*-Butylacrylat, was die Produktisolierung erschwert hätte.

Die Wiederverwendbarkeit des immobilisierten Pd-Katalysators sollte über die Reaktion von Cyclohexyl- und *tert*-Butylacrylat mit *p*-Iodacetophenon überprüft werden. Dafür wurde ein mit 7.2 μmol Pd beladener Raschig-Ring verwendet. Die Aktivität bewahrt sich über mindestens 10 Durchläufe (Tabelle 3.2.11).

**Tabelle 3.2.11**

Durchlauf	GC-Umsatz	Ausbeute
1	>99 %	79 %
2	>99 %	93 %
3	>99 %	88 %
4	>99 %	89 %
5	>99 %	99 %
6	>99 %	93 %
7	>99 %	99 %
8	>99 %	98 %
9	>99 %	99 %
10	>99 %	96 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.2 Äq. Vinyl, 2.0 Äq. Et₃N, Toluol, 150°C, 17 h.
15 mit Pd ≤ 2mol%.

Es wurde für diesen Raschig-Ring im ersten Durchlauf auch gleichzeitig eine einfache kinetische Messung durchgeführt. Bei der Mizoroki-Heck-Reaktion in Toluol ist es möglich, direkt Proben per GC zu vermessen. Es wurde festgestellt, dass der Umsatz nach einer Stunde 88 % betrug. Dies entspricht einer TOF (TOF = TON / Zeit) von 63 h⁻¹. Tabelle 3.2.12 gibt die Messreihe wieder.

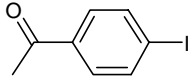
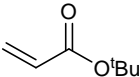
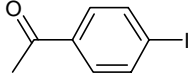
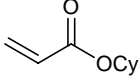
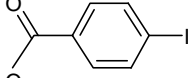
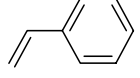
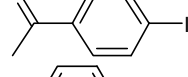
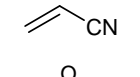
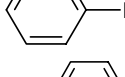
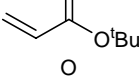
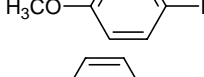
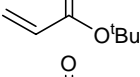
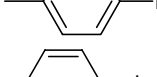
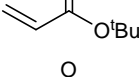
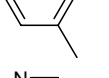
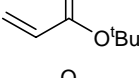
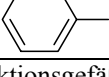
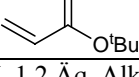
Tabelle 3.2.12

Eintrag	ArI	Alken	Zeit	GC-Umsatz	TOF
1			1 h	88 %	63 h ⁻¹
2			2 h	96 %	34 h ⁻¹
3			3 h	>99 %	24 h ⁻¹

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Et₃N, Toluol, 150°C.
15 mit Pd ≤ 2mol%.

Um die Vielseitigkeit der Raschig-Ringe zu evaluieren, wurden verschiedene Substrate eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2.13 zusammengefasst.

Tabelle 3.2.13

Eintrag	ArI	Alken	Zeit	GC-Umsatz (Ausbeute)
1			3 h	>99 (76) %
2			5 h	>99 (98) %
3			7 h	92 (78) % (E/Z > 20:1)
4			17 h	>99 (90) % (E/Z = 4:1)
5			17 h	68 (68) %
6			24 h	87 (44) %
7			23 h	73 (49) %
8			23 h	63 (41) %
9			23 h	>99 (85) %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Et₃N, Toluol, 150 °C.

15 mit Pd ≤ 2mol%.

Die beladenen Raschig-Ringe sind zu Beginn leicht orangefarben und sind mit 7 bis 9 µmol Palladium beladen. Gleich nach Beginn der Reaktion verfärben sich die Ringe schwarz und sind nach Beendigung der Reaktion und nach dem Trocknen grau. Es tritt Masseverlust auf, und es ist denkbar, dass das Palladium in Form von Palladium-Clustern auf dem Polymer zurückbleibt, während die *Ionische Flüssigkeit* und der Oxim-Ligand langsam in die Lösung ausgewaschen werden. Die NMR-Spektren der Rohprodukte bestätigen diese Vermutung allerdings nicht, denn im Spektrum ist nur das reine Produkt zu sehen. Auch eine gaschromatografische Analyse liefert das gleiche Ergebnis. Außerdem kann mit STEM-Aufnahmen (Raster-Transmissions-Elektronenmikroskopie) durch die Anwesenheit von Palladium, Phosphor und Fluor belegt werden, dass auch noch nach dem 4. Durchlauf sowohl *Ionische Flüssigkeit* als auch aktives Palladium vorhanden sind (Abbildung 3.2.10).

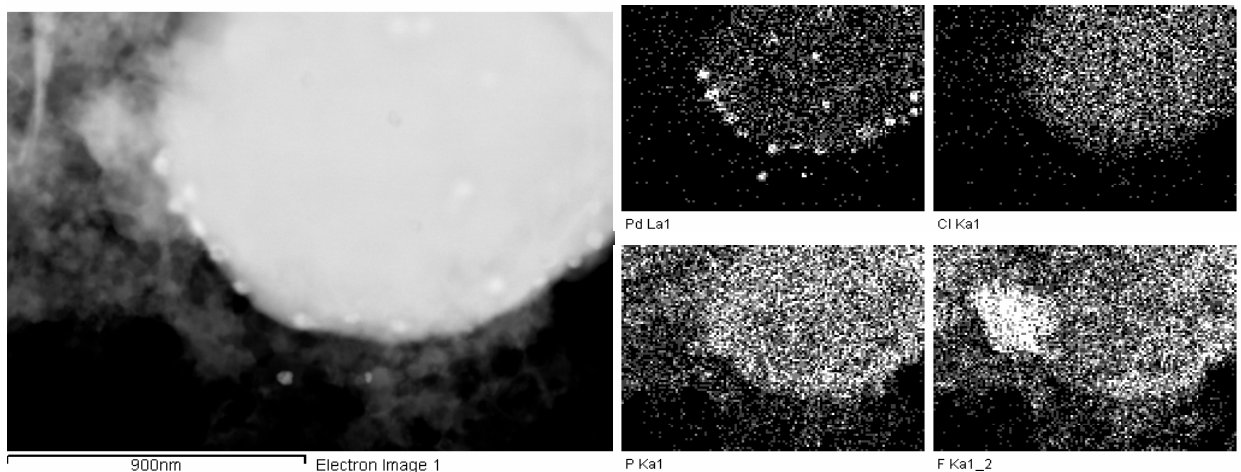


Abbildung 3.2.10: STEM-Aufnahme von einem TSIL-Raschig-Ring (Polymeroberfläche):
Verteilung der Elemente Pd, C, P, F.

Die STEM-Aufnahmen zeigen, dass die *Ionische Flüssigkeit* auch nach mehreren Durchläufen auf den Ringen zumindest teilweise verweilt und dass sich Palladium-Nanocluster von 50-100 nm Durchmesser bilden. Dabei scheint es sich teilweise um Pd(0)- als auch Pd(II)-Partikel zu handeln. In der linken STEM-Aufnahme der folgenden beiden Abbildungen (7 und 8) ist Pd(0) als dunkler Fleck (jeweils oben rechts im Bild) zu erkennen, Pd(II) als helle Flecken (jeweils unten links im Bild). Zum Vergleich dient jeweils die rechte Aufnahme, die generell Palladium als weißen Fleck markiert (Abbildung 3.2.11 und Abbildung 3.2.12).

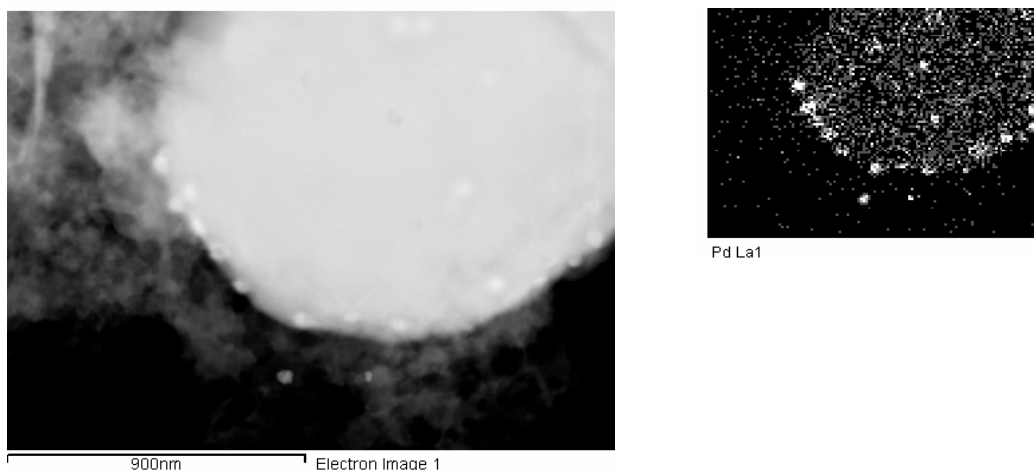


Abbildung 3.2.11: STEM-Aufnahme von einem TSIL-Raschig-Ring (Polymeroberfläche):
Pd-Verteilung.

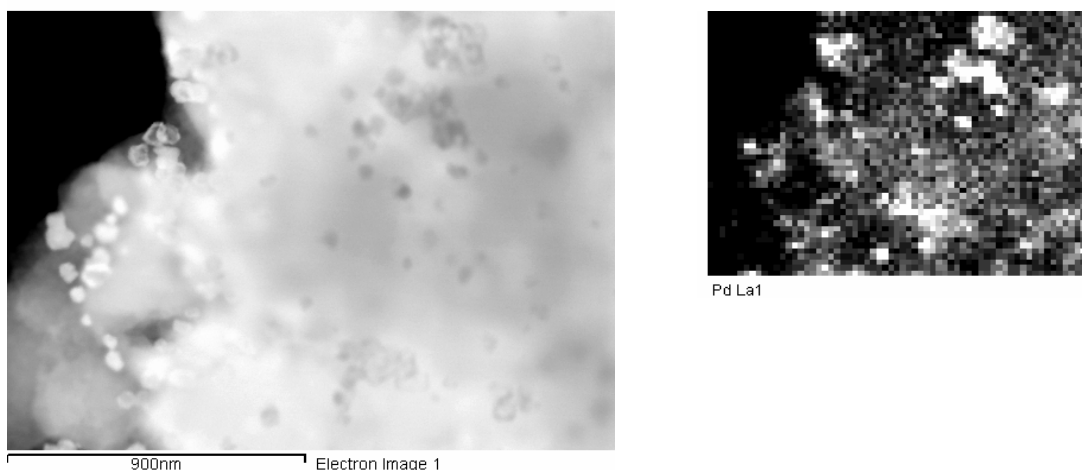


Abbildung 3.2.12: STEM-Aufnahme von einem TSIL-Raschig-Ring (Polymeroberfläche): Größenverteilung der Pd-Nanocluster.

3.2.5 Vergleich von TSIL auf Kieselgel und Raschig-Ringen

Im Vergleich zu den Versuchen mit der TSIL auf Kieselgel **14** wurden mit der TSIL auf Raschig-Ringen **15** bessere Ergebnisse erzielt. Auch die Isolierung der Produkte gelang mit geringerem Aufwand. Die feste Phase wurde mehrfach gespült und die Lösung zum Extrahieren des Produktes weiterverwendet. Wurde dagegen Kieselgel als feste Phase benutzt, musste die Reaktionsmischung sorgfältig filtriert werden, da die Partikel sehr fein verteilt waren. ^[131]

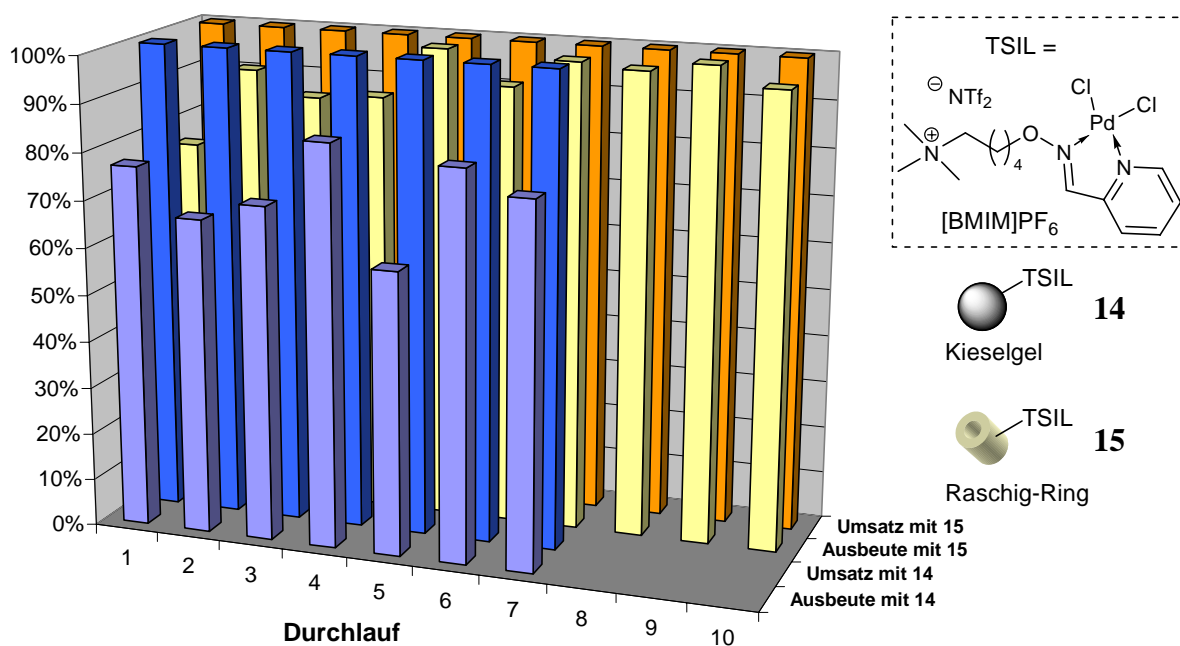


Diagramm 3.2.1: Vergleich von Umsätzen und Ausbeuten mit **14** und **15**.

Die kompakten Raschig-Ringe bieten den Vorteil, dass sie als *ein* Körper aus der Reaktionsmischung entfernt werden können, das Kieselgel wiederum als fein verteiltes Pulver vorliegt und sich nur langsam absetzt. Darin liegt auch ihr Anwendungspotenzial in Reaktoren.

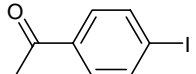
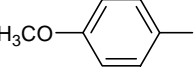
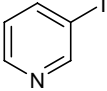
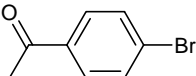
Für Katalysatoren ist ihre Wiederverwendbarkeit von starkem Interesse. Das *leaching*, das Ausbluten von Palladium in die Lösung, ist für zwei Erkenntnisse wichtig. Zum einen stellt sich die Frage, wie stark dadurch die Lösung durch das Metall kontaminiert wird und zum anderen, wie viel weniger Palladium für die nächste Reaktion zur Verfügung steht. Ist das *leaching* zu hoch, wird der Katalysator sehr schnell von der festen Phase gewaschen und die Lebensdauer ist daher sehr kurz.

In diesem Zusammenhang wurden ICP-MS Messungen vorgenommen, um die Konzentration von Palladium in der Lösung zu bestimmen. Dazu wurden Reaktionen wie üblich durchgeführt und anschließend das Rohprodukt mit Königswasser aufgeschlossen. Mit der ICP-MS Messung konnte dann von der jeweiligen Probe der Palladium-Gehalt bestimmt werden, der von der immobilisierten Phase in die Lösung abgegeben wurde. Für die Kieselgel-TSIL **14** ergab dies einen Wert von 158.41 ppm (4.4 %) und für den TSIL-Raschig-Ring **15** einen Wert von 241.07 ppm (6.2 %). Diese Werte sind für *leaching* vergleichsweise hoch, was darauf hindeutet, dass immer ein geringer Anteil des Palladiums aus der TSIL von der jeweils festen Phase unter den Reaktionsbedingungen abgelöst wurde. Als akzeptabel wird das *leaching* mit Werten deutlich unter 1 % betrachtet.

Zum Abschluss dieser Untersuchungen wurde die Aktivität der funktionalisierten Raschig-Ringe **15** in Suzuki-Miyaura-Reaktionen getestet. Dazu wurden verschiedene Arylhalogenide mit Phenylboronsäure gekuppelt. Bei 120 °C konnten Iodide erfolgreich in akzeptablen Ausbeuten umgesetzt werden (Tabelle 3.2.14).

$$\text{ArX} + \text{C}_6\text{H}_5\text{B(OH)}_2 \xrightarrow[\text{K}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}, 120\text{ °C}]{\text{15, Pd} \leq 2\text{ mol\%}} \text{Ar-C}_6\text{H}_5$$

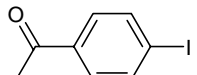
Tabelle 3.2.14

ArX	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
	7 h	>99 %	84 %
	17 h	>99 %	86 %
	17 h	87 %	70 %
	22 h	56 %	41 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.1 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K₃PO₄, H₂O, 120 °C. **15** mit Pd ≤ 2mol%.

Bei wiederholter Benutzung eines TSIL-Ringes sinkt die Aktivität schnell (Tabelle 3.2.15).

Tabelle 3.2.15

Durchlauf	ArI	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
1		7 h	>99 %	84 %
2	..	19 h	77 %	67 %
3	..	18 h	93 %	76 %
4	..	18 h	>99 %	99 %
5	..	23 h	86 %	72 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.1 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K₃PO₄, H₂O, 120 °C. **15** mit Pd ≤ 2mol%.

Die Raschig-Ringe **15** sind ebenfalls gute Katalysatoren für Suzuki-Miyaura-Kupplungen mit Aryliodiden, jedoch sinkt die Wiederverwendbarkeit schnell.

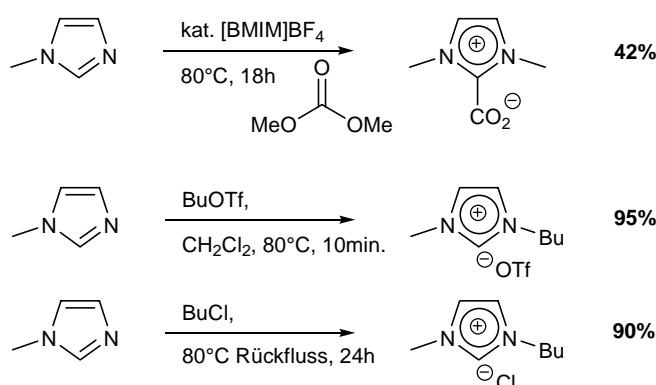
3.3 Polyvinylimidazol als Carben-Phase

Die Experimente mit der *Ionischen Flüssigkeit* zeigten, dass die entwickelten Katalysatoren in Mizoroki-Heck-Reaktionen weder unter 150 °C einzusetzen sind, noch für Arylbromide oder -chloride geeignet sind. Dagegen lassen die hohen Temperaturen von 150 °C und der Einsatz von Et₃N vermuten, dass es *in situ* zur Bildung von Carbenen aus der *Ionischen Flüssigkeit* [BMIM]PF₆ kommen kann.^[130] So wurde beschlossen, die Carbenbildung bewusst für die Immobilisierung zu nutzen (Schema 3.3.1). Gezielt soll die Imidazoliumphase in ein NHC-Carben umgewandelt werden, um darüber dann das Palladium koordinativ zu binden.

Im Folgenden werden drei verschiedene Synthesemethoden vorgestellt, die polymere Imidazoliumphase so zu modifizieren, dass sie als guter Palladiumligand funktionieren kann. Dabei wurden Dimethylcarbonat, Butyltriflat und Butylchlorid als Alkylierungsreagenzien benutzt. Das Palladium wurde über Palladium(II)acetat eingeführt und die Aktivität des Katalysators in Testreaktionen geprüft.

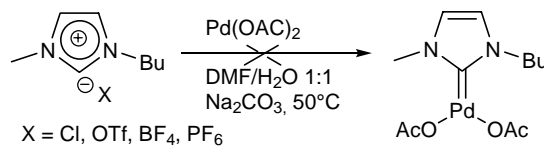
3.3.1 Modellsysteme für die Alkylierung

Für die Funktionalisierung der polymeren Phasen wurden drei Alkylierungsreagenzien in Modellsystemen getestet. Dabei wurde 1-Methylimidazolium erfolgreich umgesetzt. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Funktionalisierung am Polymer ebenso erfolgreich verlaufen könnte. Die erhaltenen *Ionischen Flüssigkeiten* aus Butyltriflat (BuOTf) und Butylchlorid (BuCl) konnten leicht isoliert und charakterisiert werden.



Schema 3.3.1: Umsetzung von 1-Methylimidazol mit Alkylierungsreagenzien.

Die anschließende Umsetzung mit Palladium(II)acetat schlug jedoch in allen Fällen mehrfach fehl. Es wurde üblicherweise in ausgeheizten Apparaturen unter Schutzgas und mit absolutierten Lösungsmitteln gearbeitet. Dennoch wurde stets schwarzes Pd(0) gebildet, was ein Scheitern der Reaktion anzeigt. Unter gleichen Bedingungen wurden ebenfalls gekaufte *Ionische Flüssigkeiten* wie [BMIM]BF₄ und [BMIM]PF₆ benutzt und auch in ihnen fand nach kurzer Zeit die Bildung von elementarem Palladium statt (Schema 3.3.2). Dies steht im deutlichen Widerspruch zu der angegebenen Literatur. ^[111-112]

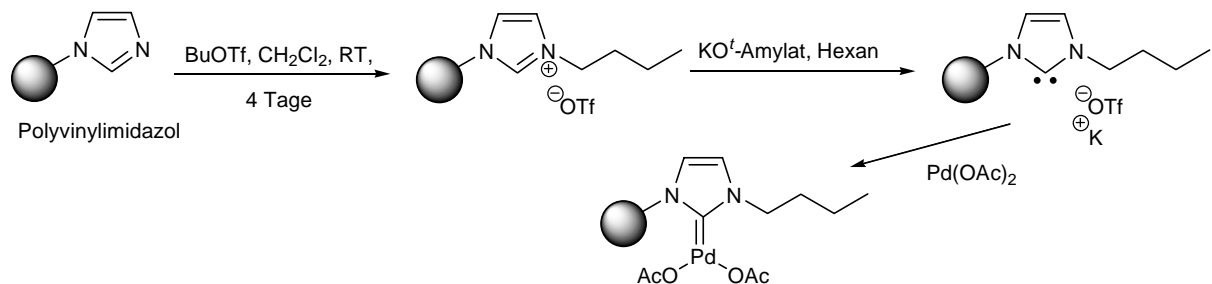


Schema 3.3.2: Umsetzung der *Ionischen Flüssigkeiten* mit Palladium(II)acetat.

Die Immobilisierung von Palladium am Polymer wiederum gelang in den meisten Fällen. Nur in einigen wenigen Experimenten wurde Pd(0) erzeugt, weshalb die Versuche wiederholt werden mussten. In den erfolgreichen Experimenten jedoch wurden die funktionalisierten Ringe leicht beigefärbt. Dies legt den Schluss nahe, dass der gewünschte Palladiumkomplex an der festen Phase, im Gegensatz zu der flüssigen Phase, gebildet wurde und stabiler erscheint. Die Farbe der festen Phase (Raschig-Ring oder Pulver) zeigte eindeutig, dass kein elementares Palladium gebildet wurde. Die Lösung hingegen hatte sich entfärbt.

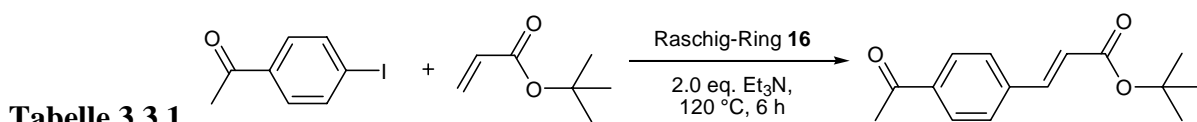
3.3.2 (NHC)-Carbene: Vorversuche an Raschig-Ringen

In Vorversuchen sollte untersucht werden, ob die polymere Phase mit ihren Imidazolgruppen direkt zu „carbenisieren“ ist und als Katalysator eingesetzt werden kann. Dazu wurde das Polyvinylimidazol auf den Raschig-Ringen mit frisch hergestelltem Butyltriflat quaternisiert und anschließend mit einer Base deprotoniert. Anschließend erfolgte die Zugabe der Palladiumquelle, in diesem Fall Palladiumacetat.



Schema 3.3.3: Carbenherstellung mit BuOTf und Base.

Diese Raschig-Ringe **16** sind nach dieser Behandlung beige und wurden in Testreaktionen erprobt. Im ersten Durchlauf war nach 3 h bei 120 °C in der Mizoroki-Heck-Reaktion ein quantitativer Umsatz zu beobachten. Auch konnte dieser Raschig-Ring für mindestens drei Durchläufe benutzt werden. Ein vierter Durchlauf mit *p*-Bromacetophenon ergab keinen nennenswerten Umsatz nach 17 h (Tabelle 3.3.1).



Durchlauf	GC-Umsatz
1	>99 %
2	>99 %
3	>99 %
4	<5 % ^[a]

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Et₃N, Toluol, 120°C, 6 h.

[a] mit *p*-Bromacetophenon, 17 h.

Eine Verbesserung der Reaktivität von Bromiden durch die Wahl des Lösungsmittels wurde weder mit Dioxan noch mit DMF erreicht. Auch der Einsatz einer anderen Base, NaO^tBu, führte zu keiner Verbesserung. Dennoch sollte für diese Raschig-Ringe die Breite der Anwendbarkeit mit wenigen Substraten evaluiert werden. Mit den ausgewählten Arylhalogeniden konnten erfolgreich Mizoroki-Heck-Kupplungen durchgeführt werden (Tabelle 3.3.2).

Tabelle 3.3.2

Eintrag	ArX	Alken	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1			>99 %	99 %
2			>99 %	96 %
3			63 %	56 %
4			75 %	62 %
5			80 %	77 %
6			90 %	83 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArI, 1.2 Äq. Alken, 2.0 Äq. Et₃N, Toluol, 120°C, 17 h.

Raschig-Ringe **16** mit ca. 1 mol % Pd.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die Modifikation von festen Phasen, in diesem Fall Polymerpulver und Polymer auf Raschig-Ringen, nur durch einige wenige analytische Methoden zu überprüfen ist. Während in der Lösung die Modifikationen leicht durch Gaschromatografie und NMR-Methoden zu identifizieren sind bleiben diese für Feststoffe meist verwehrt. In der NMR-Spektroskopie gibt es einige eingeschränkte Möglichkeiten, in dem Polymere in einem geeigneten deuterierten Lösungsmittel gequellt werden, um sie dann vermessen zu können. Die Quellfähigkeit des benutzten Polyvinylimidazols reichte leider nicht für die notwendigen Messungen aus.

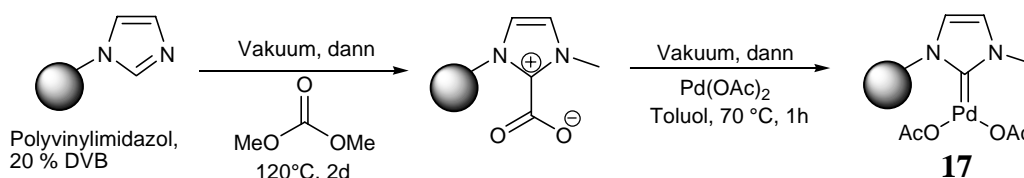
Stattdessen können Elementaranalyse und Rasterelektronenmikroskopie benutzt werden. Mit Hilfe der Elementaranalyse können die Inkremente an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff des untersuchten Polymers bestimmt werden und damit auch die Veränderungen nach Modifikationen. Ein Indiz für die erfolgreiche Umsetzung von PVIm mit Butylchlorid wäre die Verringerung des Stickstoffanteils relativ zum Kohlenstoff- und Wasserstoffanteils durch Kettenverlängerung. Dies wurde in der Tat beobachtet. Mit der Rasterelektronenmikroskopie ist es mit der STEM-Methode sowohl möglich eine Größenordnung z.B. von Palladiumpartikeln vorzunehmen, als auch eine Elementanalyse eines Bereiches durchzuführen. Damit kann das Vorhandensein von bestimmten Elementen verifiziert werden, wie es im Kapitel 3.2.4 bereits beschrieben wurde.

Außer den genannten Analysemethoden bleiben einem noch die optischen Hinweise aus dem Reaktionsverlauf. Bei Zugabe einer gefärbten Lösung von Palladiumacetat kann bei Entfärben von einer erfolgreichen Immobilisierung ausgegangen werden. Ob dies eine chemische Bindung einschließt oder lediglich Adsorption stattfindet, kann anhand dieser Beobachtung nicht bestimmt werden. Auch die Verfärbung der festen Phase kann ein Indiz sein. Wenn schwarzes, elementares Palladium gebildet wird so ist dies leicht zu bemerken. Im anderen Fall würde eine Gelbfärbung für die geplante Immobilisierung von Palladium sprechen.

Durch die bereits in Kapitel 3.2.5 erwähnte ICP-MS-Messung kann schlussendlich bestimmt werden, wie hoch die Beladung von Palladium auf dem Polymer ist, jedoch nicht in welcher Form es vorliegt.

3.3.3 (NHC)-Carbene über Dimethylcarbonat

Für die weitere Optimierung dieses Konzepts wurde parallel auf die Methode von Lissel et al. zurückgegriffen, die auch in anderen Arbeiten erfolgreich zur Carben-Bildung von Imidazol-Derivaten und Komplexierung mit Übergangsmetallen genutzt wurde (Schema 3.3.4).^[106-108]



Schema 3.3.4: Pd-Carben-Komplex von Polyvinylimidazol mit Dimethylcarbonat.

Die Raschig-Ringe **17** waren in Suzuki-Miyaura-Reaktionen sowohl vor als auch nach der Reaktion hellbraun und die Gewichtszunahme war einheitlich. Daher konnte von einer erfolgreichen Immobilisierung ausgegangen werden, auch wenn die Natur der Pd-Spezies nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Die Mizoroki-Heck-Reaktion von *p*-Iodacetophenon mit *tert*-Butylacrylat führte nach 8 h zu quantitativen Umsatz (Diagramm 3.3.1) während beim Einsatz von *p*-Bromacetophenon nur ein Umsatz von 13% möglich war.

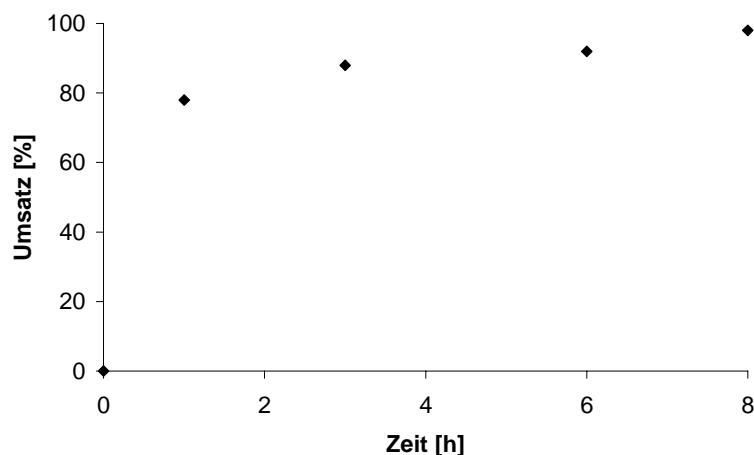


Diagramm 3.3.1: Kinetik zur Mizoroki-Heck-Reaktion mit Raschig-Ring **17**. (1.0 Äq. *p*-Iodacetophenon, 1.2 Äq. *tert*-Butylacrylat, 2.0 Äq. Et₃N, Toluol, 120°C, **17** mit Pd ≤ 1 mol%).

Im Rahmen dieser Arbeit sollte allerdings versucht werden, nicht nur Iodide zu kuppeln sondern auch Bromide oder Chloride. Da dies mit der Mizoroki-Heck-Reaktion bislang nicht möglich war, wurde auf die Suzuki-Miyaura-Reaktion zurückgegriffen. Hierfür konnten mit den Raschig-Ringen **17** die bislang besten Ergebnisse erzielt werden, so bei der Umsetzung mit *p*-Bromacetophenon, die nach 6 h zu quantitativen Umsätzen führte (Diagramm 3.3.2). Mit *p*-Chloracetophenon wurde jedoch kein Umsatz beobachtet (Tabelle 3.3.2).

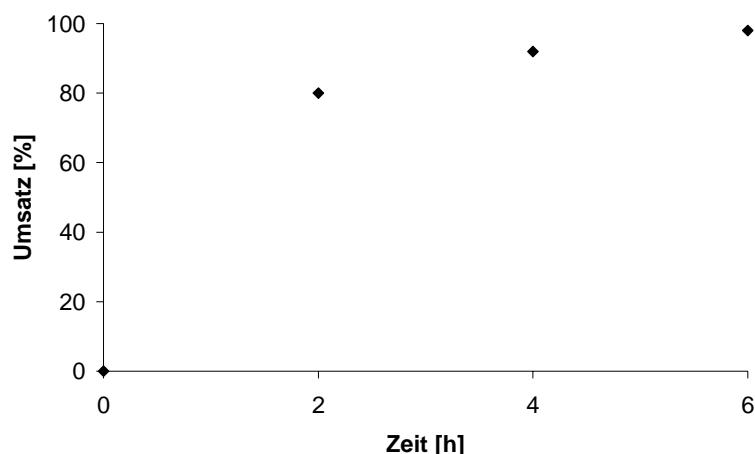


Diagramm 3.3.2: Kinetik zur Suzuki-Miyaura-Reaktion mit Raschig-Ring **17**. (1.0 Äq. *p*-Bromacetophenon, 1.1 Äq. Phenylboronsäure, 2.0 Äq. K_3PO_4 , H_2O , $120^\circ C$, **17** mit $Pd \leq 1$ mol%).

Tabelle 3.3.2

Eintrag	ArX	Boronsäure	GC-Umsatz
1			>99 %
2			>99 %
3			0 % ^[a]

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArX, 1.1 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K_3PO_4 , H_2O , $120^\circ C$, 17 h; **17** mit $Pd \leq 1$ mol%. [a] Startmaterial vollständig reisoliert.

Versuche, die Reaktion durch den Einsatz anderer Basen zu verbessern, führten zu keinem Erfolg. Im Vergleich zu K_2CO_3 , CS_2CO_3 , KOH und Et_3N hat sich K_3PO_4 weiterhin als die beste Base bewährt. ^[58, 132-134]

Um die Wiederverwendbarkeit der funktionalisierten Raschig-Ringe **17** zu testen, wurden mit einem Ring mehrfach Reaktionen durchgeführt. Dabei sind mindestens zehn Durchläufe möglich, wobei der Ring nach jeder Reaktion mit Ethylacetat und Wasser zur Reinigung und zur Gewinnung der Reaktionsprodukte gewaschen wurde (Diagramm 3.3.3).

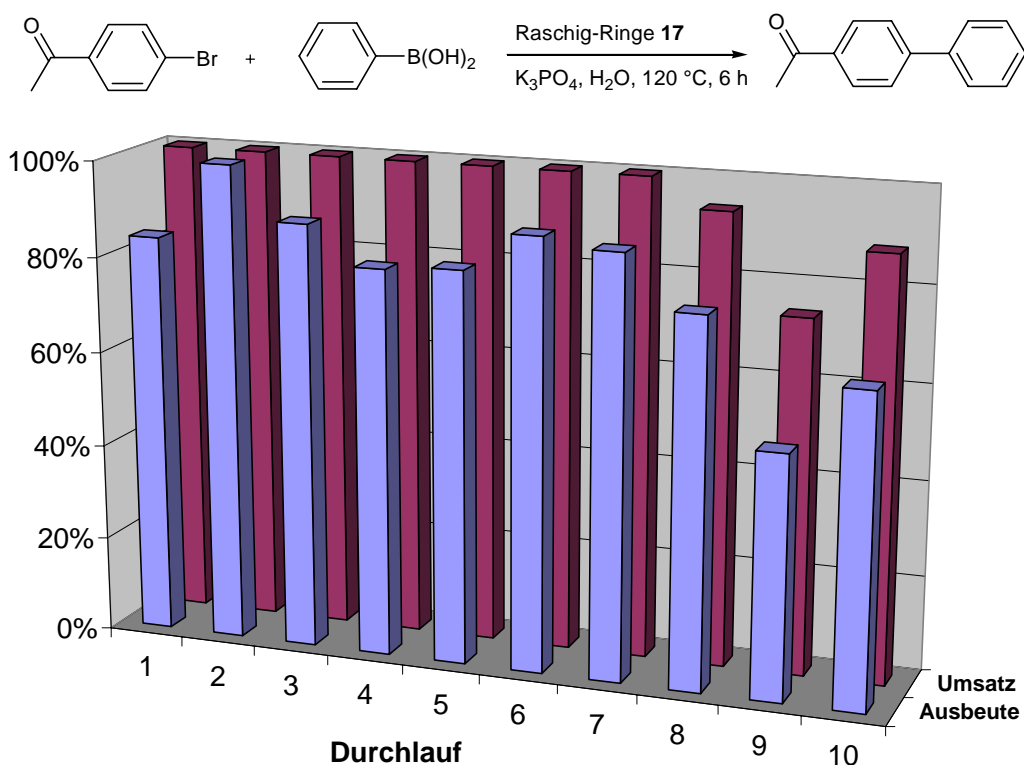
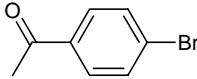
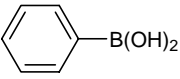
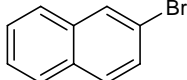
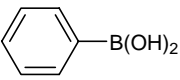
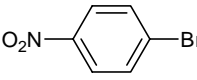
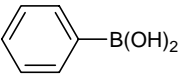
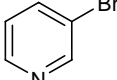
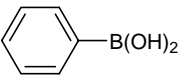
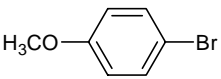
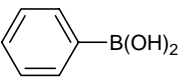
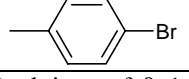
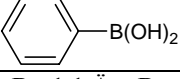


Diagramm 3.3.3: Mehrfachdurchläufe mit einem funktionalisierten Raschig-Ring **17**.

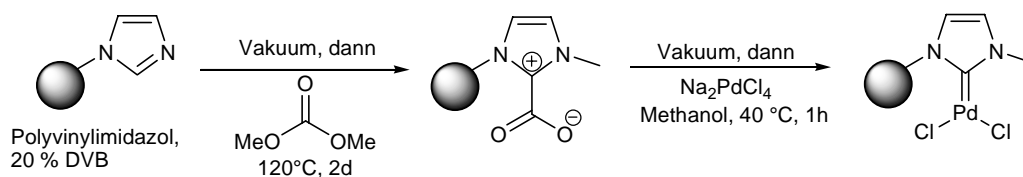
Anschließend wurden weitere Substrate eingesetzt, um die Breite der Anwendbarkeit zu überprüfen. Der Vergleich mit anderen Bromiden ist überraschend. Die Umsätze von 1-3 in Tabelle 3.3.3 sollten gewohnheitsgemäß ähnlich sein. Während der Untersuchungen in der Diplomarbeit erwiesen sich 2-Bromnaphthalin und *p*-Bromnitrobenzol als sehr gute Kupplungspartner. Aus bisher unbekanntem Gründen ist dies im vorliegenden Fall allerdings nicht so.

Tabelle 3.3.3

Eintrag	ArBr	Boronsäure	Zeit	GC-Umsatz (Ausbeute)
1			6 h	>99 (91) %
2			18 h	69 (24) %
3			18 h	25 (0) % ^[a]
4			18 h	- (0) % ^[b]
5			18 h	- (0) % ^[b]
6			18 h	- (0) % ^[b]

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArBr, 1.1 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K₃PO₄, H₂O, 120 °C; **17** mit Pd ≤ 1 mol% [a] nicht isoliert. [b] weder Edukt noch Produkt detektiert.

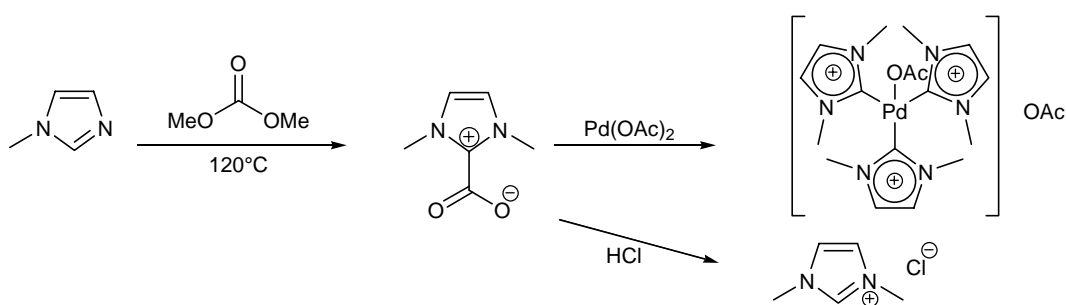
Als Palladiumquelle wurde bislang nur Palladiumacetat benutzt, es wurden jedoch auch Versuche mit Natriumtetrachloropalladat durchgeführt. Ein auf diese Weise funktionalisierter Raschig-Ring wurde sowohl in der Suzuki-Miyaura- als auch in der Mizoroki-Heck-Reaktion getestet. Nach 20 h ergab dies bei der Kupplung von *p*-Bromacetophenon mit Phenylboronsäure unter den oben beschriebenen Bedingungen einen quantitativen Umsatz und eine isolierte Ausbeute von 90%. Die Mizoroki-Heck-Reaktion von *p*-Bromacetophenon mit *tert*-Butylacrylat unter den in Diagramm 3.3.3 beschriebenen Bedingungen ergab nach 5 h keinerlei Umsatz und wurde deshalb abgebrochen.



Schema 3.3.5: Pd-Carben-Komplex von Polyvinylimidazol mit Na₂PdCl₄.

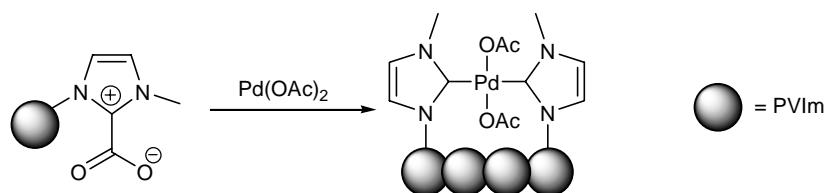
Der Einsatz von Na₂PdCl₄ führte zu keiner Verbesserung und wurde daher nicht weiter verfolgt.

Um zu verifizieren, ob die angestrebte Carben-Bildung erreicht wurde, wurde ein Modellsystem aufgebaut. Dabei wurde 1-Methylimidazol mit Dimethylcarbonat bei 120 °C umgesetzt. Nach 48 h wurde ein beigefarbenes Pulver erhalten. Durch Zugabe von Salzsäure entstand zum einen Kohlendioxid und zum anderen die *Ionische Flüssigkeit* *N,N*-Dimethylimidazoliumchlorid [MMIM]Cl. Diese ist bei Raumtemperatur noch fest und wird bei 100-120 °C flüssig.^[135] Die Zugabe von Pd(OAc)₂ in Acetonitril ergab zunächst eine hellgelbe Lösung über einem hellbraunen Feststoff. Laut Crabtree et al.^[108] sollte sich aus dem Filtrat ein *tris*-NHC-Komplex isolieren lassen, was allerdings nicht reproduziert werden konnte (Schema 3.3.6).



Schema 3.3.6: Einsatzmöglichkeiten für Dimethylimidazoliumcarboxylat: Carben-Komplex (hier Trimer mit Palladiumacetat) und *Ionische Flüssigkeit*.^[108]

Da die Kupplungsversuche mit *p*-Chloracetophenon fehlschlagen, war zu überlegen, warum dies, im Vergleich zu den Ergebnissen von Glorius et al., der Fall war. Dieser beschrieb Suzuki-Miyaura-Kupplungen mit gehinderten, deaktivierten Arylchloriden bei Raumtemperatur in THF. Erwartet wurden Pd-Komplexe mit einem Carben-Liganden und zwei Acetatgruppen. Wie allerdings auch von Glorius beschrieben, kann es passieren, dass bei Überschuss des Carbens das Palladium dimer gebunden wird und damit stark an Aktivität einbüßt (Schema 3.3.7).^[136-137]



Schema 3.3.7: Dimerer Pd-Carben-Komplex von Polyvinylimidazol (PVIIm).

Das wäre eine gute Erklärung für die nicht vorhandene Aktivität gegenüber den Chloriden als auch für die dunkle Farbe der benutzten Raschig-Ringe **17**. Elementares Palladium ist schwarz und die Verfärbung wurde auch bei Mizoroki-Heck-Reaktionen mit funktionalisierten Raschig-Ringen beobachtet. Im vorliegenden Falle besteht der Unterschied darin, dass die Suzuki-Miyaura-Reaktion nun quantitativ verläuft und zwar unter Beibehaltung der Farbe der Ringe (keine Schwarzfärbung).

Als Ursache für die doppelte Komplexierung könnte die hohe Konzentration von Imidazoliumgruppen am Polymer herangezogen werden. Es müsste demnach also eine Verringerung der Konzentration durch den Einbau von unfunktionalisierten Monomeren (*spacer*) vorgenommen werden. In diesem Fall wurde Styrol gewählt. Es wurden nachfolgend verschiedene Polymere synthetisiert, die mit unterschiedlichen Anteilen von 1-Vinylimidazol, Styrol und Divinylbenzol (als Quervernetzer) versehen sind. Von diesen Polymeren wurden Elementaranalysen angefertigt, um den Stickstoffgehalt genau zu bestimmen, und dadurch Einbau von Imidazolgruppen zu quantifizieren (Tabelle 3.3.4).

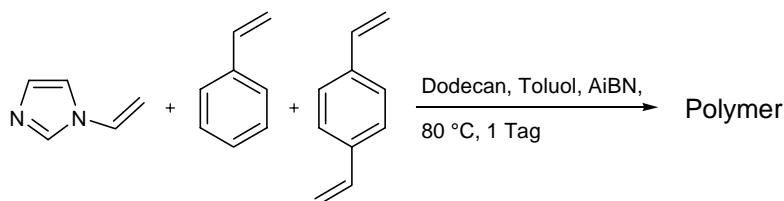


Tabelle 3.3.4 Synthese von Polymeren mit unterschiedlichem Imidazol-Gehalt

Eintrag	1-Vinylimidazol ^[a]	Styrol ^[a]	CHN berechnet [%]	CHN-Analyse [%]
			Stickstoff/Kohlenstoff/Wasserstoff	Stickstoff/Kohlenstoff/Wasserstoff
1 ^[b]	1	0	28.187/ 60.425/ 6.085	21.289/ 56.243/ 7.403
2	1	0	28.187/ 60.425/ 6.085	18.959/ 65.275/ 6.570
3	1	1	13.380/ 74.579/ 6.740	8.463/ 79.937/ 7.737
4	1	2	4.386/ 78.984/ 6.944	3.446/ 85.414/ 7.665
5	0	1	0.000/ 87.370/ 7.332	0.504/ 88.356/ 8.001

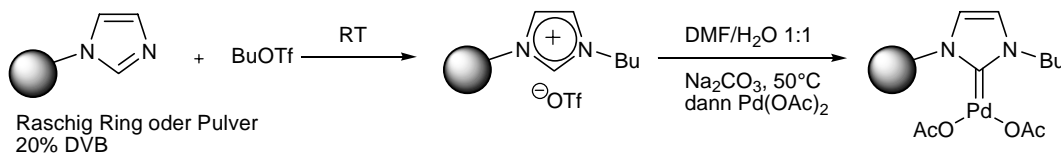
[a] Stöchiometrie; [b] Polyvinylimidazol (5.3% DVB) der TU Clausthal.

In Tabelle 3.3.4 ist unter Eintrag 1 das Polymer eingetragen, welches vom Kooperationspartner Prof. Ulrich Kunz der Technischen Universität Clausthal bereitgestellt wurde. Gegenübergestellt werden berechnete und gemessene CHN-Elementare. Einträge 2 bis 5 enthalten die in Hannover präparierten Polymere in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Auffällig ist, dass schon bei Polyvinylimidazol (ohne Zusatz von Styrol) Unterschiede zwischen dem hier hergestellten Polymer und dem der TU Clausthal,

auftreten, obwohl das Mischungsverhältnis aus Clausthal unverändert übernommen wurde. Darüber hinaus sind die gemessenen Werte für den Stickstoffanteil stets geringer als der berechnete Anteil. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die Polymerisation nicht vollständig verlaufen ist und nicht alle Vinylimidazolgruppen eingebaut wurden. Als Ursache dafür kommen weder die Qualität der Substrate in Frage, da diese frisch destilliert wurden, noch die Reaktionsführung, da sie sehr einfach und anspruchslos ist. In Frage könnten kinetische Gründe kommen, wenn Styrol- oder Divinylbenzol-Monomere schneller reagieren als Vinylimidazol. Auch ist es möglich, dass es durch die Abwesenheit eines Schüttlers oder Rührers zur Klumpenbildung kommt und die Polymerisation inhomogen verläuft. Für die geplanten Untersuchungen sollte dieser Befund jedoch nicht hinderlich sein, da in jedem Fall der Abstand zwischen den Imidazolgruppen vergrößert wurde. Leider zeigten vereinzelte Versuche mit verringerter Imidazolium-Dichte keine Verbesserungen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass hier die Beladungsdichte keinen nennenswerten Einfluss auf die Immobilisation ausübt.

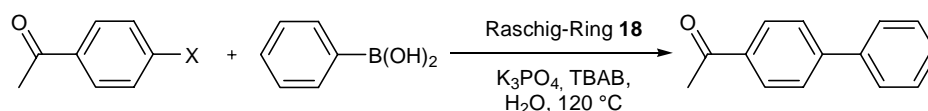
3.3.4 (NHC)-Carbene an Polyvinylimidazol mit Butyltriflat

Parallel zu den Experimenten mit Dimethylcarbonat verliefen auch die im Folgenden beschriebenen Versuche. Wie bei der Immobilisierung der *task specific ionic liquid*, die im vorangegangenen Kapitel diskutiert und in den Vorversuchen beschrieben wurden, wurde auch für diese Experimente Butyltriflat bei Raumtemperatur mit der Imidazolphase umgesetzt. ^[109] Es wurden Polymerpulver und Raschig-Ringe verwendet. Die Gewichtszunahme weist darauf hin, dass die Alkylierung in beiden Fällen erfolgreich war. Nach der Beladung mit Palladium kam es bei der Suzuki-Miyaura-Testreaktion zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung (Tabelle 3.3.5). ^[111-112]



Schema 3.3.7: Pd-Carben-Komplex von Polyvinylimidazol mit Butyltriflat.

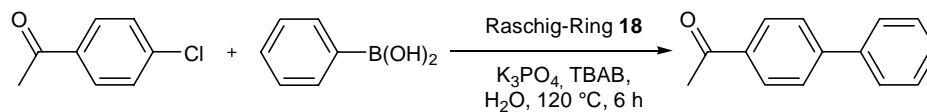
Zur Stabilisierung der Pd-Partikel wurde zum ersten Mal der Phasentransferkatalysator Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) eingesetzt. [77,120,138-141] Raschig-Ringe zeigten mit *p*-Chloracetophenon gute Umsätze, mit Polymer-Pulver war der Umsatz jedoch deutlich geringer. Bemerkenswerterweise sind die funktionalisierten Raschig-Ringe **18** hier aktiver als das Polymerpulver (Tabelle 3.3.5). Mizoroki-Heck Reaktionen zeigten in beiden Fällen keine oder nur geringe Umsätze.

**Tabelle 3.3.5**

Eintrag	Katalysator	X	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
1	PVIm Pulver 20% DVB	Cl	6 h	38 %	-
2	"	Cl	18 h	46 %	-
3	"	Br	6 h	>99 %	99 %
4	PVIm Ringe 20% DVB	Cl	6 h	>99 %	70 %
5	"	Br	6 h	>99 %	92 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArX, 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K_3PO_4 , 0.2 Äq. TBAB, H_2O , $120^\circ C$; **18** mit $Pd \leq 1 \text{ mol}\%$.

Diese Ergebnisse zeigten zum ersten Mal im Rahmen dieses Projektes eine reproduzierbare Reaktion mit einem Arylchlorid. Um die Stabilität des Katalysators festzustellen, wurden mehrere Durchläufe durchgeführt (Tabelle 3.3.6). Anhand der isolierten Ausbeute ist jedoch zu sehen, dass die Aktivität schon nach dem ersten Durchlauf deutlich sinkt. Damit wurden die Versuche mit dieser Immobilisationsmethode abgeschlossen.

**Tabelle 3.3.6**

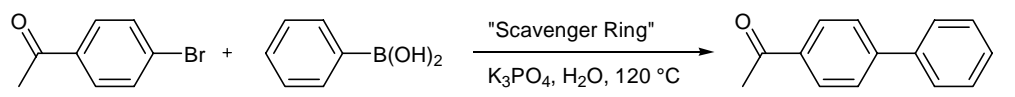
Durchlauf	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1	>99 %	70 %
2	>99 %	49 %
3	76 %	32 %
4	40 %	25 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArCl, 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K_3PO_4 , 0.2 Äq. TBAB, H_2O , $120^\circ C$, 6 h; **18** mit $Pd \leq 1 \text{ mol}\%$.

3.3.5 Kontrollexperimente mit unfunktionalisierten Raschig-Ringen als „Scavenger“

Bei den vorangegangenen Versuchen wurde die Frage aufgeworfen, ob tatsächlich die gewünschten Palladium-Carben-Komplexe erhalten wurden und nicht Palladiumpartikel für die Aktivität verantwortlich sind. Daher wurden unfunktionalisierte Polyvinylimidazol-Raschig-Ringe mit Palladium(II)acetat umgesetzt, ohne diese vorher alkyliert und ins Imidazolium-Salz überführt zu haben. Es ist bekannt, dass Polyvinylimidazol als Metallfänger funktioniert und als Scavenger-Reagenz gewerblich vertrieben wird. Dennoch hat das Ergebnis überrascht, wie gut diese Phase als Katalysator wiederverwendbar ist (Tabelle 3.3.7). Nach drei Durchläufen ging die Aktivität der so genannten „Scavenger-Ringe“ jedoch auch drastisch zurück.

Tabelle 3.3.7

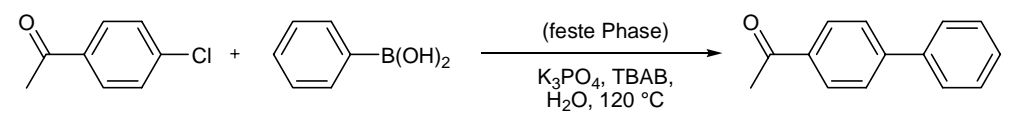


Durchlauf	Zeit	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1	6 h	>99 %	99 %
2	6 h	>99 %	92 %
3	6 h	>99 %	99 %
4	6 h	71 %	37 % (29 %) ^a
5	6 h	54 %	28 % (20 %) ^a

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArBr, 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K₃PO₄, H₂O, 120°C, 6 h; Pd ≤ 2 mol%. [a] in Klammern: reisoliertes Startmaterial.

Mit *p*-Chloracetophenon und Einsatz von 0.2 Äquivalenten TBAB war allerdings kaum Umsatz (22%) festzustellen. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Funktionalisierung der Raschig-Ringe erfolgreich gewesen sein muss und die Immobilisierung von Palladium besser funktioniert hat, da die vorigen Katalysatoren deutlich aktiver waren. Allerdings zeigt es auch, dass im Vergleich von Raschig-Ring zu Polymer-Pulver erst die Ringe einen stabilisierenden Effekt auf die Immobilisierung ausübten (Tabelle 3.3.8).

Tabelle 3.3.8



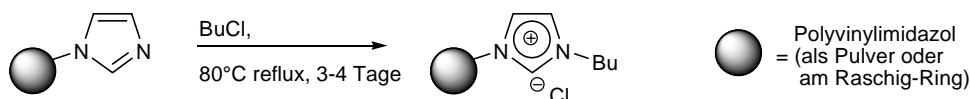
feste Phase	Zeit	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
Raschig-Ring (BuOTf)	6 h	>99 %	70 %
Polymer (BuOTf)	6 h	26 %	16 %
„Scavenger-Ring“	6 h	22 %	15 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArCl, 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K₃PO₄, 0.2 Äq. TBAB, H₂O, 120°C, 6 h; Pd ≤ 2 mol%.

3.3.6 (NHC)-Carbene an Polyvinylimidazol mit Butylchlorid

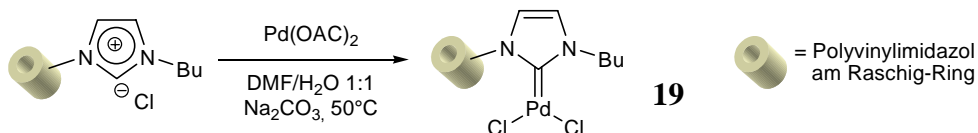
Als drittes Alkylierungsreagenz wurde Butylchlorid ausgewählt, welches von Kou et al. zur Quaternisierung benutzt wurde. Darin wird Vinylimidazol mit Butylchlorid unter Rückfluss erhitzt und das Produkt in guten Ausbeuten erhalten.^[110] Wie weiter oben (Abschnitt 3.3.1) bereits berichtet, verläuft die Umsetzung von BuCl mit 1-Methylimidazol mit 90 % Ausbeute.

Das hier verwendete Polyvinylimidazol wurde unter Inertbedingungen als Pulver oder vereint mit Raschig-Ringen mit Butylchlorid unter Rückfluss mehrere Tage umgesetzt. In jedem Falle wurde eine deutliche Gewichtszunahme (ca. 70% der aktiven Stellen) verzeichnet (Schema 4.8). Nach der Quaternisierung des Polymerpulvers konnte durch Elementaranalyse festgestellt werden, dass erwartungsgemäß der Stickstoffanteil von 15.70 mmol/g auf 7.16 mmol/g sinkt.



Schema 3.3.8: Umsetzung von Polyvinylimidazol mit Butylchlorid.

Die Umsetzung dieser Raschig-Ringe mit Palladium erfolgte nach folgender Prozedur. Mehrere Raschig-Ringe wurden vorgelegt und im Vakuum eine Palladium(II)acetat-Lösung in abs. DMF zugegeben. Anschließend wurde mit Argon belüftet und nach 15 Minuten eine Natriumcarbonat-Lösung in entgastem und destilliertem Wasser zugegeben. Es wurde für 3 Stunden auf 50 °C erwärmt und die Ringe nach beendeter Reaktion entnommen und mit MeOH ausgiebig gewaschen. Diese Raschig-Ringe **19** waren nach dieser exakten Vorschrift beigefärbt, was zunächst für eine erfolgreiche Immobilisierung sprach (Schema 3.3.9).^[111-112]



Schema 3.3.9: Umsetzung der Raschig-Ringe mit Palladium(II)acetat.

Die Reihenfolge war für den Erfolg entscheidend. Eine Veränderung derselben führte zu einer Schwarzfärbung der Raschig-Ringe, was auf die Bildung von Pd(0) zurückzuführen war.

Diese so funktionalisierten Raschig-Ringe **19** ließen sich ebenfalls erfolgreich als Katalysatoren in der Suzuki-Miyaura-Reaktion von *p*-Chloracetophenon und Phenylboronsäure einsetzen. Um die breite Anwendbarkeit zu testen, wurden zunächst verschiedene Brom-Substrate benutzt (Tabelle 3.3.9). Wurde die Reaktionstemperatur von 120 °C auf 100 °C gesenkt so ergab sich nach 6 h überhaupt kein Umsatz. Für Mizoroki-Heck Reaktion ließen sich wiederum keine Umsätze erzielen.

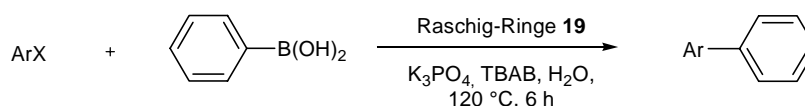


Tabelle 3.3.9

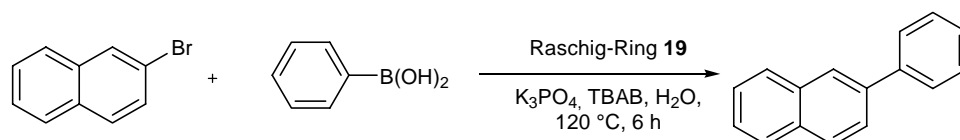
Eintrag	Arylhalogen	Zeit	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1		6 h	>99 %	58 %
2		6 h ^[a]	>99 %	50 %
3		6 h	>99 %	82 %
4		6 h	78 %	69 %
5		6 h	98 %	88 %
6		6 h	>99 %	57 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArX, 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K₃PO₄, 0.2 Äq. TBAB, H₂O, 120°C, 6 h; **19** mit Pd ≤ 2 mol%. [a] 2. Durchlauf.

Der Tabelle 3.3.9 lässt sich entnehmen, dass die aktivierten Substrate gute Umsätze lieferten, wobei nach wie vor die Ausbeuten teilweise zu gering waren für die erhaltenen Umsätze.

Um diesem Problem, welches bereits in Abschnitt 3.2.3 angesprochen wurde, auf den Grund zu gehen, wurde folgende These überprüft. Es scheint, dass bei jeder Reaktion ein Teil der Substanzen (Produkte und/oder Edukte) mit der festen Phase interagieren. Daher wurde bei einer Testreaktion der Ansatz verdoppelt. Im ersten Durchlauf für den Raschig-Ring, der bei der Kupplung vom Bromnaphthalin und Phenylboronsäure eingesetzt wurde, wurden 0.5 mmol Bromid benutzt (Tabelle 3.3.9, Eintrag 6). Diese Reaktion lieferte 57 % des Produktes und kein Edukt konnte detektiert werden. Für den zweiten Durchlauf mit diesem

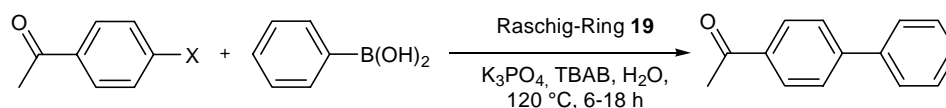
Katalysator-Ring wurden 1.0 mmol Bromid umgesetzt. Nach der Aufarbeitung konnte festgestellt werden, dass reines Produkt mit einer Ausbeute von 76 % isolierbar ist. In einem dritten Durchlauf mit demselben Katalysator-Ring wurden wieder 0.5 mmol Bromid eingesetzt und 84 % des Produktes isoliert. In diesen drei Experimenten konnte nach Beendigung der Reaktion zu keinem Zeitpunkt Startmaterial detektiert werden. Die Ausbeuten belegten, dass eine Art Sättigungseffekt auftrat (Tabelle 3.3.10). In der Art und Weise der Aufarbeitung konnte kein Zweifel gehegt werden, da diese bereits gut etabliert war. Des Weiteren könnte der Verdacht aufkommen, dass das Edukt Probleme bei der Aufarbeitung macht, jedoch wurde dieses auch bei unvollständigen Umsätzen klar im Gaschromatogramm angezeigt und konnte daher ausgeschlossen werden.

**Tabelle 3.3.10**

Durchlauf	mmol Substrat	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
1	0.5	6 h	>99 %	57 %
2	1.0	6 h	>99 %	76 %
3	0.5	6 h	>99 %	84 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. Bromnaphthalin, 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K_3PO_4 , 0.2 Äq. TBAB, H_2O , $120^\circ C$; **19** mit $Pd \leq 2$ mol%.

Die Prozedur für die Funktionalisierung der Raschig-Ringe **19** wurde auch auf das Polyvinylimidazol-Pulver übertragen. Dabei wurde ebenfalls eine Gewichtszunahme registriert, die allerdings nicht genau bestimmt werden konnte, da das Pulver nicht vollständig aus dem Reaktionsgefäß entfernt werden konnte. Die Testreaktionen zeigten sowohl für *p*-Bromacetophenon als auch für *p*-Chloracetophenon eine gute Aktivität (Tabelle 3.3.11). Allerdings sind die isolierten Ausbeuten bei den Raschig-Ringen deutlich besser, weshalb weiter versucht wurde, die Nutzung der Raschig-Ringe zu optimieren.

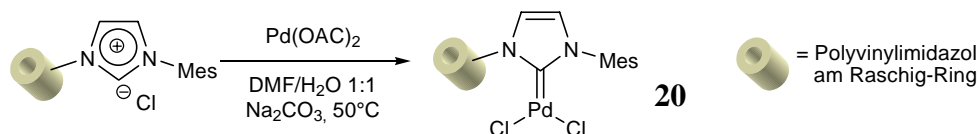
**Tabelle 3.3.11**

Eintrag	Katalysator	X	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
1	PVIm Pulver 20% DVB	Cl	6 h	85 %	41 %
2	"	Cl	18 h	>99 %	51 %
3	"	Br	6 h	>99 %	65 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArX , 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K_3PO_4 , 0.2 Äq. TBAB, H_2O , $120^\circ C$; **19** $Pd \leq 2$ mol%. PVIm = Polyvinylimidazol; DVB = Divinylbenzol.

Wirft man einen kritischen Blick auf die Anwendung der Raschig-Ringe **19**, so fällt auf, dass diese nicht schwarz geworden waren. So kann davon ausgegangen werden, dass der Palladiumkomplex während der Reaktion stabil ist. Dennoch deutete diese Aktivität in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur an, dass die gewünschte Katalysatorspezies nicht erhalten wurde. Während hier die Aktivität bereits bei unter 120 °C stark zurückging, zeigten vergleichbare homogene Palladiumkomplexe mit Carbenliganden bereits bei 80 °C Aktivität, manche Katalysatorsysteme schon bei Raumtemperatur. ^[136-137,142-144]

Es sollte weiterhin versucht werden, sich durch Optimierungsarbeiten an diese Reaktionsbedingungen anzunähern. Nolan et al. setzten unter anderem Mesitylenimidazolium-Liganden ein, die auch in dieser Arbeit getestet werden sollten. ^[145] Raschig-Ringe, die Kunz et al. (Universität Clausthal) bereits mit Mesitylenchlorid quaternisiert hatten, wurden hier mit der oben beschriebenen Prozedur mit Palladiumacetat umgesetzt (Schema 3.3.10).



Schema 3.3.10: Umsetzung von Raschig-Ringen mit Palladium(II)acetat.

Diese Raschig-Ringe **20** waren nach der Beladung beigefarben und wurden in Suzuki-Miyaura-Reaktionen getestet. Auch mit diesen Ringen konnte *p*-Chloracetophenon bei 120 °C erfolgreich gekuppelt werden (Tabelle 3.3.12).

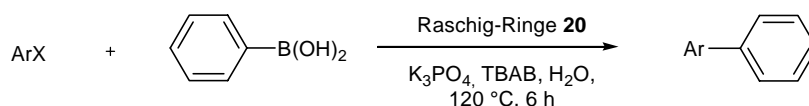


Tabelle 3.3.12

Eintrag	Arylhalogen	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1		>99 %	73 %
2		>99 %	62 %
3		95 %	57 %
4		>99 %	75 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArX, 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K_3PO_4 , 0.2 Äq. TBAB, H_2O , $120^\circ C$, 6 h; **20** mit $Pd \leq 2 \text{ mol}\%$.

Die Ausbeuten, die in Tabelle 3.3.12 aufgeführt sind, sind im Vergleich zu den gemessenen Umsätzen als zu gering zu bewerten. Dies war zuvor bei anderen Katalysatoren aufgetreten und wurde dort bereits diskutiert. Da dies mit Regelmäßigkeit auftrat, wurden diese Raschig-Ringe nicht weiter optimiert.

Da funktionalisierte Raschig-Ringe ursprünglich auch für den Einsatz in Durchflussreaktoren vorgesehen waren, wurden nachfolgend Untersuchungen durchgeführt, um zu testen, ob die hier hergestellten Katalysator-Ringe **19** sich in anderen Lösungsmitteln erfolgreich einsetzen ließen. Es wurden Suzuki-Miyaura-Reaktionen in Toluol durchgeführt und Triethylamin als Base eingesetzt. Damit war das Reaktionsmedium vollständig löslich und somit grundsätzlich für die Durchflusssynthese geeignet. Allerdings ging die durchgeführte Suzuki-Miyaura-Reaktion nur sehr langsam vonstatten und zwar auch nur dann, wenn Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) zugesetzt wurde. ^[138-141] Ohne TBAB blieb die Reaktion bei 20% nach einer Stunde stehen (Tabelle 3.3.13).

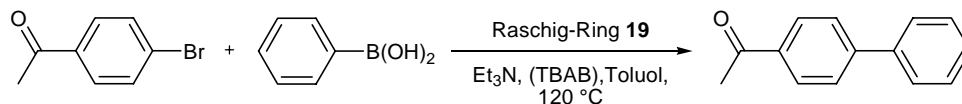


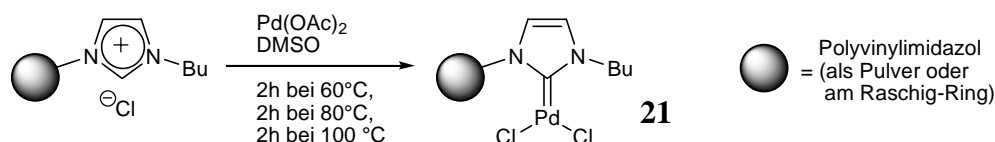
Tabelle 3.3.13

Eintrag	GC-Umsatz 3h	GC-Umsatz 6h	GC-Umsatz 24h
1 ^[a]	37 %	53 %	>99 %
2 ^[b]	20 %	21 %	20 %

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. Arylbromid, 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. Et_3N , Toluol, $120^\circ C$; **19** mit $Pd \leq 2 \text{ mol}\%$. [a] mit 0.2 Äq. TBAB; [b] ohne TBAB.

Die Raschig-Ringe **18** und **19** stellen eine deutliche Verbesserung gegenüber den hier zuvor beschriebenen Katalysatorsystemen dar. Mit diesen Ringen ließ sich *p*-Chloracetophenon quantitativ in der Suzuki-Miyaura-Reaktion kuppeln. Allerdings stellt die mangelhafte Ausbeute weiterhin ein Problem dar. Der Überzeugung folgend, dass die Art der Immobilisierung einen Einfluss darauf hat, wurde eine weitere Möglichkeit getestet, um Palladium zu immobilisieren.

Strassner et al. setzten Palladium(II)acetat mit der Imidazoliumspezies in Dimethylsulfoxid (DMSO) unter kontrolliertem Erhitzen um. Dieses Protokoll wurde auf die Beladung von Polyvinylimidazol als Pulver und an Raschig-Ringen mit Palladiumacetat angewendet (Schema 3.3.11).^[113-115]



Schema 3.3.11: Umsetzung von Imidazoliumphasen mit Palladium(II)acetat in DMSO.

Sowohl die Raschig-Ringe als auch das Pulver waren danach beigefarben. Die Umsetzung beider Imidazoliumphasen verlief stets ohne Probleme und ist reproduzierbar. Suzuki-Miyaura-Reaktionen mit den funktionalisierten Raschig-Ringen **21** sind in Tabelle 3.3.14 zusammengefasst.

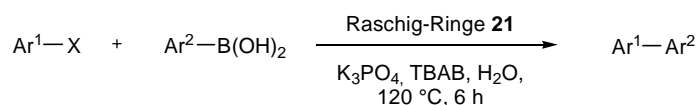
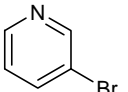
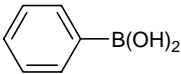
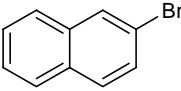
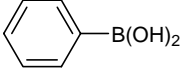
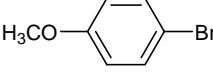
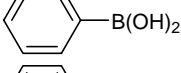
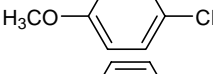
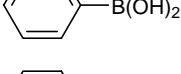
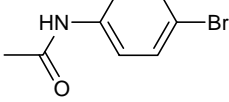
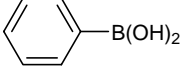
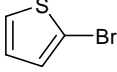
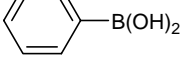
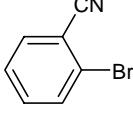
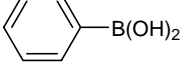
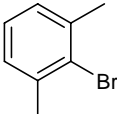
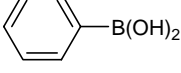
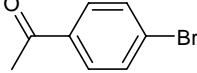
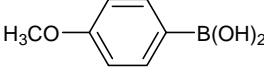
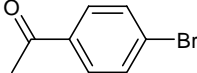
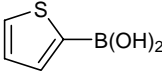


Tabelle 3.3.14

Eintrag	Substrat	Boronsäure	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1			>99 %	90 %
2			>99 %	96 %
3			>95 %	70 %
4			>99 %	81 %
5			59 % ^[a]	-

Fortsetzung Tabelle 3.3.14

6			>95 % ^[a]	21 %
7			>99 %	83 %
8			96 % ^[a]	46 %
9			88 % ^[a]	31 %
10			>99%	70 %
11			>99 % ^[a]	33 %
12			>99 %	81 %
13			nicht detektiert	-
14			>99 %	97 %
15			24 %	-

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. Substrat, 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K_3PO_4 , 0.2 Äq. TBAB, H_2O , $120^\circ C$; **21** mit Pd ≤ 2 mol%. [a] >5% Biphenyl.

Die Tabelle 3.3.14 zeigt insgesamt sehr positive Ergebnisse. Die Umsätze waren meist quantitativ, was allerdings zunächst nur den Verbrauch des Eduktes anzeigte. Im Gegensatz zu vorherigen Studien waren die Ausbeuten nun moderat bis sehr gut, was die gute Aktivität des Katalysators bewies. Während der Reaktion verfärbten sich einige Raschig-Ringe schwarz, was auf gebildetes Pd(0) zurückgeführt werden kann, manche allerdings blieben beigefärbt. Dies kann als Indikator dafür dienen, wie sehr der Katalysator beansprucht wurde. Zudem wurde weiterhin TBAB als Phasentransferkatalysator eingesetzt, welches in der Lage ist, Palladium als Cluster oder Nanopartikel in der Lösung zu stabilisieren.^[136]

Die Wiederverwendbarkeit dieser aktiven Raschig-Ringe **21** in der Suzuki-Miyaura-Reaktion wurde durch die mehrfache Verwendung eines Ringes getestet. Als Testreaktion diente die in Tabelle 3.3.14, Eintrag 2 gezeigte Reaktion. In Diagramm 3.3.3 sind die Umsätze und Ausbeuten von 10 Durchläufen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, wie die katalytische Aktivität vom 6. Durchlauf an langsam und gleichmäßig schwindet. Bis dahin war das Produkt in reiner Form isoliert worden. Vom 6. Durchlauf an liegen Edukt und Produkt nebeneinander vor und können säulenchromatografisch nicht voneinander getrennt werden. ICP-MS-Messungen, die Hinweise auf das Ausmaß des Ausblutens geben sollten, ergaben Ergebnisse und zwar zwischen 1-10% Verlust Palladium nach je einer Reaktion (7-200 ppm).

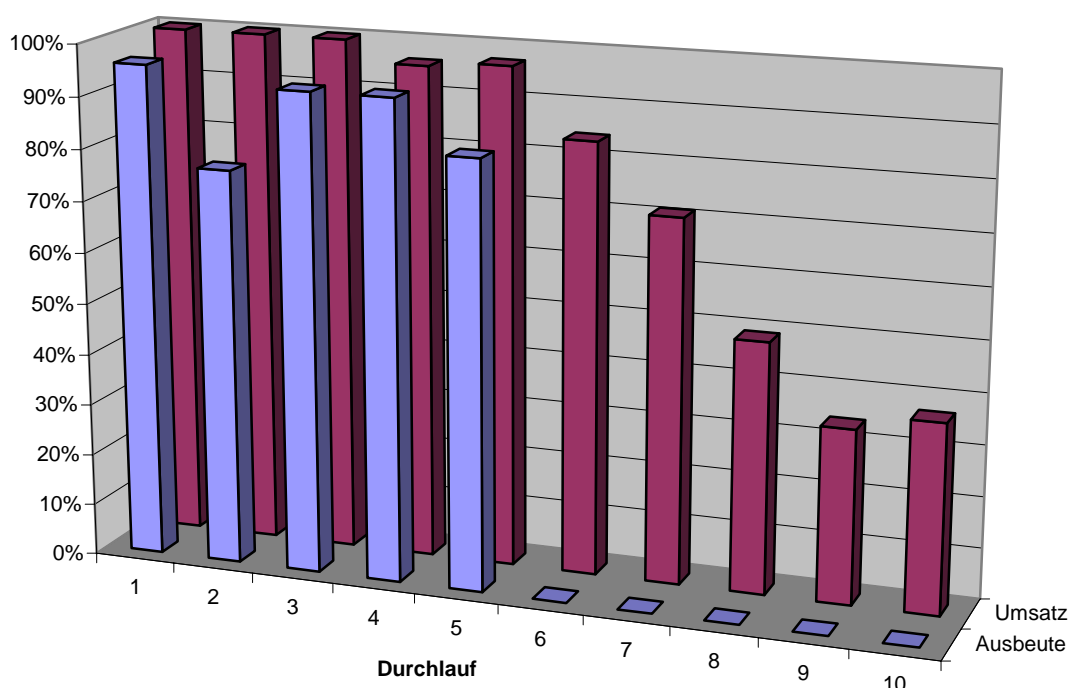


Diagramm 3.3.3: Mehrfachdurchläufe mit einem Raschig-Ring **21**.

Mit diesen Ergebnissen in der Hand wurde dann versucht, die Reaktionstemperatur zu senken. Dies war zunächst nicht untersucht worden, da bei allen bisherigen Versuchen schon bei 100 °C kaum Aktivität festgestellt werden konnte. Mit den Raschig-Ringen **21** wurde bei 60 °C begonnen und nach einer Stunde der Umsatz mittels GC gemessen. Da kein Umsatz ermittelt wurde, wurde die Reaktionstemperatur auf 80 °C erhöht. Schon nach einer Stunde bei dieser Temperatur wurde quantitativer Umsatz gemessen. Im Vergleich dazu konnte bei 120 °C mit denselben Ringen erst nach 2 h ein quantitativer Umsatz festgestellt werden. In beiden Fällen wurde das Produkt in einer Ausbeute von über 95% isoliert (Diagramm 3.3.3).

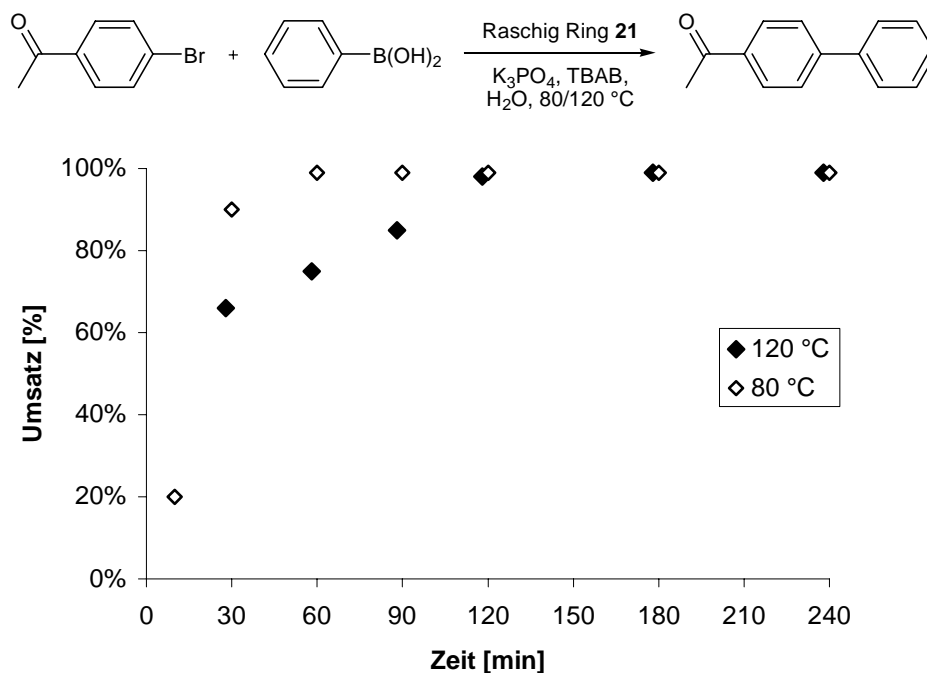


Diagramm 3.3.3: Kinetik für obige Reaktionen mit einem Raschig-Ring **21** bei 80 °C und 120 °C.

Die Wiederverwendbarkeit des Ringes **21** wurde wiederum getestet und ist für Versuche bei 80 °C in nachfolgender Tabelle 3.3.15 wiedergegeben. Die Aktivität sank schon nach dem ersten Durchlauf deutlich und pendelte sich bei ca. 60-70% Umsatz ein. Das *leaching* könnte einen Einfluss auf dieses Ergebnis haben, aber ein Vergleich zu den Versuchen bei 120 °C (Diagramm 3.3.3) lässt diese Begründung allerdings so nicht zu.

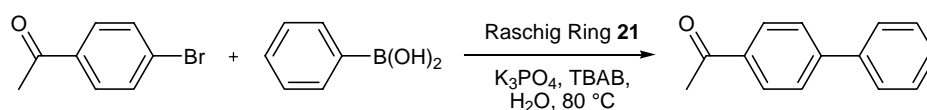


Tabelle 3.3.15

Durchlauf	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1	>99 %	99 %
2	71 %	-
3	64 %	-
4	65 %	-
5	62 %	-

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. ArBr, 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K_3PO_4 , H_2O , 80°C, 6 h; **21** mit $\text{Pd} \leq 1 \text{ mol\%}$.

Zum Vergleich wurde auch Polyvinylimidazolium-Pulver verwendet, welches allerdings mit dem *p*-Bromacetophenon bei 80 °C keinen Umsatz zeigte. Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden.

Dass bei deutlich verringerter Temperatur eine Aktivitätssteigerung zu verzeichnen war, lässt den Schluss zu, dass der Pd-Komplex auf den Raschig-Ringen **21** bei dieser Temperatur stabiler und damit besser geeignet ist. Darüber hinaus blieb der benutzte Raschig-Ring beigefarben, was die Annahme bestätigte, dass kein elementares Palladium gebildet wurde. Damit müsste die Aktivität gegenüber Arylchloriden auch verbessert worden sein. Wie in Tabelle 3.3.16 dargestellt, führte *p*-Chloracetophenon hier nur zu 22 % Umsatz nach 4 h wohingegen bei 120°C nach 6 h vollständiger Umsatz zu verzeichnen war.

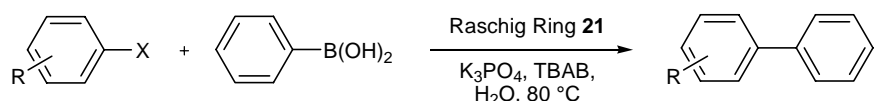
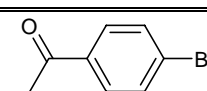
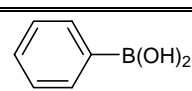
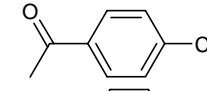
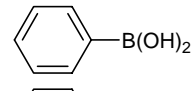
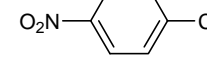
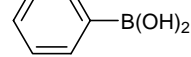


Tabelle 3.3.16

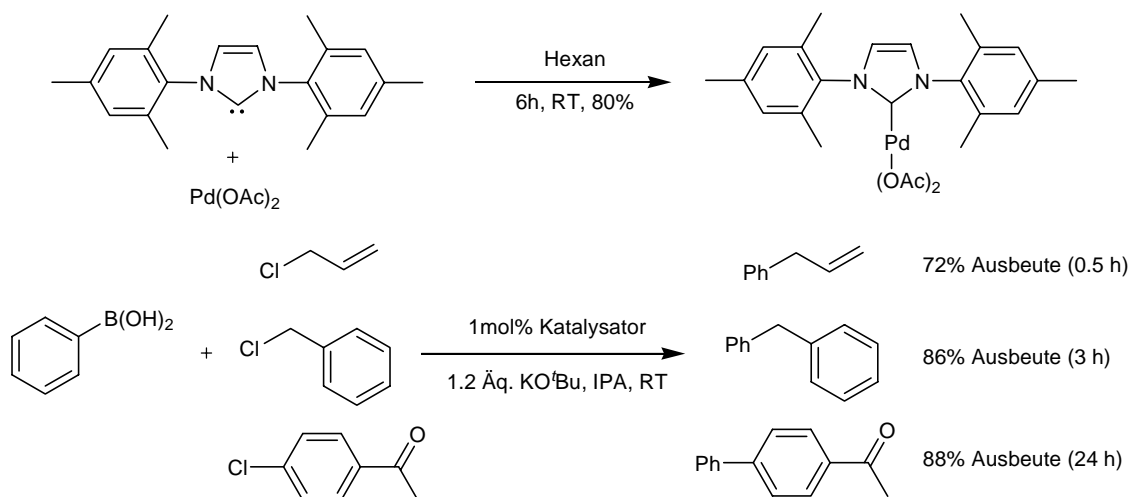
Substrat	Boronsäure	Zeit	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
		1 h	>99 %	99 %
		4 h	22 %	-
		4 h	17 %	-

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. Substrat, 1.2 Äq. Boronsäure, 2.0 Äq. K₃PO₄, H₂O, 80°C; Pd ≤ 2 mol%.

Dies legt den Schluss nahe, dass die Aktivität des Komplexes nicht erhalten werden konnte. Die Frage, ob Palladiumpartikel in der Lösung für die Reaktivität verantwortlich sind, wurde mit folgendem Experiment untersucht. Ein funktionalisierter Raschig-Ring **21** wurde für anderthalb Stunden als Katalysator in einer Suzuki-Miyaura-Reaktion verwendet und danach entfernt. Dann wurden dieselbe Menge Substrat, Boronsäure und Base dazugegeben und weitere anderthalb Stunden ohne Katalysator erhitzt. Sollte das TBAB in der Reaktionsmischung die Palladiumpartikel stabilisiert haben und die Reaktion in der Lösung katalysiert worden, so wäre ein Umsatz von über 50% zu registrieren gewesen sein. Sollte dahingegen die Reaktion nur an der Oberfläche der Raschig-Ringe stattgefunden haben, so würde nur maximal 50% Umsatz möglich gewesen sein, nämlich der vollständige Umsatz der ersten Hälfte. Tatsächlich wurde für den ersten Teil nach 1.5 Stunden, wie erwartet,

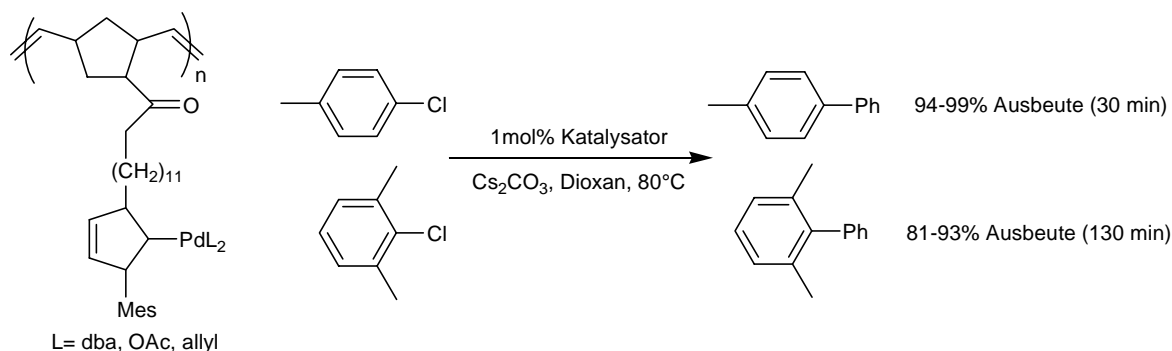
vollständiger Umsatz detektiert. Nach Entfernen des Ringes und weiterem Erhitzen wurde der Umsatz mit 65% bestimmt. Dies zeigt, dass Palladium vom TBAB in der Lösung zwar stabilisiert wurde und in verminderter Weise weiter Katalyse betreibt, allerdings mit erheblich geringerer Aktivität. Der funktionalisierte Raschig-Ring scheint damit ein Reservoir für Palladium zu sein, welches langsam und kontinuierlich frisches Palladium als Cluster oder Nanopartikel für die Katalyse bereitstellt. Daher konnte in jedem Fall gezeigt werden, dass die aktiven Pd-Raschig-Ringe weiterhin für den erfolgreichen Reaktionsverlauf notwendig sind.

Abweichend von dem eigenen Protokoll zur Durchführung von Suzuki-Miyaura-Reaktionen wurde aus drei unterschiedlichen Quellen eine alternative Reaktionsführung zur Optimierung versucht. Zum einen hatten Nolan et al. einen (NHC)-Mesitylenliganden für Palladiumacetat synthetisiert und den resultierenden Komplex in Suzuki-Miyaura-Reaktionen eingesetzt. Es war dabei möglich, Allylchlorid innerhalb einer halben Stunde bei Raumtemperatur umzusetzen. Als Medium wurden 1.2 Äquivalente Kalium-*tert*-butylat in *iso*-Propylamin eingesetzt (Schema 3.3.12).^[145] Wurde dieses Protokoll auf die eigenen Untersuchungen übertragen, so ergab dies mit *p*-Bromacetophenon 90% Umsatz nach 2 h. Mit *p*-Chloracetophenon konnte kein Umsatz gefunden werden.



Schema 3.3.12: Suzuki-Miyaura-Protokoll von Nolan et al.^[145]

Sommer und Weck führten Suzuki-Miyaura-Reaktionen von Arylchloriden mit Cäsiumcarbonat in Dioxan bei 80 °C innerhalb von einer halben Stunde erfolgreich durch. Dazu synthetisierten sie ein Poly(Norbornen)-gebundenes Imidazoliumcarben welches noch vor der Polymerisation mit Palladium beladen wurde (Schema 3.3.13). Zunächst benutzten die Autoren das Protokoll von Nolan, aber wegen geringerer Umsätze wurde es geändert. ^[147]



Schema 3.3.13: Suzuki-Miyaura-Protokoll von Sommer und Weck. ^[147]

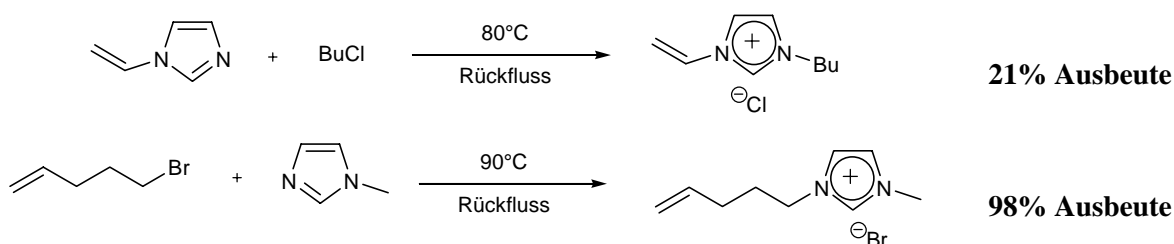
Diese Reaktionsführung, unter Verwendung der Raschig-Ringe **21**, erzeugte mit *p*-Chloracetophenon auch nach 19 h keinen Umsatz. Selbst mit dem *p*-Bromacetophenon war kein Umsatz festzustellen.

Abschließend wurde noch versucht, die Reaktion in einem DMF/H₂O-Gemisch von 10:1 mit Cs₂CO₃ bei 80°C durchzuführen. Mit dem *p*-Bromacetophenon ergab dies nach 6 h etwa 50% Umsatz, nach 23 h lediglich 82% Umsatz. Damit wurden die Optimierungsversuche eingestellt. ^[148]

Es konnte unter den angegebenen Methoden eine katalytisch aktive polymere Phase synthetisiert werden, die erfolgreich mit verschiedenen Arylbromiden und auch *p*-Chloracetophenon eingesetzt werden kann. Im Vergleich mit anderen Katalysatoren aus der Literatur, die hier zitiert wurden, konnte die gewünschte Aktivität leider nicht erreicht werden. Das Ziel mit den modifizierten Raschig-Ringen eine Durchflusssynthese betreiben zu können wurde nicht erreicht, da keine geeigneten homogenen Reaktionsbedingungen gefunden werden konnten. In einem PASSflow-System ist unter allen Umständen die Bildung von Feststoffen zu vermeiden, da diese die empfindlichen Pumpen blockieren würden. Damit wurde das Projekt an dieser Stelle nur teilweise zum erfolgreichen Abschluss geführt.

3.3.7 Synthese von Imidazoliumsalzen als Monomere

Wie bereits zum Ende in Kapitel 3.3.3 erwähnt, könnte eine Modifizierung des Polymers bewirken, dass nach Beladung mit Palladium eine höhere Aktivität erreicht wird. Die teilweise geringe Aktivität könnte auch darin begründet sein, dass die funktionellen Gruppen möglicherweise zu nah am polymeren Rückgrat sind und daher *spacer* eingebaut werden müssten. *Spacer* sind Abstandhalter, in diesem Fall eine Verlängerung der CH₂-Kette zwischen der Vinylgruppe und der Imidazolgruppe. Somit würde eine sterische Hinderung durch das Rückgrat des Polymers verringert werden. Ohno et al. entwickelte polymerisierbare *Ionische Flüssigkeiten* die dann als leitfähige Polymere eingesetzt werden sollten. ^[149] Im Folgenden sind zwei gemäß Schema 3.3.14 synthetisierte Imidazoliumsalze gezeigt, die als Monomere für Polymerisationen dienen können. Diese Salze ließen sich jedoch nicht mit Palladiumacetat umsetzen. Wie in den unter Abschnitt 3.3.1 vorgestellten Experimenten, hat sich auch hier innerhalb einer Stunde elementares Pd(0) abgeschieden. Die erste Reaktion geht auf Arbeiten von Kou et al. zurück, die zweite auf Arbeiten von Chi et al.. ^[110,150]



Schema 3.3.14: Imidazoliumsalze als Monomere für Polymere.

Allerdings wurde zum Ende des Projektes darauf verzichtet, hiervon größere Mengen herzustellen und diese dann zu polymerisieren. Es bleibt nicht ausgeschlossen, dass diese neuartigen Polymere bessere Aktivitäten hätte hervorbringen können. Luis et al. haben Polystyrol mit einer Imidazoliumspezies versehen, die durch eine Benzylgruppe vom Polymerrückgrat getrennt ist. Diese Phase wurde mit Palladium(II)chlorid versehen und in Mizoroki-Heck-Reaktionen eingesetzt. Allerdings wurde hier nah-kritisches („near-critical“) Ethanol als Lösungsmittel benutzt und nur Aryliodide gekuppelt. ^[151]

3.4 Polyvinylpyridin als feste Phase

Da sich die Forschungsarbeiten zur Immobilisierung von Katalysatoren nicht nur auf Polyvinylimidazol konzentrieren sollten, wurde als weitere polymere Phase Polyvinylpyridin (PVP) gewählt. Nicht nur Polyvinylimidazol eignet sich zur Koordination von Übergangsmetallkomplexen. In der Arbeitsgruppe waren bereits Untersuchungen zu Polyvinylpyridin als feste Phase durchgeführt worden. So gelangen unter anderem die Immobilisierung des Grubbs-3-Komplexes und die Durchführung von Ringschluss-Metathesen. ^[152] Bei Polyvinylpyridin wird dabei die Koordinationsfähigkeit des Pyridins selbst ausgenutzt. Auch für Polyvinylimidazol wäre dies möglich, jedoch ist die Basizität und damit auch die Koordinationsfähigkeit geringer als bei Pyridin. Beide Polymere werden auch als Metallfänger vertrieben und zur Reinigung nach katalytischen Reaktionen eingesetzt („Scavenger Polymere“). ^[153] In dieser Arbeit wurden sie als Liganden für Übergangsmetallkomplexe genutzt (Abbildung 3.4.1). ^[154]

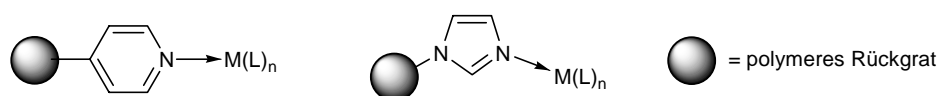


Abbildung 3.4.1: Polyvinylpyridin und -imidazol als Komplex-Liganden an fester Phase.

In den folgenden Arbeiten sollten verschiedene Metallkomplexe getestet werden, die sich für einen Ligandenaustausch eignen oder eine freie koordinative Stelle besitzen, die mit dem Pyridin-Stickstoffatom des Polymers eine koordinative Bindung eingehen können.

3.4.1 Immobilisierung von Salen-Komplexen an Polyvinylpyridin

Für die nachfolgenden Versuche wurden zunächst Mangan- und Eisen-Salen-Komplexe ausgewählt. Salen stellt hierbei eine Verbindungsklasse von Schiff'schen Basen dar, die aus der Kondensation von Salicylaldehyden und Ethylendiaminen gebildet werden. Diese Liganden können sehr gut zur Komplexierung von Metallen eingesetzt werden. Der prinzipielle Aufbau eines Salen-Komplexes ist in Abbildung 3.4.2 gezeigt. Diese Liganden eignen sich gut um über ihre beiden Chiralitätszentren und die C_2 -Symmetrie stereochemische Kontrolle auszuüben. ^[155-159]

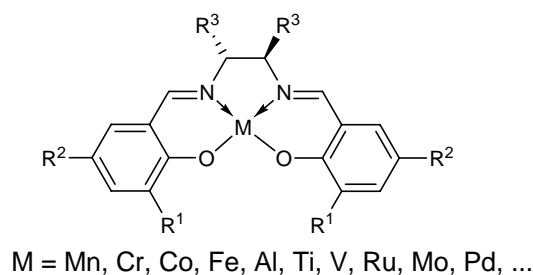
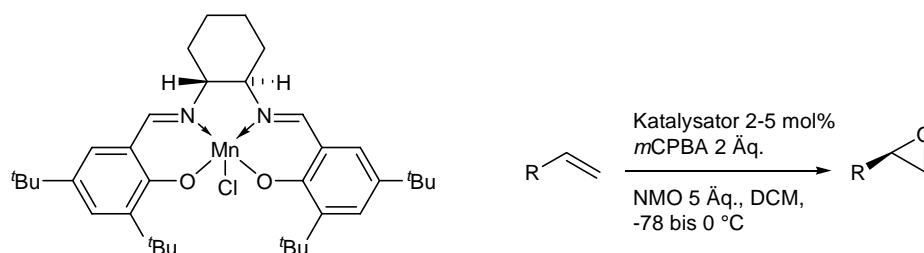


Abbildung 3.4.2: Bekannte Metall-Salen-Komplexe.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde der vielfach verwendete Jacobsen-Katalysator **22**, ein Mangan(III)-Salen-Komplex, gewählt. ^[96-97] Die Immobilisierung sollte über eine freie koordinative Stelle erfolgen. Da in der Arbeitsgruppe bereits ein Cobalt(III)-Salen-Komplex erfolgreich immobilisiert wurde, sollte auch hier die Immobilisierung möglich sein. ^[90] Anschließend sollte der Katalysator in Epoxidierungsreaktionen erprobt werden (Schema 3.4.1).



Schema 3.4.1: Jacobsen-Komplex **6** und asymmetrische Epoxidierung nach Jacobsen. ^[96-97]

Zunächst wurde versucht, den Jacobsen-Katalysator ^[96-97] auf Polyvinylpyridin (PVP) zu immobilisieren. ^[160-164] Wurde der Komplex zu unbehandeltem PVP gegeben, so wird beim Waschen leichtes Herunterspülen beobachtet. Diese Beobachtung ließ sich durch zu viel Wasser an der Oberfläche des Polymers erklären. Wurde dagegen das Polymer zuvor mehrfach mit Toluol am Rotationsverdampfer behandelt um Wasser zu entfernen und anschließend mehrere Tage an der Gefriertrocknungsanlage getrocknet, so wurde wasserfreies PVP erhalten. Dieses aufbereitete Polymer war in der Lage, den Komplex erfolgreich aufzunehmen, wobei es sich braun verfärbte (Abbildung 3.4.3).

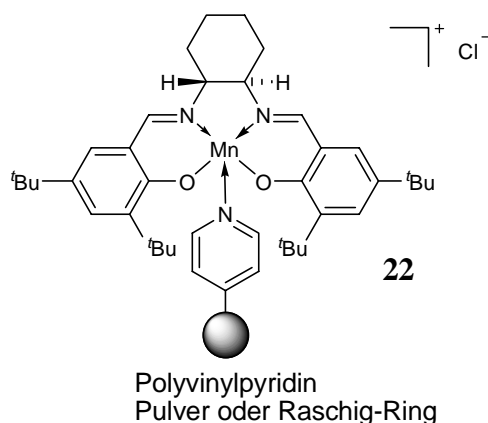
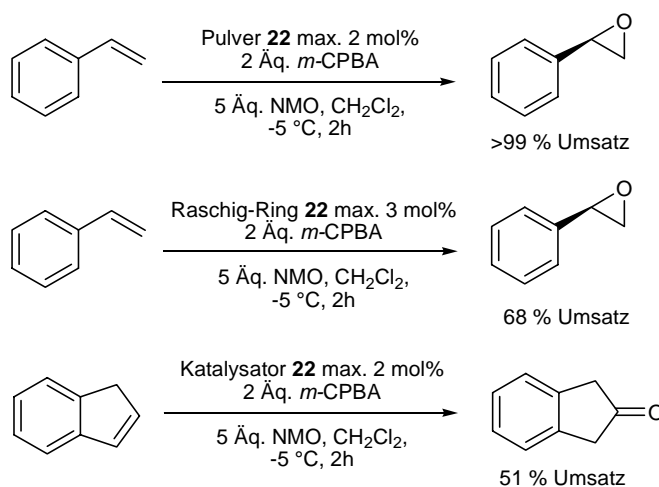


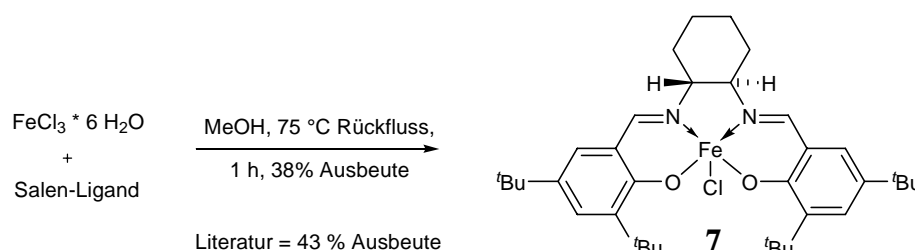
Abbildung 3.4.3: Pyridin-Mangan-Salen-Komplex **22**.

Unter den Epoxidierungsbedingungen wurde der Komplex jedoch schnell von der festen Phase abgelöst und die katalytische Aktivität war wahrscheinlich in der Lösung lokalisiert. Eine deutliche Verfärbung der Reaktionslösung und das Entfärben des Polymers (als Pulver oder auf Raschig-Ring) stützte diese Vermutung. Dieses Problem wurde schon zuvor von Sherrington kritisch diskutiert und konnte hier bestätigt werden.^[162] Als Grund wurde angeführt, dass während des katalytischen Zyklus' Sauerstoff eine axiale Koordination einnimmt und damit das Pyridin entweder verdrängt oder der Salen-Komplex sich durch die Änderung der Konformation von der festen Phase abstößt. Dennoch verlief die Epoxidierung von Styrol, unter Verwendung des funktionalisierten PVP-Pulvers, quantitativ. Funktionalisierte Raschig-Ringe lieferten unter gleichen Bedingungen, wahrscheinlich durch den inhomogenen Reaktionsverlauf, nur etwa 70% Umsatz (Schema 3.4.2). Die Umsetzung von Inden führte nach Aufarbeitung nicht zum Epoxid, sondern zum Keton Inden-2-on.



Schema 3.4.2: Epoxidierungen katalysiert von **22** (Polymerpulver bzw. Raschig-Ring).

Parallel zu diesen Versuchen wurde der entsprechende Eisen-Salen-Komplex **7** hergestellt ^[170] und versucht, ihn an Polyvinylpyridin zu immobilisieren. Auch hier wurde meist der größte Anteil des Komplexes beim Waschen des Polymers wieder heruntergespült.



Schema 3.4.3: Herstellung des Fe-Salen-Komplexes **7** nach Feringa. ^[170]

Dieses funktionalisierte Polymer wurde dennoch in einer Kumada-ähnlichen Reaktion eingesetzt, wie sie von Fürstner und Bedford beschrieben wurden. ^[98-99] Die Kupplung von Cyclohexylbromid mit Phenylmagnesiumbromid führte mit dem nicht-immobilisierten Katalysator **7** zu 66% Umsatz und 34% Biphenyl. Das entsprach den Ergebnissen aus der Literatur. Wird dagegen der auf Polyvinylpyridin immobilisierte Katalysator eingesetzt, so erreicht der Umsatz im besten Fall 23% unter Bildung von 43% Biphenyl. Wird ein funktionalisierter Raschig-Ring benutzt, so beträgt der Umsatz nur maximal 18% (Tabelle 3.4.1).

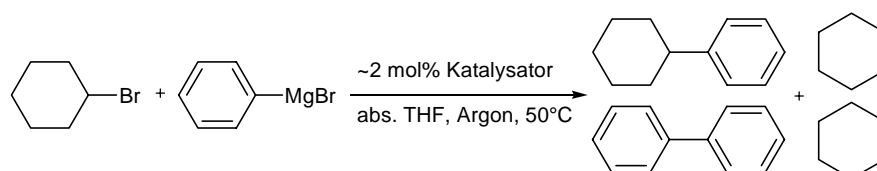


Tabelle 3.4.1

Eintrag	Reaktionszeit	CyBr (GC)	CyPh (GC)	PhPh (GC)
1 ^a	0.5 h	0%	66%	34%
2 ^b	3.0 h	26%	23%	43%
3 ^c	3.0 h	40%	18%	29%

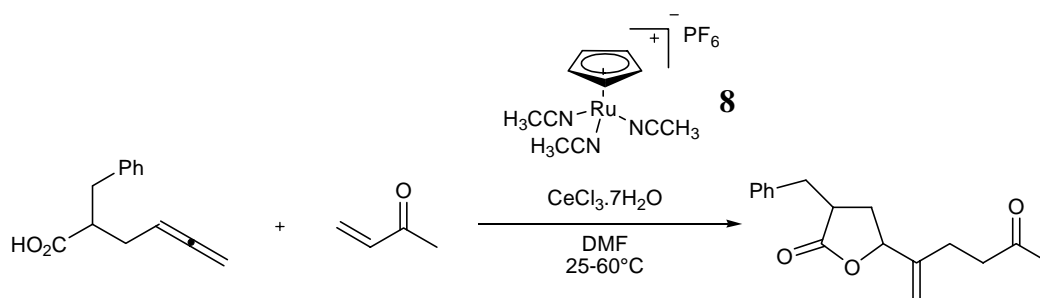
[a] nicht immobilisiert; [b] **7** auf PVP-Pulver; [c] **7** auf Raschig-Ring.

Es wurde weiterhin versucht, zunächst Fe(III)chlorid an Polyvinylpyridin zu binden und anschließend Salen-Liganden zu komplexieren. Dies schien zwar erfolgreich, da sich die Farbe des Ringes von zunächst gelb nach violett verfärbte, aber eine Testreaktion damit ergab nur wenige Prozent Umsatz. In jedem Fall waren die festen Phasen (Pulver und Raschig-Ringe) nach der Reaktion wieder farblos und bei weiteren Reaktionen vollkommen inaktiv.

Da die Immobilisierung und Verwendung von Mangan- und Eisen-Salen-Komplexen nicht die gewünschten Ergebnisse lieferten und in diesen zwei untersuchten Systemen zum vollständigen *leaching* neigten, war davon auszugehen, dass auch andere Salen-Komplexe zu ähnlichen Ergebnissen führen würden. Möglicherweise ist auch die sterische Hinderung dieser großen Komplexe ein Problem für die Stabilität an der festen Phase. Sherrington unterstützt diese These in einer kritischen Übersicht.^[162] Wie oben beschrieben, gilt zumindest im Falle des immobilisierten Jacobsen-Katalysators, dass ein Übergangszustand im Katalysezyklus für die Abspaltung des Katalysators verantwortlich gewesen sein kann. Mit diesen Ergebnissen wurde davon abgesehen, weitere Metall-Salen-Komplexe auf deren Einsatz auf Polyvinylpyridin zu testen. Stattdessen sollten andere Komplexe zur Immobilisierung herangezogen werden, so z.B. Ruthenium-Komplexe.

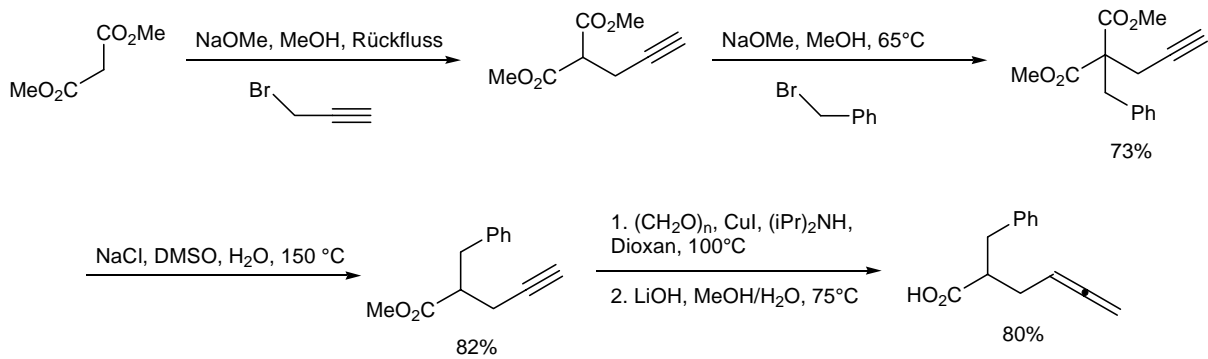
3.4.2 Immobilisierung von Ruthenium-Komplexen an eine Polyvinylpyridin-Phase

Als Alternative zu den Salen-Komplexen wurden zwei Ruthenium-Komplexe ausgewählt, die in Kupplungsreaktion von ungesättigten Verbindungen eingesetzt wurden. Der so genannte Trost-Katalysator **8**^[100-102] wurde in alkylierenden Lactonisierungen in DMF bei Raumtemperatur mit Hilfe von Cer(III)-chloridheptahydrat eingesetzt (Schema 3.4.4). Der Katalysezyklus verläuft über die Anlagerung des Rutheniums an die Doppelbindung des Methylvinylketons und des Allens. Darauf folgt der nukleophile Angriff der Carbonsäure der zum Ringschluss und damit zur Bildung des Lactons führt.



Schema 3.4.4: Ru-katalysierte Lactonisierung nach Trost mit **8**.^[102]

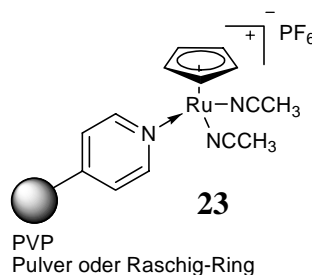
Vor der Immobilisierung an Polyvinylpyridin wurden zunächst die Testsubstrate gemäß der Literatur hergestellt (Schema 3.4.5).^[102]



Schema 3.4.5: Darstellung eines Testsubstrates nach Trost. ^[102]

Anschließend wurde mit dem ersten Testsubstrat die Reaktion, wie in der Literatur angegeben, wiederholt. Dabei konnten die Literaturergebnisse mit einer Ausbeute von 80 % bei 45 Minuten Reaktionszeit reproduziert werden. ^[102] Da die Testsubstrate freie Carboxysäuren sind, konnte nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Pyridingruppen des Polymers mit ihren basischen Eigenschaften störend auf die Reaktionen auswirken, indem es zu einer Säure-Base-Reaktion kommt. Um dies zu überprüfen, wurden zwei Experimente durchgeführt: Die Testreaktion wurde einmal mit 5 mol% Pyridin (äquimolar zum eingesetzten Katalysator) und in einem zweiten Versuch mit 105 mol% (im leichten Überschuss zum Substrat) versetzt. In beiden Fällen wurde dennoch eine gute Ausbeute erzielt. Damit konnte als gesichert gelten, dass Pyridin die Reaktion nicht wesentlich hemmt.

Katalysator **8** wurde dann auf Polyvinylpyridin sowohl als Pulver als auch auf Raschig-Ringen immobilisiert. Dazu wurde die entsprechende feste Phase mit einer Lösung des Katalysators **8** in Dichlormethan unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur und über Nacht geschüttelt. Die erhaltenen polymeren Phasen waren stark gelb gefärbt (Schema 3.4.6). Über ICP-MS-Messungen konnte der Ru-Gehalt auf 65 mg/kg bestimmt werden. Dies entspricht 2 mol% Katalysator bei eingesetzten 150 mg Polymerpulver **23** pro Reaktion.



Schema 3.4.6: Immobilisierung von Katalysator **8** auf PVP.

In den nachfolgenden Testreaktionen wurden dann die immobilisierten Ru-Katalysatoren **23** getestet. Dabei wurden drei verschiedene zuvor hergestellte Allene eingesetzt. Katalysatoren **23** in Pulverform und als Raschig-Ringe erwiesen sich im Vergleich zur Literatur als gute Festphasenkatalysatoren und bildeten die γ -Lactone in akzeptablen Ausbeuten (Tabelle 3.4.2). Dabei war jeweils das funktionalisierte Pulver effizienter als der funktionalisierte Raschig-Ring. Allerdings war das *leaching* beim Polymer mit ca. 10 % in der ersten Reaktion sehr stark. Das Diastereomerenverhältnis wurde hier nicht bestimmt, aber die Autoren beschreiben ein 1:1-Verhältnis der beiden gebildeten Diastereomere.

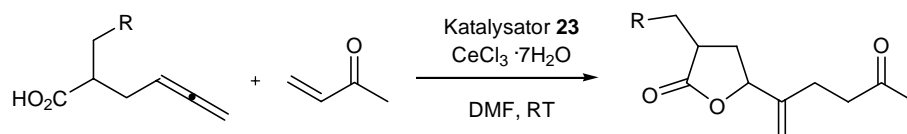
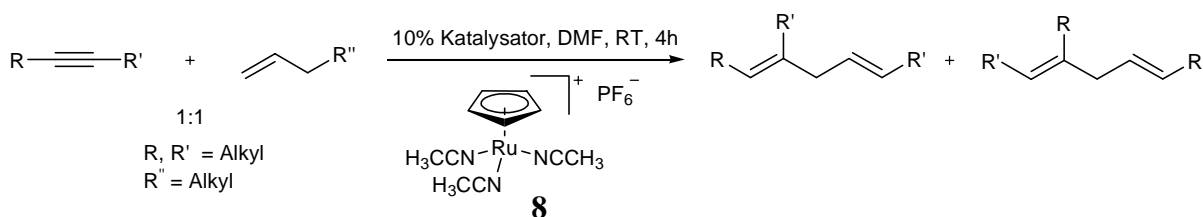


Tabelle 3.4.2

Eintrag	R	GC-Umsatz Pulver (Raschig-Ring)	isolierte Ausbeute Pulver (Raschig-Ring)
1	Ph	- (51 %)	67 % (27 %)
2 [a]	Ph	70 % (50 %)	28 % (0 %)
3	<i>p</i> -NO ₂ Ph	89 % (-)	69 % (43 %)
4	Allyl	25 % (9 %)	0 % (0 %)

Geschlossenes Reaktionsgefäß, 1.0 Äq. Allen, 1.2 Äq. Methylvinylketon, 0.1 Äq. CeCl₃·7H₂O, DMF, RT, 3 h. Pulver und Raschig-Ringe mit ca. 1-2 mol % Ru. [a] 2. Durchlauf jeweils mit Pulver und Raschig-Ring.

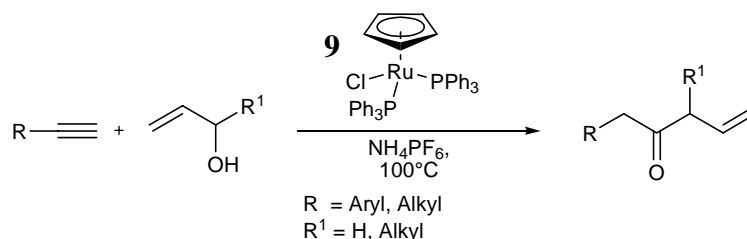
In einer weiteren Testreaktion mit diesem Katalysator sollte ein 1,2-disubstituiertes Alkin mit einem terminalen Alken umgesetzt werden, so dass in guten Ausbeuten und mit exzellenten Regioselektivitäten trisubstituierte Alkene erhalten werden (Schema 3.4.7).^[171]



Schema 3.4.7: Ru-katalysierte Addition zu trisubstituierten Alkenen.

Jedoch ließen sich bei der Reproduktion der literaturbekannten Reaktionen die Produkte nicht wie angegeben sauber isolieren und es konnte kein akzeptables NMR-Spektrum aufgenommen werden. GC-MS-Messungen lassen zwar vermuten, dass die entsprechenden Produkte gebildet wurden, da entsprechende Massensignale den Fragmenten zugeordnet werden konnten, allerdings wurde aus Zeitgründen nicht weiter versucht, dies zu optimieren.

Zum Abschluss wurde ein weiterer Ruthenium-Katalysator auf seine Nutzbarkeit überprüft. Dieser Ru-Katalysator **9** sollte in Kondensationsreaktionen von Allylkoholen mit Acetylenen eingesetzt werden (Schema 3.4.8). [104-105]



Schema 3.4.8: Ru-katalysierte Kondensation von Allylkoholen mit Acetylenen. [104-105]

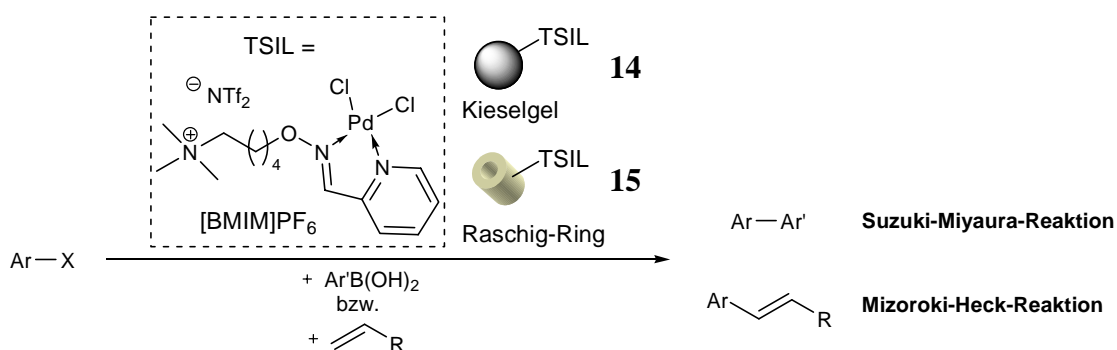
Allerdings schlugen bereits die Testreaktionen fehl und es konnte in keinem Fall Produkt detektiert werden. Es wurde z.B. versucht, Phenylacetylen mit 15 Äquivalenten Allylkohol umzusetzen. Dabei konnte zwar der Verbrauch des Startmaterials verzeichnet werden, aber die Bildung des Produkts wurde nicht detektiert noch konnte es isoliert werden.

Damit wurden die Untersuchungen zur koordinativen Bindungen von Übergangsmetallkomplexen an Polyvinylpyridin abgeschlossen. Die verwendeten Ruthenium-Katalysatoren konnten zwar erfolgreich an PVP immobilisiert werden, jedoch zeigte sich lediglich die alkylierende Lactonisierung von Trost als geeignete Reaktion. Die anderen Reaktionen, die ausgewählt wurden, konnten entgegen den Literaturbeschreibungen nicht reproduziert werden. Die verwendeten Salen-Komplexe zeigten zwar in den Testreaktionen eine reproduzierbare Aktivität, jedoch erwiesen sie sich nicht als geeignet, auf PVP immobilisiert zu werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

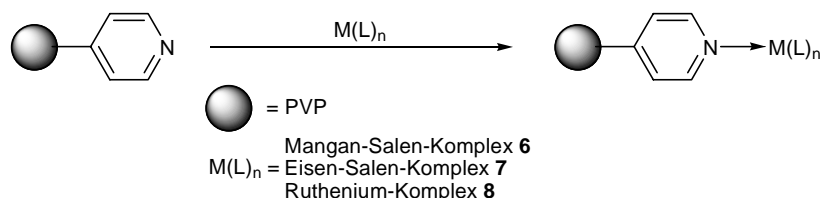
In diesem Kapitel werden jeweils kurz die Ergebnisse zu den untersuchten polymeren Phasen wiedergegeben und es soll ein Fazit gezogen werden. Anschließend wird ein Ausblick für weitere Forschungslinien gegeben werden.

Innerhalb dieser Forschungstätigkeit wurden Kieselgel und Polyvinylimidazol (PVIm) als Trägermaterialien für eine *task specific ionic liquid* (TSIL) verwendet. Diese TSIL enthielt einen Palladiumkatalysator, der in Suzuki-Miyaura- und Mizoroki-Heck-Reaktionen getestet wurde (Schema 4.1). Nach Abschluss dieser Forschungsphase wurde PVIm nach Modifikation direkt als Carben-Ligand für Palladiumacetat eingesetzt und ebenfalls in den genannten Kreuzkupplungs-Reaktionen getestet.



Schema 4.1: Pd-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen.

Anschließend wurden Eisen- und Mangan-Salen-Komplexe sowie Ruthenium-Komplexe auf Polyvinylpyridin immobilisiert und in ausgewählten Reaktionen getestet (Schema 4.2).



Schema 4.2: Immobilisierung der Übergangsmetall-Komplexe **6-8** auf PVP.

4.1 Untersuchungen an Polyvinylimidazol

Pd(II)-Komplex **5** ist in [BMIM]PF₆ an Kieselgel ein aktiver Katalysator für Mizoroki-Heck-Reaktionen, sofern die aktiveren Aryliodide verwendet werden. Werden hingegen Bromide eingesetzt, so sinkt die Fähigkeit zur Kreuzkupplung erheblich. Für die Suzuki-Miyaura-Reaktion zeigen sich die Iodide ebenfalls als reaktiv, die Bromide jedoch weniger und die Chloride reagieren schließlich überhaupt nicht.

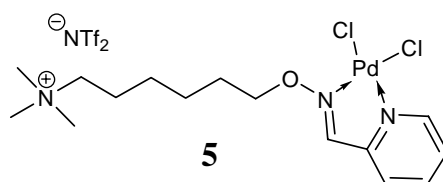
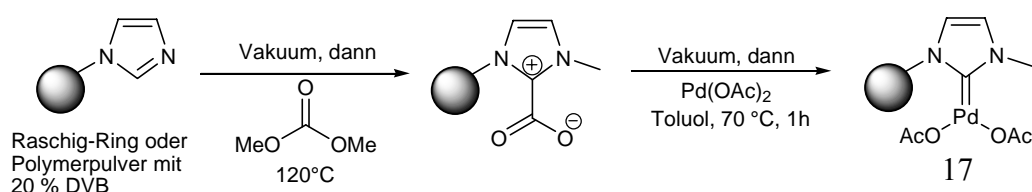


Abbildung 4.1: Mit einem Ammoniumsalz etikettierter 2-Pyridinaldoximkatalysator **5**.

Ähnlich reaktiv erweisen sich funktionalisierte Raschig-Ringe mit dieser TSIL in Heck-Reaktionen. Diese Raschig-Ringe sind mit Polyvinylimidazol beladen, mit Butyltriflat quaternisiert und mit der oben genannten TSIL benetzt.

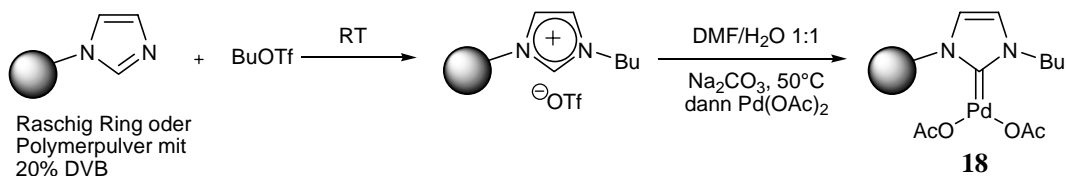
Auch kann das polymere Imidazoliumsalz selbst für die Anbindung von Palladium-Komplexen genutzt werden. Die so erzeugbaren (NHC)-Carbene sind in der Lage, als starke Liganden zu fungieren. Diese wurden zunächst durch Umsetzung von Dimethylcarbonat mit Polyvinylimidazol erzeugt (Schema 4.3). Das reaktive Intermediat wurde anschließend mit Palladiumacetat behandelt. Polymere (NHC)-Carbene sollten den Vorteil haben, als stabile Liganden für den Pd(II)-Komplex, das *leaching* deutlich gering zu halten.



Schema 4.3: Pd-Carben-Komplex von Polyvinylimidazol mit Dimethylcarbonat.

Diese so funktionalisierten Raschig-Ringe **17** können in Suzuki-Miyaura-Reaktionen bei Reaktionstemperaturen von 120 °C eingesetzt werden. Sie führen mit *p*-Bromacetophenon zu quantitativen Umsätzen und sind mindestens zehnmal mit dem gleichen Ring durchführbar. Heck-Reaktionen können weder mit den funktionalisierten Raschig-Ringen noch mit dem jeweiligen Polymer-Pulver durchgeführt werden.

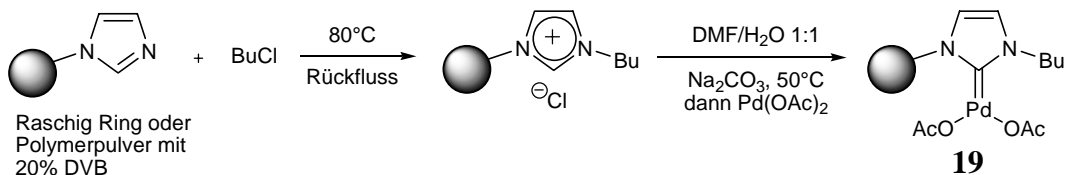
Mit dieser funktionalisierten Imidazoliumphase, wie in Schema 4.3 dargestellt, können weder Suzuki-Reaktionen unter 120°C durchgeführt werden, noch Heck-Reaktionen mit Arylbromiden. Daher wurden andere Konzepte angewendet, die Imidazoliumphase zu verändern, um sie mit Palladium(II)-Komplexen zu beladen. Es wurden zwei verschiedene Alkylierungsreagenzien benutzt, um Imidazol zu quaternisieren und somit ein Imidazoliumsalz zu erhalten. Wie bereits für die Funktionalisierung des Polymers für die *task specific ionic liquid* geschehen, wurde zum einen Butyltriflat eingesetzt (Schema 4.4). Des Weiteren wurde Butylchlorid als Alkylierungsreagenz verwendet (Schema 4.5).



Schema 4.4: Pd-Carben-Komplex von Polyvinylimidazol mit Butyltriflat.

Mit diesen so funktionalisierten Raschig-Ringen **18** kann nicht nur *p*-Bromacetophenon sondern auch *p*-Chloracetophenon nach 6 h quantitativ mit Phenylboronsäure gekuppelt werden. Aktivitätstests für die Raschig-Ringe zeigen jedoch, dass schon mit dem 3. Durchlauf der Umsatz deutlich sinkt und die Katalysator-Ringe nicht sonderlich stabil bleiben. Zudem sind sie nach der Reaktion grundsätzlich schwarz, was für den Zerfall des Pd-Komplexes spricht und dass Pd(0)-Partikel gebildet wurden. Reaktionen bei 100°C gelangen nicht.

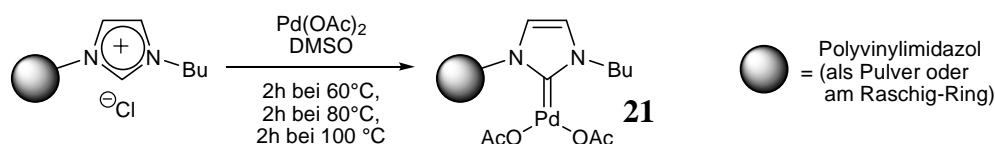
Als nächstes Alkylierungsreagenz wurde Butylchlorid verwendet, welches mit der Imidazoliumphase unter Rückfluss erhitzt wurde. Anschließend wurde die Funktionalisierung mit Palladiumacetat entsprechend Schema 4.5 vorgenommen.



Schema 4.5: Pd-Carben-Komplex von Polyvinylimidazol mit Butylchlorid.

Diese so funktionalisierten Raschig-Ringe **19** lassen sich ebenfalls erfolgreich als Katalysator in der Suzuki-Reaktion von *p*-Chloracetophenon mit Phenylboronsäure einsetzen. Auch mit verschiedenen Arylbromiden können gute Umsätze erzielt werden.

Zuletzt wurde eine weitere Möglichkeit zur Immobilisierung von Palladium erprobt. Strassner et al. setzten dabei Palladium(II)acetat mit der Imidazoliumspezies in Dimethylsulfoxid (DMSO) unter kontrolliertem Erhitzen um. Dieses Protokoll wurde auf die Beladung von Polyvinylimidazol als Pulver und an Raschig-Ringen mit Palladiumacetat angewendet (Schema 4.6).



Schema 4.6: Umsetzung von Imidazoliumphasen mit Palladium(II)acetat in DMSO.

Die Aktivität der Raschig-Ringe **21** wurde in Suzuki-Reaktionen mit verschiedenen Arylbromiden und Arylboronsäuren getestet und führt im Gegensatz zu vorherigen Studien zu moderaten bis sehr guten Ausbeuten, was die gute Aktivität des Katalysators beweist. Auch können vereinzelt Arylchloride gut gekuppelt werden. Zudem wurde TBAB als Phasentransferkatalysator eingesetzt, welches auch Palladium in der Lösung zu stabilisieren vermag.

Die Wiederverwendbarkeit dieser aktiven Raschig-Ringe **21** wurde durch die mehrfache Wiederverwendung eines Ringes getestet. Es wurden 10 Durchläufe durchgeführt und erst ab dem 6. Durchlauf sank die Aktivität. Ab dem 7. Durchlauf lagen Edukt und Produkt nebeneinander vor und konnten säulenchromatografisch nicht getrennt werden. ICP-MS-Messungen um das *leaching* zu untersuchen ergaben sehr unterschiedliche Ergebnisse zwischen 1-10% Verlust Palladium nach einer Reaktion (7-200 ppm).

Mit diesen Ergebnissen wurde dann versucht die Reaktionstemperatur zu senken. Dies war zunächst selten versucht worden, da bei allen bisherigen Versuchen schon bei 100 °C kaum Aktivität festgestellt werden konnte. Mit den Raschig-Ringen **21** kann schon nach einer Stunde bei 80°C ein quantitativer Umsatz von *p*-Bromacetophenon mit Phenylboronsäure gemessen werden. Allerdings ist die Wiederverwendbarkeit bei dieser Temperatur stark vermindert.

Die vergangenen Experimente zeigen, dass die polymere Phase Polyvinylimidazol erfolgreich alkyliert und anschließend mit Palladium beladen werden kann. Dadurch, dass sich die Polymere nur sehr schlecht analysieren lassen, lässt sich bisher kein eindeutiger Beweis vorlegen, dass auch die gewünschten Palladium-Komplexe erhalten werden. Durch Vergleichsversuche mit 1-Methylimidazol kann die Alkylierung mit verschiedenen Reagenzien (BuOTf, BuCl, ...) als gesichert betrachtet werden, da auch entsprechend eine Gewichtszunahme registriert werden kann. Die Funktionalisierung mit Palladium(II)acetat bleibt weiterhin unklar. Folgende Indizien sprechen für einen Erfolg:

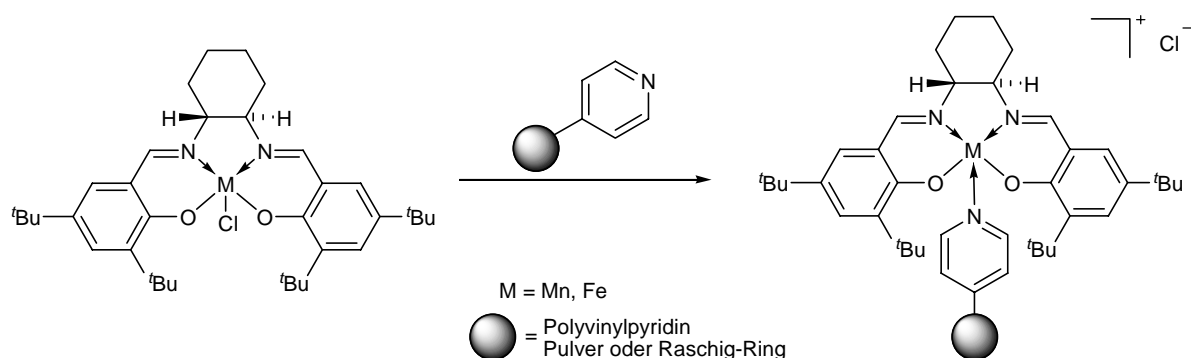
1. Suzuki-Reaktionen werden unterstützt.
2. Mit zuletzt genannten Raschig-Ringen **21** sind Reaktionen bei 80°C möglich.
3. Selbst *p*-Chloracetophenon lässt sich mit Phenylboronsäure kuppeln.
4. Unfunktionalisiertes Polyvinylimidazol als *scavenger* zeigt nur sehr geringe Aktivität mit *p*-Chloracetophenon.
5. Heck-Reaktionen zeigen keinen Umsatz, da dazu freie Pd(0)-Nanopartikel nötig wären, was auf eine Komplexstabilität schließen lässt.
6. Die erfolgreichen Raschig-Ringe wurden meist nicht schwarz von elementarem Palladium.

Fazit

Insgesamt kann dieses Projekt als erfolgreich angesehen werden. Die Imidazoliumphase konnte zum einen erfolgreich mit der *task specific ionic liquid* beladen und in Heck-Reaktionen eingesetzt werden. Spätere Versuche führten zu funktionalisierten Raschig-Ringen, die direkt als Ligand für eine Palladiumquelle fungieren und schon bei 80°C Suzuki-Reaktion katalysieren konnten. Die erhoffte katalytische Aktivität, nämlich bei 60°C verschiedene Arylchloride zu kuppeln, konnte nicht erreicht werden. Es konnten unter den angegebenen Versuchen keine Bedingungen gefunden werden, eine Kupplungsreaktion durchzuführen, die geeignet gewesen wäre in einem PASSflow-System angewendet zu werden.

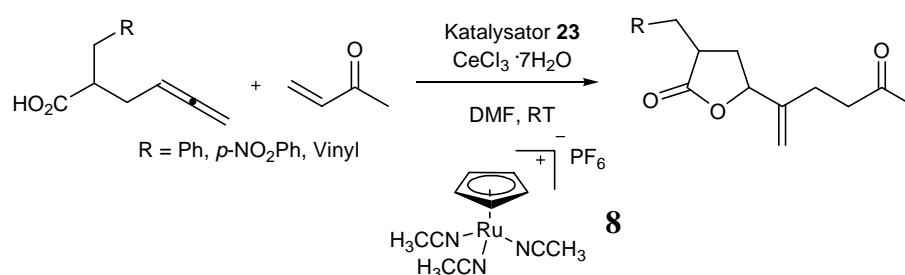
4.2 Untersuchungen an Polyvinylpyridin

Des Weiteren wurden Übergangsmetall-Salen-Komplexe koordinativ an eine Polyvinylpyridin-Phase immobilisiert (Schema 4.7). Dabei wurden Eisen(III)- und Mangan(III)-Komplexe eingesetzt, die sich allerdings auf der festen Phase als instabil herausstellten. In einigen Publikationen ^[160,164] wird optimistisch eine gute Aktivität beschrieben, jedoch können hier die berechtigten Zweifel unterstützt werden, dass nach erfolgreicher Immobilisierung der Katalysatoren diese unter den Reaktionsbedingungen abgestoßen werden. Ein guter Grund dafür dürfte der sterische Anspruch sein. Im Falle des Mangan-Salen-Komplexes scheint es als erwiesen zu gelten, dass durch die Besetzung des Sauerstoffs im Katalysezyklus an der Axialen zu einer Inversion der Konformation kommt. Durch dieses Umstülpen würde sich der Komplex regelrecht von der festen Phase abstoßen. ^[162]



Schema 4.7: Immobilisierung von Salen-Komplexen auf Polyvinylpyridin.

Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse wurde davon abgesehen weitere Salen-Komplexe zu probieren und es wurden stattdessen Ru-Komplexe gewählt. Katalysator **8** wurde auf Polyvinylpyridin sowohl als Pulver als auch auf Raschig-Ringen erfolgreich immobilisiert. Dazu wurde die entsprechende feste Phase mit einer Lösung aus Katalysator **8** in Dichlormethan unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur und über Nacht geschüttelt. Die erhaltenen Katalysatoren waren stark gelb gefärbt. In der angewendeten Testreaktion zeigte das funktionalisierte Polymer eine akzeptable Aktivität, wobei das Polymer bessere Ergebnisse brachte als die entsprechenden Raschig-Ringe (Schema 4.8). Das *leaching* wurde auf ca. 10 % Ruthenium pro Reaktion bestimmt.



Schema 4.8: Testreaktionen für Katalysator **23** (PVP mit Ru-Komplex **8**).

Es wurden auch andere Testreaktionen versucht, jedoch lieferten diese nur ungenaue Ergebnisse oder führten bereits mit nicht-immobilisierten Katalysator zu keinen Umsätzen.

4.3 Ausblick

Im Rahmen der Forschungstätigkeit einen aktiven Palladiumkatalysator unter Verwendung von *Ionischen Flüssigkeiten* zu erhalten konnte eine Erkenntnis als gesichert gelten. Unter den drastischen Reaktionsbedingungen, wie 150 °C Temperatur, war der Katalysator nicht auf der festen Phase zu halten. Weder Palladiumacetat noch der 2-Pyridinaldoximkatalysator **5** konnten unterhalb dieser Bedingungen eine akzeptable Aktivität zeigen, so dass angenommen werden muss, dass eine Optimierung mit dem Katalysator beginnen muss. Unter Umständen würde also eine andere *task specific ionic liquid* bessere Ergebnisse zeigen. Dabei kann sowohl die *Ionische Flüssigkeit* als auch der immobilisierte Katalysator anderweitig gewählt und kombiniert werden. Auf der anderen Seite kann auch das gesamte Konzept besser für Phasengemische fest-gasförmig anstatt fest-flüssig geeignet sein. Dabei würde der Katalysator deutlich weniger Stress ausgesetzt sein. Jedoch sind gerade in der organischen Synthese Gasreaktionen weniger gefragt.

Das Konzept, die Imidazoliumphase dahingehend zu modifizieren, dass sie einen Katalysator aufnehmen kann, hat mehr Potenzial. In der vergangenen Forschungstätigkeit konnte zwar nicht die gewünschte Aktivität erreicht werden, jedoch sind die entwickelten Katalysatoren ein guter Schritt in die richtige Richtung. Es wurde bereits angedacht, die Aktivität zu steigern, in dem der Abstand zwischen polymeren Rückgrat und funktioneller Gruppe (Imidazol) durch Einbau z.B. von CH₂-Gruppen vergrößert wird (Abbildung 4.2). Dies kann beispielsweise durch die Polymerisation von in Kapitel 3.3.7 beschriebenen 1-Methyl-3-pent-4-enylimidazoliumbromid geschehen.

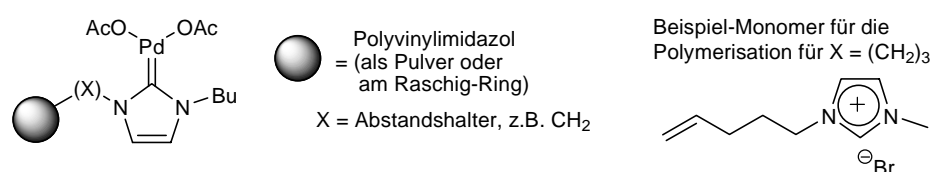
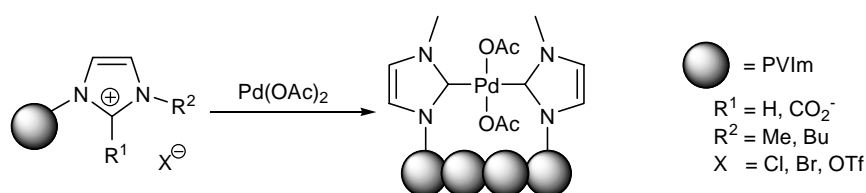


Abbildung 4.2: Abstandshalter zwischen polymeren Rückgrat und Imidazoliumgruppe.

Ebenfalls wurde erkannt, dass unter vielen verschiedenen Möglichkeiten Palladium mit Imidazol zu komplexieren nicht alle gleich gut geeignet sind. Möglicherweise kann auch hier eine bessere Vorschrift gefunden werden einen aktiven Palladiumkomplex auf eine funktionalisierte Phase zu bringen, wobei die Methode nach Strassner in DMSO bereits recht erfolgreich ist. Im Zusammenhang mit Katalyse an fester Phase kann auch eine Verringerung der Beladung an funktionellen Gruppen nützlich sein. Ist die Beladung zu hoch könnte der Katalysator durch Überkomplexierung inaktiv werden, wie Glorius es beschrieben hat. ^[136-137]



Schema 4.9: Dimerer Pd-Carben-Komplex von Polyvinylimidazol (PVIm).

Bei der Evaluierung der Polyvinylpyridinphase auf die Aufnahmefähigkeit von Übergangsmetallkomplexen steht als Problem im Vordergrund, dass sich die zunächst immobilisierten Komplexe sehr leicht wieder von der festen Phase lösen. Da die polymere Phase sehr sorgfältig für den Einsatz vorbereitet wurde kann dahingehend wenig optimiert werden. Bei der Suche nach geeigneten Katalysatoren, die auf der festen Phase immobilisiert werden sollen, muss auch beachtet werden, dass die Reaktionsbedingungen für den anschließenden Einsatz dieser Katalysatoren passend sind. Ideal sind homogene Reaktionen bei milden Reaktionsbedingungen und ohne Feststoffbildung. So könnte gewährleistet sein, dass die feste Katalysatorphase gleich bleibende Aktivität bietet. Eine geeignete Kombination aus diesen Voraussetzungen ist nicht leicht zu finden, dennoch könnten weitere Beispiele gefunden werden, die sich lohnen würden zu testen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Vorbemerkungen

Reaktionen

In der Regel wurden die Testreaktionen in mit Kappen verschlossenen Mikrowellenröhrchen durchgeführt. Alle Reaktionen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Gegebenenfalls wurden die Glasgeräte zuvor im Hochvakuum ausgeheizt. Für die Reaktionen wurde meist ein Magnetrührer benutzt, während für die Beladung der Polymere ein Schüttler diente um den Abrieb gering zu halten.

Lösungsmittel

Wenn nicht anders angegeben sind die Lösungsmittel direkt ohne Vorbehandlung eingesetzt worden. Die Lösungsmittel Ethylacetat, Petroleether und Dichlormethan sind stets nach Destillation benutzt worden. Absolute Lösungsmittel sind nach Standardverfahren ^[172] getrocknet worden. Die *Ionischen Flüssigkeiten* wurden kommerziell erworben und sind erhältlich bei Acros, Merck und Solvent Innovation.

Flash- und Dünnschichtchromatografien

Qualitative Dünnschichtchromatogramme wurden auf Kieselgel-beschichteten Aluminiumfolien 60 F₂₅₄ der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit einer UV-Lampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) und anschließender Tauchung in Kaliumpermanganat-Lösung oder Anisaldehyd-Lösung. Gegebenenfalls wurde noch mit einem Heißluftföhn erwärmt. Die Säulenchromatografie wurde nach dem Prinzip der Flash-Chromatografie mit Kieselgel der Firma Baker (Korngröße: 0.03 – 0.06 nm) bei schwachem Überdruck durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten DPX-200 (200 MHz) und AVS-400 (400 MHz) von der Firma Bruker bei Raumtemperatur aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind jeweils angegeben. Zur Kalibration wurde auf das entsprechende Lösungsmittel eingestellt. Die chemische Verschiebung δ ist in [ppm] angegeben, die Kopplungskonstanten J in [Hz]. Für die Signalmultiplizitäten gelten folgende Abkürzungen: s= Singulett, d= Duplett, t= Triplet, q= Quartett, m= Multipllett, dd= Doppelduplett.

^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät AVS-400 (100 MHz) von der Firma Bruker aufgenommen. Für die Proben gelten dieselben Bedingungen, wie für die ^1H -NMR-Spektren. Der Substitutionsgrad der Signale wurde mit der DEPT-Aufnahmetechnik (*Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer*) bestimmt. Für die Kennzeichnung gelten folgende Abkürzungen: q = primär (CH_3), t = tertiär (CH_2), d = sekundär (CH), s = quartär (C).

Gaschromatografien

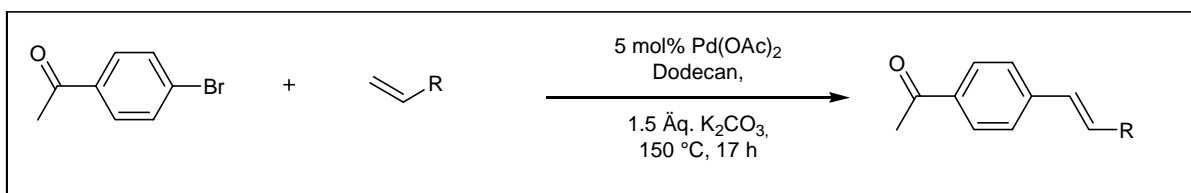
Die Gaschromatogramme wurden an zwei Geräten von Hewlett & Packard der HP 6890 Serie durchgeführt. Da beide Geräte benutzt wurden, wurden die Geräte zur Unterscheidung mit den Kennzeichnungen MS und PAM versehen. Die Retentionszeit R_T wird in [min] angegeben. Das Heizprogramm sieht vor bei 50 °C 1 min. zu halten, dann mit 20 °C/min. auf 300 °C zu erhitzen und für 6.5 min. bei 300 °C zu halten. (Säule: 30m, \varnothing 0.32 mm, 81.1 kPa, 3.8 mL/min.)

GC-MS-Spektren wurden mit dem Gerät QP-5000, gekoppelt mit dem Gerät GC-17A, der Firma Shimadzu aufgenommen. Das Ionisierungspotential beträgt 70 eV. Die Retentionszeit wird in [min] angegeben. Das Heizprogramm sieht vor bei 50 °C 1 min. zu halten, dann mit 20 °C/min. auf 300 °C zu erhitzen und für 6.5 min. bei 300 °C zu halten. (Säule: 90 mL/min, 93 kPa, Detektor 1.60 kV)

Der Ligand des verwendeten 2-Pyridinaldoxim-Katalysators **5** wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michel Vaultier an der Université de Rennes hergestellt.

Die *leaching*-Experimente wurden wie folgt vorgenommen. Um das Ausmaß des Ausblutens eines immobilisierten Katalysators zu bestimmen wurde nach der jeweiligen Testreaktion der komplette Inhalt eines Reaktionsgefäßes entnommen und vom Katalysator getrennt. Die Reaktionsmasse wurde anschließend bei 130°C mit Königswasser (2/3 konz. HCl, 1/3 konz. HNO_3) aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt mit etwas bisdestilliertem Wasser durch eine Spritze mit Feinfritte von Feststoff befreit und zur ICP-MS-Messung übergeben. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in ppm angegeben.

5.2 Heck-Reaktion mit Pd(OAc)₂ in Dodecan – verschiedene Substrate



Durchführung

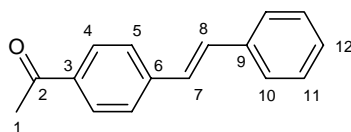
In einem Mikrowellenröhrchen werden 5.6 mg Pd(OAc)₂ vorgelegt und mit 2 mL Dodecan versetzt. Anschließend werden 100 mg (0.5 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Bromacetophenon, 1.2 Äq. (0.6 mmol) der Vinyl-Verbindung und 104 mg (0.75 mmol, 1.5 Äq.) Kaliumcarbonat zugegeben und der Rundkolben verschlossen. Es wird 17 h über Nacht bei 150 °C gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wird der Inhalt filtriert und das Filtrat über eine Säule gegeben. Mit *n*-Hexan wird das Dodecan eluiert und mit einem Gemisch *n*-Hexan/EE 10:1 das Produkt. Die letzte Phase wird im Vakuum eingengt. Es bleibt eine leicht gelbe Flüssigkeit zurück, die am Ölvakuum fest wird.

Eintrag	ArBr	Alken	Produkt	GC-Umsatz
1				>99 % Z/E = 7:10
2				>99 %
3				>99 %

Die Identität der Reaktionsprodukte wurde über GC, GC-MS und NMR festgestellt.

Charakterisierung von

(E)-4-Styrylacetophenon **24**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 2.61 (s, 3H, C1), 7.11-7.25 (dd, 2H, *J*_{HH}=16.38 Hz, C7/C8), 7.30 (t, 2H, *J*_{HH}=7.52 Hz, C12), 7.39 (t, 2H, *J*_{HH}=7.52 Hz, C11), 7.54 (d, 2H, *J*_{HH}=7.16 Hz, C8), 7.59 (d, 2H, *J*_{HH}=8.52 Hz, C5), 7.96 (d, 2H, *J*_{HH}=8.52 Hz, C4)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 26.73 (q, C1), 126.64 (d, C5), 126.96 (d, C10), 127.59 (d, C7/C8), 128.46 (d, C12), 128.94 (d, C11), 129.02 (d, C4), 136.09 (s, C9), 136.83 (s, C3), 142.15 (s, C6), 197.62 (s, C2)

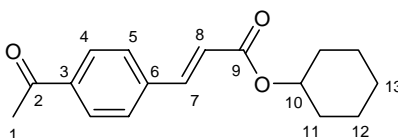
GC-MS: *m/z* = 222 (M⁺), 207, 178, 152, 103, 89;

GC: R_T (PAM) = 8.9 min. (4-Iodacetophenon), 12.90 min. (*E*-Produkt **24**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[173]

Charakterisierung von

(E)-Cyclohexyl-3-(4-acetylphenyl)acrylat **25**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 1.23-1.89 (m, 10H, C11-13), 2.59 (s, 3H, C1), 4.88 (m, 1H, C10), 6.45 (d, 1H, *J*_{HH}=8.0 Hz, C8), 7.58 (d, 2H, *J*_{HH}=4.2 Hz, C5), 7.65 (d, 1H, *J*_{HH}=8.0 Hz, C7), 7.94 (d, 2H, *J*_{HH}=4.1 Hz, C4)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 23.80 (t, C12), 25.46 (t, C13), 26.75 (q, C1), 31.77 (q, C11), 73.14 (d, C10), 121.52 (d, C8), 128.15 (d, C5), 128.90 (d, C4), 137.95 (s, C3), 138.98 (s, C6), 142.73 (d, C7), 165.98 (s, C9), 197.37 (s, C2)

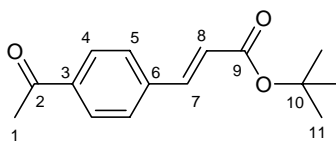
GC-MS: *m/z* = 272 (M⁺), 250, 170, 127, 112, 98, 85, 71, 57;

GC: R_T (MS) = 7.89 min. (*p*-Iodacetophenon), 13.55 min. (*E*-Produkt **25**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[74]

Charakterisierung von

(*E*)-*tert*-Butyl-3-(4-acetylphenyl)acrylat **26**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 1.52 (s, 9H, C11), 2.59 (s, 3H, C1), 6.44 (d, 1H, *J*_{HH}=16.08 Hz, C8), 7.57 (d, 2H, *J*_{HH}=8.53 Hz, C5), 7.59 (d, 1H, *J*_{HH}=7.28 Hz, C7), 7.94 (d, 2H, *J*_{HH}=8.28 Hz, C4)

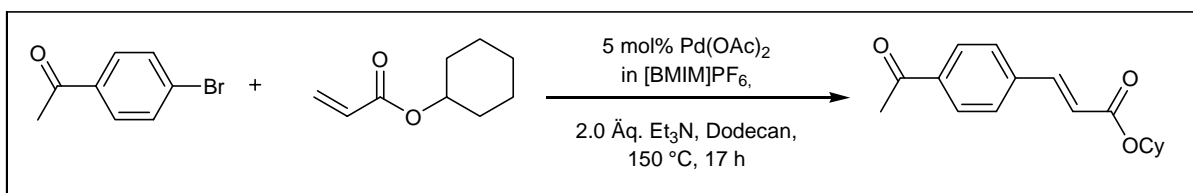
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 26.77 (q, C1), 28.25 (q, C11), 81.02 (s, C10), 122.86 (q, C8), 128.11 (d, C5), 128.91 (d, C4), 137.87 (s, C3), 139.14 (s, C6), 142.05 (d, C7), 165.85 (s, C9), 197.43 (s, C2)

GC-MS: *m/z* = 246 (M⁺), 189, 173, 101;

GC: R_T (MS) = 7.89 min. (4-Iodacetophenon), 11.30 min. (*E*-Produkt **26**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[173]

5.3 Heck-Reaktion mit Pd(OAc)₂ in [BMIM]PF₆



Durchf\u00fchrung

In einem Mikrowellenr\u00f6hrchen werden 5.6 mg Pd(OAc)₂ vorgelegt und in 0.5 mL [BMIM]PF₆ gel\u00f6st. Anschließend werden 100 mg (0.5 mmol, 1.0 \u00c4q.) *p*-Bromacetophenon, 93 mg (0.6 mmol, 1.2 \u00c4q.) Cyclohexylacrylat und 101 mg (0.14 mL, 1.0 mmol, 2.0 \u00c4q.) Triethylamin in 2 mL Dodecan zugegeben und das Druckgef\u00e4\u00df verschlossen. Es wird 17 h \u00fcber Nacht bei 150 °C ger\u00fchrt.

Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgef\u00e4\u00df ge\u00f6ffnet, das Dodecan abpipettiert und die *Ionische Fl\u00fcssigkeit* mit Cyclohexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum eingeeengt und \u00fcber eine kurze Pipettens\u00e4ule gereinigt. Der Umsatz betr\u00e4gt laut GC >99 %. Mit *n*-Hexan wird das Dodecan eluiert und mit einem Gemisch *n*-Hexan/EE 10:1 das Produkt. Die 2. Fraktion wird im Vakuum eingeeengt. Es bleibt eine leicht gelbe Fl\u00fcssigkeit zur\u00fcck, die am \u00d6lvakuum fest wird. Es werden 84 mg (61%) Produkt gewonnen.

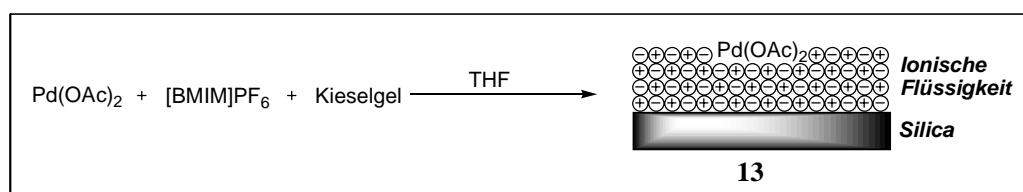
Die Identit\u00e4t des Reaktionsproduktes wurde eindeutig \u00fcber GC, GC-MS und NMR festgestellt.

Wird anstelle von Et₃N *n*-Bu₃N benutzt so wird unter ansonst gleichen Bedingungen auch ein vollst\u00e4ndiger Umsatz festgestellt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Der Versuch kann auch ohne Dodecan, also nur in [BMIM]PF₆ durchgef\u00fchrt werden und liefert ebenfalls vollst\u00e4ndigen Umsatz. Die Ausbeuten wurden nicht bestimmt.

Ohne Katalysator findet unter diesen Bedingungen erwartungsgem\u00e4\u00df keine Reaktion statt.

5.4 Beladung von Kieselgel mit Pd(OAc)₂ in [BMIM]PF₆

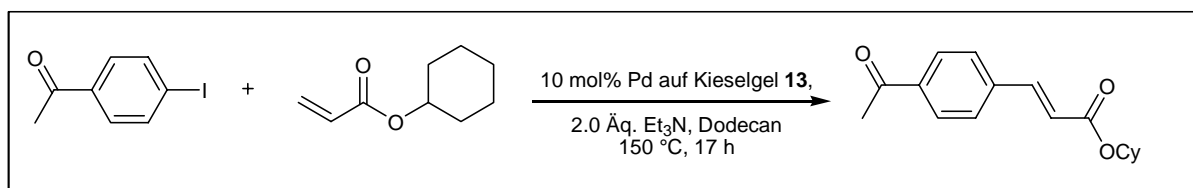


Durchführung

In einem Rundkolben werden 280 mg (1.247 mmol, 1.0 Äq.) Palladiumacetat in 0.36 mL (ca. 500 mg 1.759 mmol, 1.4 Äq.) [BMIM]PF₆ gelöst und in 15 mL THF vorgelegt. Dann werden langsam unter Rühren 5.0 g Kieselgel zugegeben.

Nach zwei Stunden Rühren wird das Lösungsmittel entfernt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bleibt ein braunes Pulver zurück. Die Ausbeute ist mit 6.0 g quantitativ. Die „Molmasse“ des Katalysator-Gels **13** wird auf 4827 g/mol bestimmt, die Pd-Konzentration auf 0.207 mmol/g.

5.5 Heck-Reaktion mit Kieselgel **13** von Acetophenyliodid mit Cyclohexylacrylat



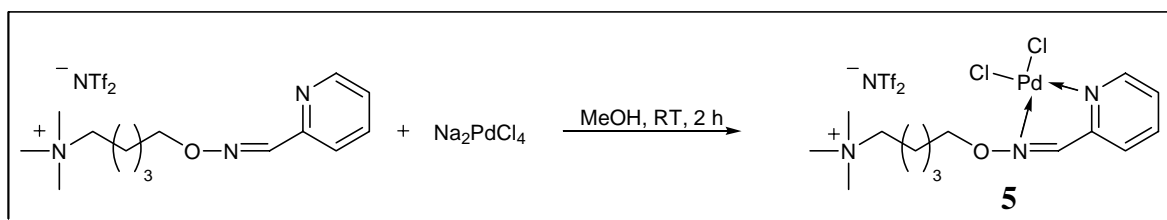
Durchführung

In einem Mikrowellenröhrchen werden 241 mg Kieselgel **13** (10 mol%) vorgelegt und mit 2 mL Dodecan versetzt. Anschließend werden 123 mg (0.5 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Iodacetophenon, 93 mg (0.10 mL, 0.6 mmol, 1.2 Äq.) Cyclohexylacrylat und 101 mg (0.14 mL, 1.0 mmol, 2.0 Äq.) Triethylamin zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 17 h über Nacht bei 150 °C gerührt.

Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und das Kieselgel mit Cyclohexan extrahiert. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und über eine kurze Pipettensäule gereinigt. Es wird ein Lösungsmittelgemisch PE/EE von 10:1 benutzt. Es bleibt eine leicht gelbe Flüssigkeit zurück, die nach Entfernen des Lösungsmittels fest wird. Es wurden 70 mg (51 %) des Produktes isoliert. Außerdem wurden 55 mg (60 %) Cyclohexylacrylat reisoliert.

Die Identität des Reaktionsproduktes wurde über GC, GC-MS und NMR festgestellt.

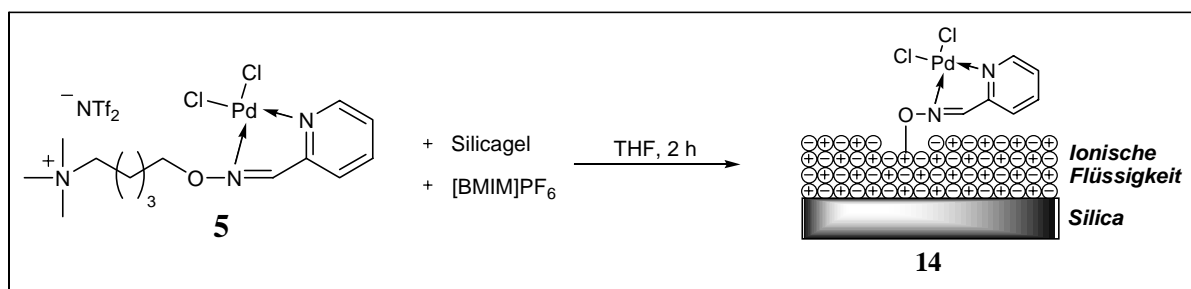
5.6 Herstellung des 2-Pyridinaldoxim-Katalysators 5



Durchführung

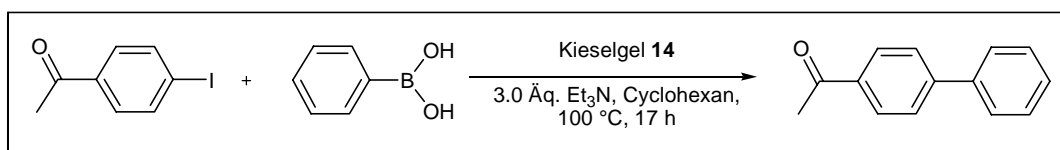
In einem Rundkolben werden 200 mg (0.337 mmol, 1.0 Äq.) des 2-Pyridinaldoxim-Liganden in 1 mL abs. Methanol vorgelegt. Der Oxim-Ligand ist eine viskose, gelbe Flüssigkeit. Zu dieser gelben Lösung werden 133 mg (0.452 mmol, 1.2 Äq.) braunes Natriumtetrachloropalladat, in 1 mL abs. Methanol gelöst, zugetropft. Dabei entsteht ein orangefarbener Feststoff, der ausfällt. Als Nebenprodukt entsteht Natriumchlorid, welches in Methanol löslich ist.

Nach zwei Stunden Rühren wird der Feststoff abfiltriert und mit abs. Methanol gewaschen. Es bleibt ein gelbes Filtrat zurück. Der Feststoff wird anschließend in einem Gläschen unter Vakuum getrocknet. Der Katalysator **5** wird mit einer Ausbeute von 190 mg (71%) gewonnen.

5.7 Darstellung von TSIL-Kieselgel **14***Durchführung*

In einem Rundkolben werden 35 mg (0.049 mmol, 1.0 Äq.) des 2-Pyridinaldoxim-Katalysators **5** in 0.5 mL (ca. 700 mg, 2.46 mmol, 50 Äq.) [BMIM]PF₆ gelöst und in 5 mL THF vorgelegt. Dann werden langsam unter Rühren 1.1 g Kieselgel zugegeben.

Nach zwei Stunden Rühren wird das Lösungsmittel entfernt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bleibt ein beigefarbenes Pulver zurück. Die Ausbeute ist mit 1.90 g quantitativ. Die „Molmasse“ des Katalysator-Pulvers **14** wird auf 38425 g/mol bestimmt, die Pd-Konzentration auf 0.026 mmol/g.

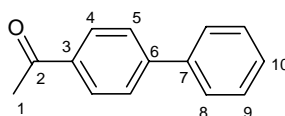
5.8 Suzuki-Reaktion mit Kieselgel 14 von Acetophenyliodid mit Phenylboronsäure**Durchführung**

In einem Mikrowellenröhrchen werden 192 mg Kieselgel **14** vorgelegt und mit 2 mL Cyclohexan versetzt. Anschließend werden 123 mg (0.5 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Iodacetophenon, 67 mg (0.55 mmol, 1.1 Äq.) Phenylboronsäure und 152 mg (0.21 mL, 1.5 mmol, 3.0 Äq.) Triethylamin zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 17 h über Nacht bei 100 °C gerührt.

Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und das Kieselgel mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und über eine kurze Pipettensäule gereinigt. Es wird ein Lösungsmittelgemisch PE/EE von 15:1 benutzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein weißer Feststoff zurück. Der Umsatz beträgt >99 %. Es können 85 mg (87%) Produkt isoliert werden.

Die Identität des Reaktionsproduktes wurde über GC, GC-MS und NMR festgestellt.

Charakterisierung von
4-Acetobiphenyl **27**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 2.64 (s, 3H, C1), 7.41 (t, 1H, C10), 7.48 (t, 2H, C9), 7.63 (d, 2H, C8), 7.69 (d, 2H, C5), 8.04 (d, 2H, C4)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 26.77 (q, C1), 127.36 (d, C5), 127.41 (d, C8), 128.36 (d, C10), 129.04 (d, C9), 129.09 (d, C4), 136.03 (s, C3), 140.03 (s, C7), 145.92 (s, C6), 197.84 (s, C2)

GC-MS: m/z = 196 (M⁺), 181, 152, 76;

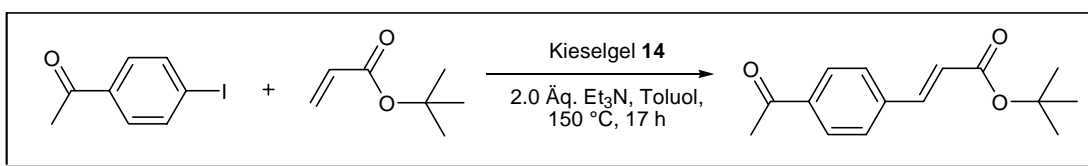
GC: R_T (PAM) = 7.89 min. (4-Bromacetophenon), 11.29 min. (**27**)

R_T (MS) = 7.37 min. (4-Bromacetophenon), 10.91 min. (**27**)

Schmelzpunktbestimmung: 118 °C. (Lit. Smp. 109 - 110 °C)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[132]

5.9 Heck-Reaktion mit Kieselgel **14** von Acetophenylodid mit *tert*-Butylacrylat



Durchführung

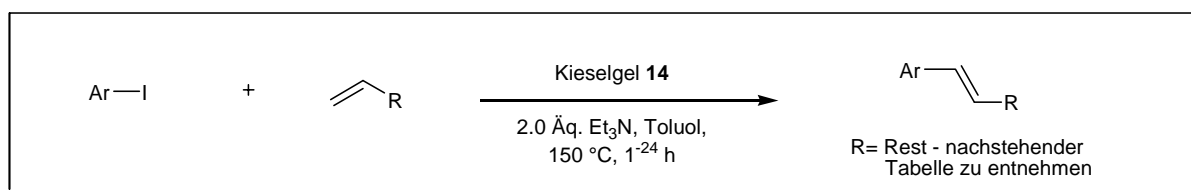
In einem Mikrowellenröhrchen werden 192 mg Kieselgel **14** (ca. 1 mol% Pd) vorgelegt und mit 2 mL Toluol versetzt. Anschließend werden 123 mg (0.5 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Iodacetophenon, 77 mg (0.09 mL, 0.6 mmol, 1.2 Äq.) *tert*-Butylacrylat und 101 mg (0.14 mL, 1.0 mmol, 2.0 Äq.) Triethylamin zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 17 h über Nacht bei 150 °C gerührt.

Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und das Kieselgel mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und über eine kurze Pipettensäule gereinigt. Es wird ein Lösungsmittelgemisch PE/EE von 10:1 benutzt. Es bleibt eine leicht gelbe Flüssigkeit zurück, die nach Entfernen des Lösungsmittels fest wird. Die Ausbeute beträgt 95 mg (77%).

Die Identität des Reaktionsproduktes wurde über GC, GC-MS und NMR festgestellt.

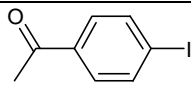
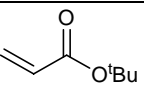
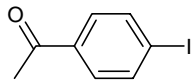
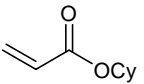
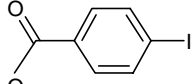
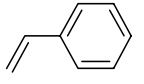
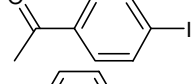
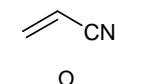
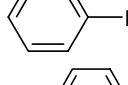
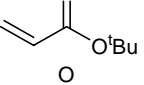
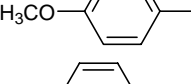
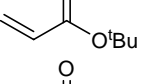
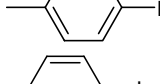
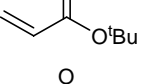
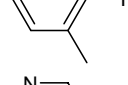
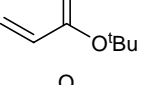
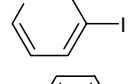
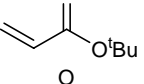
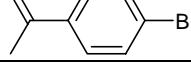
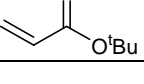
Für die Mehrfachdurchläufe wird das Kieselgel im Reaktionsgefäß belassen und die Reaktion neu beschickt. Das Kieselgel **14** kann auch abfiltriert und getrocknet werden und anschließend in einem neuen Reaktionskolben eingebracht werden, ohne dass Aktivitätsverlust befürchtet werden muss.

Durchlauf	GC-Umsatz	Ausbeute
1	>99 %	95 mg (77 %)
2	>99 %	83 mg (67 %)
3	>99 %	87 mg (71 %)
4	>99 %	105 mg (85 %)
5	>99 %	73 mg (60 %)
6	>99 %	101 mg (82 %)
7	>99 %	95 mg (77 %)

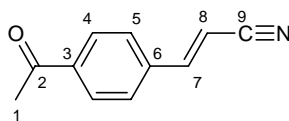
5.10 Heck-Reaktionen mit Kieselgel **14** von Arylhalogeniden und Alkenen*Durchführung*

In einem Mikrowellenröhrchen werden 192 mg Kieselgel **14** (1 mol%) vorgelegt und mit 2 mL Toluol versetzt. Anschließend werden 0.5 mmol (1.0 Äq.) Aryliodid, 0.6 mmol (1.2 Äq.) Alken und 101 mg (0.14 mL, 1.0 mmol, 2.0 Äq.) Triethylamin zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 1-24 h bei 150 °C gerührt.

Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und das Kieselgel mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und über eine kurze Pipettensäule gereinigt. Es wird ein Lösungsmittelgemisch PE/EE von 10:1 benutzt. Reaktionszeiten, Umsätze und Ausbeuten sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Eintrag	ArI	Alken	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
1			1 h	>99 %	100 mg (81) %
2			4 h	>99 %	112 mg (82) %
3			11 h	92 % (E/Z=94:6)	98 mg (88) %
4			5 h	>99 % (E/Z=9:1)	84 mg (98) %
5			23 h	66 %	67 mg (66) %
6			20 h	65 %	44 mg (38) %
7			22 h	55 %	44 mg (40) %
8			22 h	35 %	39 mg (36) %
9			24 h	>99 %	68 mg (66) %
10			17 h	18 %	-

Charakterisierung von

(E)-3-(4-Acetylphenyl)acrylonitril **28**

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 2.61 (s, 3H, C1), 6.01 (d, 1H, *J*_{HH}=16.0 Hz, C8), 7.42 (d, 1H, *J*_{HH}=16.0 Hz, C7), 7.54 (d, 1H, *J*_{HH}=7.16 Hz, C5), 7.97 (d, 2H, *J*_{HH}=7.16 Hz, C4)

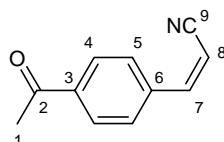
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 26.83 (q, C1), 99.12 (d, C8), 117.67 (s, C9), 127.64 (d, C5), 129.10 (d, C4), 137.59 (s, C3), 138.80 (s, C6), 149.23 (d, C7), 197.17 (s, C2)

GC-MS: *m/z* = 171 (M⁺), 156, 128, 101;

GC: R_T (PAM) = 8.9 min. (4-Iodacetophenon), 10.4 min. (*E*-Produkt **28**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[174]

Charakterisierung von

(Z)-3-(4-Acetylphenyl)acrylonitril **29**

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 2.61 (s, 3H, C1), 5.57 (d, 1H, *J*_{HH}=12.0 Hz, C8), 7.18 (d, 1H, *J*_{HH}=12.0 Hz, C7), 7.54 (d, 1H, *J*_{HH}=7.16 Hz, C5), 7.97 (d, 2H, *J*_{HH}=7.16 Hz, C4)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 26.83 (q, C1), 97.82 (d, C8), 117.67 (s, C9), 127.64 (d, C5), 129.10 (d, C4), 137.59 (s, C3), 138.80 (s, C6), 147.49 (d, C7), 197.17 (s, C2)

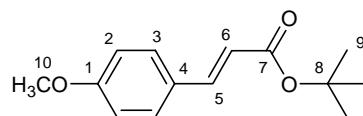
GC-MS: *m/z* = 171 (M⁺), 156, 128, 101;

GC: R_T (PAM) = 8.9 min. (4-Iodacetophenon), 10.1 min. (*Z*-Produkt **29**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[174]

Charakterisierung von

(E)-*tert*-Butyl 3-(4-methoxyphenyl)acrylat **30**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 1.53 (s, 9H, C9), 3.82 (s, 3H, C10), 6.24 (d, 1H, *J*_{HH}=16.04 Hz, C6), 6.88 (d, 2H, *J*_{HH}=8.88 Hz, C2), 7.45 (d, 2H, *J*_{HH}=8.88 Hz, C3), 7.54 (d, 2H, *J*_{HH}=15.68 Hz, C5)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 28.35 (q, C9), 55.45 (q, C10), 80.32 (s, C8), 114.36 (d, C3), 117.83 (d, C6), 127.51 (s, C4), 129.66 (d, C2), 143.31 (d, C5), 161.24 (s, C1), 166.79 (s, C7)

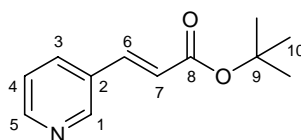
GC-MS: *m/z* = 234 (M⁺), 178, 161, 133;

GC: R_T (PAM) = 8.0 min. (4-Iodanisol), 10.84 min. (Produkt **30**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[175]

Charakterisierung von

(E)-*tert*-Butyl 3-(pyridin-3-yl)acrylat **31**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 1.51 (s, 9H, C10), 6.41 (d, 1H, *J*_{HH}=16.0 Hz, C7), 7.29 (dd, 1H, C4), 7.54 (d, 1H, *J*_{HH}=16.0 Hz, C6), 7.79 (d, 1H, *J*_{HH}=4.0 Hz, C3), 8.55 (dd, 1H, C5), 8.70 (dd, 1H, C1)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 28.24 (q, C10), 81.08 (s, C9), 122.49 (d, C4), 123.78 (d, C7), 130.50 (s, C2), 134.22 (d, C3), 139.86 (d, C6), 149.68 (d, C1), 150.80 (d, C5), 165.67 (s, C8)

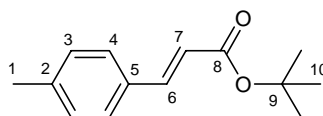
GC-MS: *m/z* = 205 (M⁺), 150, 132, 121, 104, 77;

GC: R_T (PAM) = 6.5 min. (3-Iodopyridin), 9.8 min. (*E*-Produkt **31**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[176]

Charakterisierung von

(*E*)-*tert*-Butyl- 3-*p*-tolylacrylat **32**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 1.54 (s, 9H, C10), 2.36 (s, 3H, C1), 6.32 (d, 1H, *J*_{HH}=16.0 Hz, C7), 7.17 (d, 2H, *J*_{HH}=7.16 Hz, C3), 7.40 (d, 1H, *J*_{HH}=7.16 Hz, C4), 7.56 (d, 2H, *J*_{HH}=16.0 Hz, C6)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 21.56 (q, C1), 28.34 (q, C10), 80.47 (s, C9), 119.21 (d, C7), 128.06 (d, C4), 129.67 (d, C3), 132.04 (s, C5), 140.41 (s, C2), 143.66 (d, C6), 166.67 (s, C8)

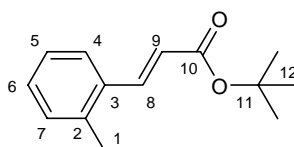
GC-MS: *m/z* = 218 (M⁺), 162, 147, 115, 91;

GC: R_T (PAM) = 7.0 min. (4-Iodtoluol), 10.2 min. (*E*-Produkt **32**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[177]

Charakterisierung von

(*E*)-*tert*-Butyl-3-*o*-tolylacrylat **33**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 1.55 (s, 9H, C12), 2.43 (s, 3H, C1), 6.30 (d, 1H, *J*_{HH}=16.0 Hz, C9), 7.20-7.28 (m, 2H, C5-7), 7.54 (d, 1H, *J*_{HH}=7.16 Hz, C4), 7.89 (d, 2H, *J*_{HH}=16.0 Hz, C8)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 19.90 (q, C1), 28.34 (q, C12), 80.59 (s, C11), 121.22 (d, C9), 126.38 (d, C5), 126.46 (d, C4), 129.84 (d, C6), 130.84 (d, C7), 133.70 (s, C3), 137.62 (s, C2), 141.37 (d, C8), 166.59 (s, C10)

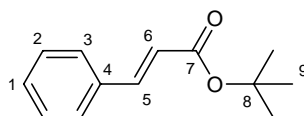
GC-MS: *m/z* = 218 (M⁺), 162, 145, 116, 91;

GC: R_T (PAM) = 6.95 min. (2-Iodtoluol), 9.9 min. (*E*-Produkt **33**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[177]

Charakterisierung von

(*E*)-*tert*-Butyl-3-phenyl-acrylat **34**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 1.50 (s, 9H, C9), 6.33 (d, 1H, *J*_{HH}=16.0 Hz, C6), 7.31-7.33 (m, 3H, C1+2), 7.46 (d, 2H, *J*_{HH}=7.16 Hz, C3), 7.55 (d, 2H, *J*_{HH}=16.0 Hz, C5)

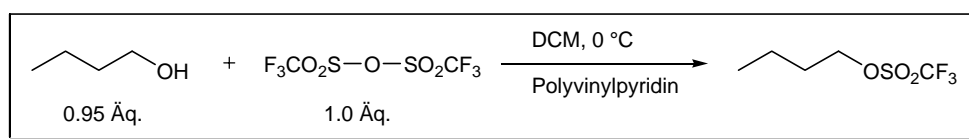
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 28.20 (q, C9), 80.47 (s, C8), 120.21 (d, C6), 127.97 (d, C3), 128.84 (d, C2), 129.98 (d, C1), 134.69 (s, C4), 143.56 (d, C5), 166.32 (s, C7)

GC-MS: *m/z* = 204 (M⁺), 189, 147, 131, 103, 77;

GC: R_T (PAM) = 6.0 min. (Iodobenzol), 9.4 min. (*E*-Produkt **34**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[175]

5.11 Darstellung von Trifluormethansulfonsäurebutylester (BuOTf)



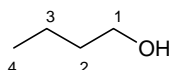
Durchführung

Die Herstellung erfolgt nach einer Versuchsvorschrift von Meunier et. al. ^[109]

In einem Rundkolben werden 250 mg Polyvinylpyridin der Firma Acros in 5 mL abs. CH_2Cl_2 vorgelegt und im Eisbad auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 282 mg (0.17 mL, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) Trifluormethansulfonylanhydrid zugegeben und dann unter intensiven Rühren tropfenweise 70 mg (0.086 mL, 0.95 mmol, 0.95 Äq.) 1-Butanol zugegeben. Die Reaktion ist stark exotherm.

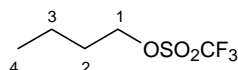
Nach 30 Minuten Rühren wird das Polyvinylpyridin abfiltriert und mit 6 mL CH_2Cl_2 gewaschen. Die organische Phase wird im Schütteltrichter mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung geschüttelt und abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch einmal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und dann abfiltriert. Das CH_2Cl_2 in der klaren Lösung wird im Vakuum entfernt und es bleibt eine leicht rosafarbene Flüssigkeit zurück. Da die Reaktion nicht vollständig abläuft, bleibt immer ein wenig Butanol zurück. Auf eine destillative Trennung wird verzichtet.

Charakterisierung von 1-Butanol



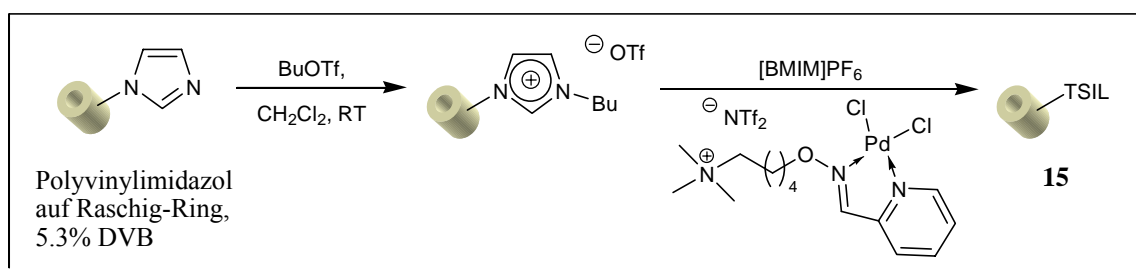
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3 = 7.26$ ppm): $\delta = 0.9$ (t, 3H, $J_{\text{HH}}=7.15$ Hz, C4), 1.36 (m, 2H, $J_{\text{HH}}=7.3$ Hz, C3), 1.51 (m, 2H, $J_{\text{HH}}=6.7$ Hz, C2), 1.93 (s, 1H, OH), 3.61 (t, 2H, $J_{\text{HH}}=6.4$ Hz, C1)

Charakterisierung von Trifluormethansulfonsäurebutylester ^[109]



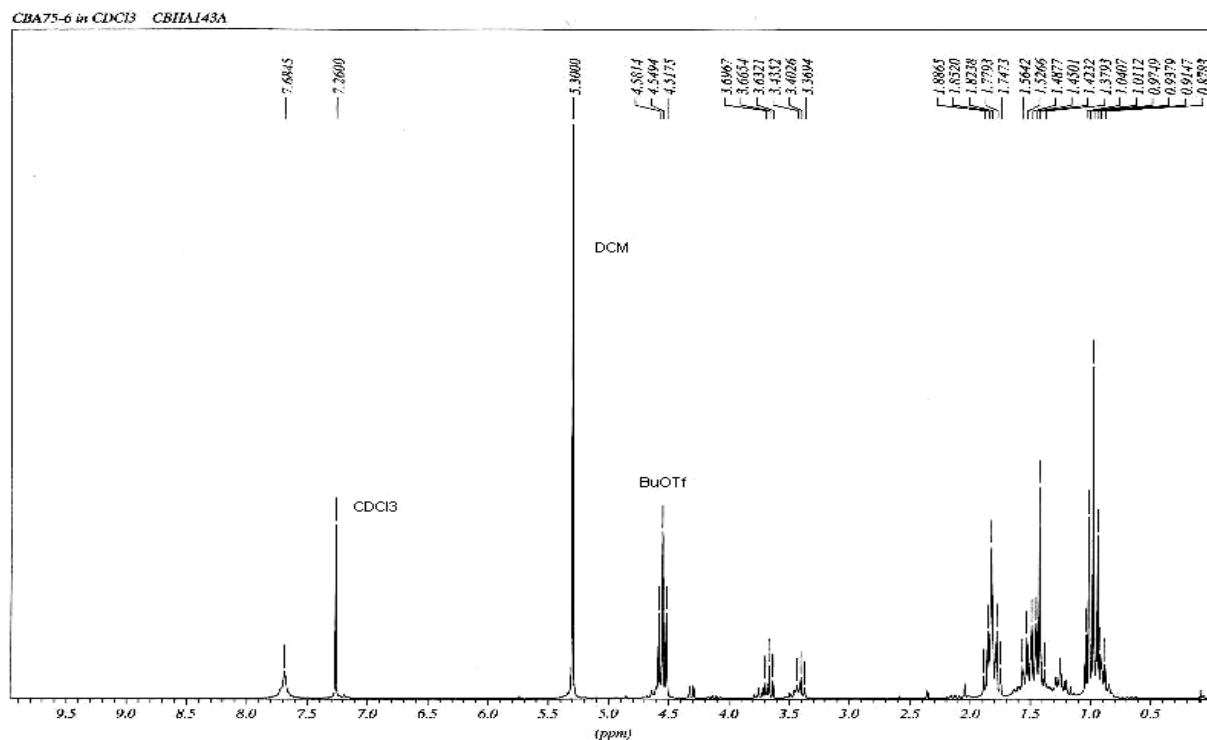
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3 = 7.26$ ppm): $\delta = 0.99$ (t, 3H, $J_{\text{HH}}=7.3$ Hz, C4), 1.46 (m, 2H, $J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, C3), 1.82 (m, 2H, $J_{\text{HH}}=6.4$ Hz, C2), 4.55 (t, 2H, $J_{\text{HH}}=6.4$ Hz, C1)

5.12 Darstellung der TSIL-Raschig-Ringe 15

*Durchführung*

Zur Funktionalisierung werden Raschig-Ringe, die mit Polyvinylimidazol und 5.3 % Divinylbenzol auspolymerisiert wurden, genommen und gewogen.

In einem Schlenkcolben werden die Raschig-Ringe bis zur Bedeckung in CH_2Cl_2 vorgelegt. Das frisch hergestellte Butyltriflat wird hinzu gegeben und bei RT geschüttelt. Per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wird der Verbrauch von Butyltriflat kontrolliert, in dem das an der Reaktion nicht teilnehmende Butanol als „Standard“ verwendet wird. Verglichen werden die Triplets bei 4.6 ppm (Butyltriflat) und 3.4 ppm (Butanol). Bei 3.7 ppm tritt ein weiteres Triplet auf, welches durch ein wenig Dibutylether verursacht wird.



Nach Beendigung der Reaktion werden die Ringe mit CH_2Cl_2 ausgiebig gespült und im Hochvakuum getrocknet.

Die Beladung mit Imidazol-Gruppen beträgt 0.4 mmol/g. Ein Raschig-Ring wiegt im Durchschnitt 357 mg, was zu einer Beladung von ca. 0.142 mmol pro Ring führt. Nach der Quaternisierung wiegt ein Raschig-Ring im Durchschnitt 416 mg.

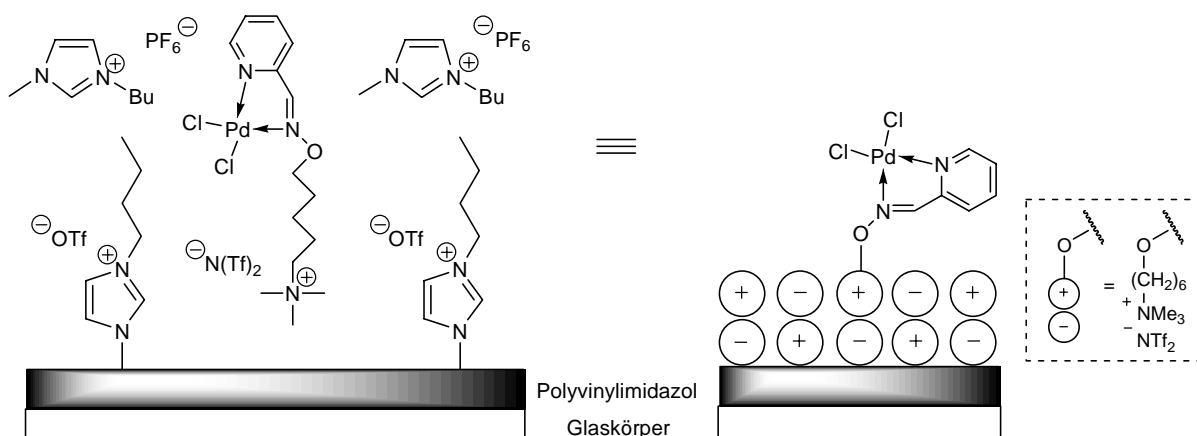
Anschließend werden für je 2 Raschig-Ringe 17.5 mg (25 μmol) des 2-Pyridinaldoximkatalysators **5** in 0.5 mL $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ca. 1 h bei 120 °C gelöst. Diese rot-orange Lösung wird tropfenweise zu den vorgelegten Raschig-Ringen gegeben und der Schlenkkolben mit CH_2Cl_2 zur vollständigen Bedeckung der Ringe aufgefüllt. Es wird für 6 Tage leicht geschüttelt.

Noch im Kolben wird das CH_2Cl_2 im Vakuum entfernt und dann erst werden die Ringe herausgenommen. Die TSIL-Raschig-Ringe **15** werden im Hochvakuum getrocknet und gewogen. Die Katalysator-Lösung wiegt 707 mg. Wird das in Beziehung gesetzt mit der Gewichtszunahme kann ungefähr die Beladung mit Katalysator bestimmt werden.

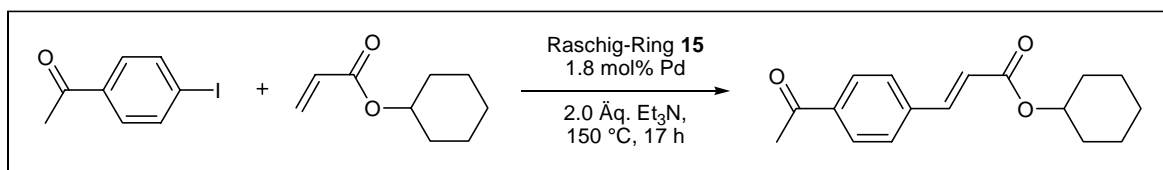
Im Folgenden sind zwei Beispiele angegeben:

Ring **15.1** : 677 mg (+ 261 mg) \rightarrow 9.1 μmol Pd

Ring **15.2** : 622 mg (+ 206 mg) \rightarrow 7.2 μmol Pd



5.13 Heck-Reaktion von Acetophenyliodid mit Cyclohexylacrylat mit TSIL-Raschig-Ring 15



Durchführung

In einem Mikrowellenröhrchen wird ein TSIL-Raschig-Ring **15** in 2 mL Toluol vorgelegt. Anschließend werden 123 mg (0.5 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Iodacetophenon, 93 mg (0.10 mL, 0.6 mmol, 1.2 Äq.) Cyclohexylacrylat und 101 mg (0.14 mL, 1.0 mmol, 2.0 Äq.) Triethylamin zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 17 h über Nacht bei 150 °C gerührt. Dies wird erreicht, in dem ein kleiner Rührkern in den Raschig-Ring hineinlegt wird, so dass langsam gerührt werden kann.

Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und der Inhalt mit Toluol über einen Nutschentrichter gegeben. Der Raschig-Ring wird mit Toluol gründlich gespült. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und über eine kurze Pipettensäule gereinigt. Per GC lässt sich ein vollständiger Umsatz detektieren. Zur besseren Reinigung wird eine Säulenchromatografie mit einem Lösungsmittelgemisch PE/EE von 10:1 durchgeführt. Es kann eine leicht gelbe Flüssigkeit isoliert werden, die nach Trocknen im Hochvakuum fest wird. Die Ausbeute beträgt 97 mg (79 %).

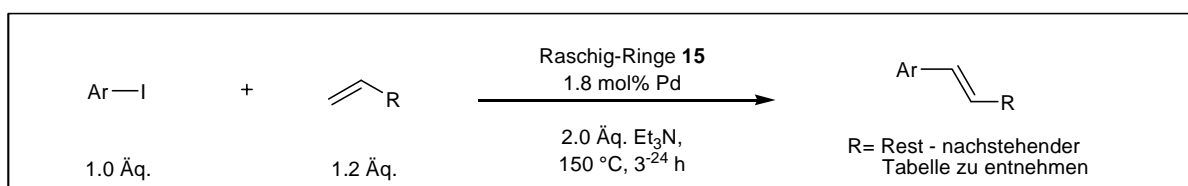
Wird diese Reaktion analog mit *tert*-Butylacrylat durchgeführt so kann ebenfalls mit einem vollständigen Umsatz gerechnet werden. Es können 122 mg (99 %) Produkt isoliert werden.

Ein Raschig-Ring kann für mindestens 10 Durchläufe mit *tert*-Butylacrylat benutzt werden.

Durchlauf	GC-Umsatz	Ausbeute
1	>99 %	93 mg (76 %)
2 ^a	>99 %	126 mg (93 %)
3	>99 %	108 mg (88 %)
4	>99 %	110 mg (89 %)
5	>99 %	123 mg (99 %)
6	>99 %	115 mg (93 %)
7	>99 %	122 mg (99 %)
8	>99 %	121 mg (98 %)
9	>99 %	123 mg (99 %)
10	>99 %	118 mg (96 %)

[a] mit Cyclohexylacrylat.

5.14 Heck-Reaktionen mit TSIL-Raschig-Ringen 15 von Aryliodiden mit Alkenen

*Durchführung*

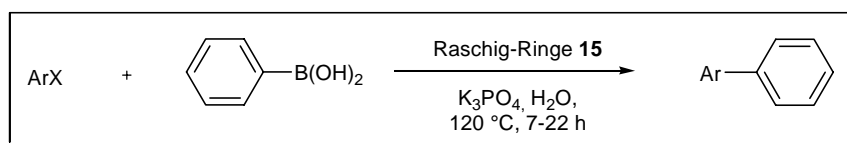
In einem Mikrowellenröhrchen wird ein TSIL-Raschig-Ring **15** in 2 mL Toluol vorgelegt. Anschließend werden 0.5 mmol (1.0 Äq.) Aryliodid, 0.6 mmol (1.2 Äq.) Alken und 101 mg (0.14 mL, 1.0 mmol, 2.0 Äq.) Triethylamin zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 3-24 h über Nacht bei 150 °C gerührt. Dies wird erreicht, in dem ein kleiner Rührkern in den Raschig-Ring hineinlegt wird, so dass langsam gerührt werden kann.

Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und der Inhalt mit Toluol über einen Nutschentrichter gegeben. Der Raschig-Ring wird mit Toluol gründlich gespült. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und über eine kurze Pipettensäule gereinigt. Es wird ein Lösungsmittelgemisch PE/EE von 10:1 benutzt.

Reaktionszeiten, Umsätze und Ausbeuten sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Eintrag	ArI	Alken	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
1			3 h	>99 %	93 mg (76 %)
2			5 h	>99 %	134 mg (98 %)
3			7 h	92 % (nur E)	87 mg (78 %)
4			17 h	>99 % (E/Z=4:1)	77 mg (90 %)
5			17 h	68 %	72 mg (70 %)
6			24 h	87 %	52 mg (44 %)
7			23 h	73 %	53 mg (49 %)
8			23 h	63 %	45 mg (41 %)
9			23 h	>99 %	87 mg (85 %)

5.15 Suzuki-Reaktionen mit TSIL-Raschig-Ringen **15** von Arylhalogeniden mit Phenylboronsäure



Durchführung

In einem Mikrowellenröhrchen wird ein TSIL-Raschig-Ring **15** in 2 mL H₂O vorgelegt. Anschließend werden 0.5 mmol (1.0 Äq.) Arylhalogenid, 67 mg (0.55 mmol, 1.1 Äq.) Phenylboronsäure und 212 mg (1.0 mmol, 2.0 Äq.) K₃PO₄ zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 7-23 h über Nacht bei 120 °C gerührt. Dies wird erreicht, in dem ein kleiner Rührkern in den Raschig-Ring hineinlegt wird, so dass langsam gerührt werden kann. Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und der Inhalt mit EE/H₂O extrahiert. Der Raschig-Ring wird mit EE gründlich gespült. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und das Produkt erhalten.

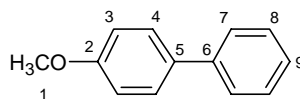
Reaktionszeiten, Umsätze und Ausbeuten sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

ArX	Boronsäure	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
		7 h	>99 %	82 mg (84 %)
		17 h ^[a]	>99 %	90 mg (86 %)
		17 h ^[a]	87 %	54 mg (70 %)
		22 h	56 %	40 mg (41 %)

Ein TSIL-Ring **15** kann mindestens fünfmal eingesetzt werden, wobei mit stetigem Aktivitätsverlust zu rechnen ist.

Durchlauf	GC-Umsatz	Ausbeute
1	>99 %	82 mg (84 %)
2	77 %	66 mg (67 %)
3	93 %	75 mg (76 %)
4	>99 %	98 mg (99 %)
5	86 %	71 mg (72 %)

Charakterisierung von 4-Methoxybiphenyl **35**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 3.87 (s, 3H, C1), 7.00 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=8.79$ Hz, C3), 7.33 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=7.35$ Hz, C9), 7.44 (t, 2H, $J_{\text{HH}}=7.60$ Hz, C8), 7.57 (t, 4H, $J_{\text{HH}}=8.45$ Hz, C4/C7)

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 55.47 (q, C1), 114.35 (d, C3), 126.79 (d, C9), 126.87 (d, C7), 128.29 (d, C4), 128.85 (d, C8), 133.93 (s, C6), 140.98 (s, C5), 159.31 (s, C2)

GC-MS: m/z = 4-Methoxybiphenyl = 184 (M⁺), 169, 141, 115, 76;

GC: R_T (MS) = 6.40 min. (4-Bromanisol), 9.94 min. (**35**)

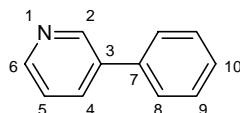
R_T (PAM) = 7.18 min. (4-Iodanisol), 9.74 min. (**35**)

Schmelzpunktbestimmung: 85 °C. (Lit. Smp. 83 - 84 °C)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[148]

Charakterisierung von

3-Phenylpyridin **36**



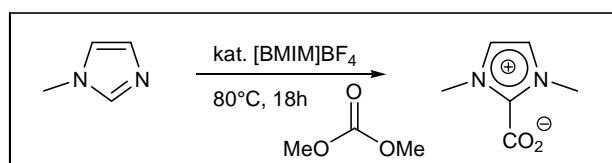
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 7.35 (dt, 1H, C5), 7.40 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=7.16$ Hz, C10), 7.48 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=7.84$ Hz, C9), 7.58 (t, 2H, $J_{\text{HH}}=7.16$ Hz, C8), 7.87 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=7.84$ Hz, C4) 8.59 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=4.72$ Hz, C6), 8.86 (s, 1H, C2)

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 123.63 (d, C5), 127.33 (d, C8), 128.18 (d, C10), 129.16 (d, C9), 134.44 (d, C4), 136.73 (s, C3), 137.91 (s, C7), 148.41 (d, C6), 148.54 (d, C2)

GC: R_T (MS) = 4.3 min. (3-Brompyridin), 8.4 min. (**36**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[178]

5.16 Synthese von 4,5-Dihydro-1,3-dimethyl-imidazolium-2-carboxylat

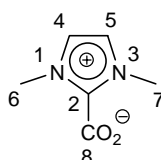


Durchführung

In einem unter Hochvakuum ausgeheizten und mit Argon belüfteten Rundkolben werden 1026 mg 1-Methylimidazol (12.5 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt und 1690 mg Dimethylcarbonat (18.75 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben. Anschließend wird 18 h über Nacht bei 120°C gerührt. Der entstandene weiße Feststoff wird nach dem Abkühlen abfiltriert und mit abs. CH₂Cl₂ gewaschen. Es können 735 mg (42%) Produkt isoliert werden.

Charakterisierung von

4,5-Dihydro-1,3-dimethyl-imidazolium-2-carboxylat **37**

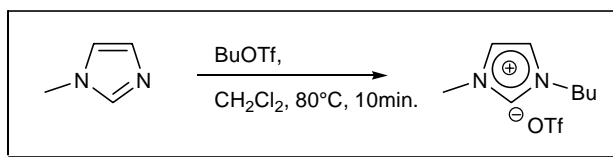


¹H-NMR (400 MHz, D₂O = 4.79 ppm): δ = 3.868 (s, 6H, C6+7), 7.373 (d, 1H, C4+5)

¹³C-NMR (400 MHz): δ = 35.50 (q, C6/C7), 36.72 (q, C6/C7), 123.05 (d, C4/C5), 123.29 (d, C4/C5), 158.29 (d, C2), 160.64 (s, C8)

Dieses Produkt wird in der Literatur beschrieben und die Werte konnten grob bestätigt werden. ^[107] Verunreinigungen, die nicht beseitigt werden konnten, weisen auf Reste von 1-Methylimidazol hin.

5.17 Synthese von 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtriflat - [BMIM]OTf

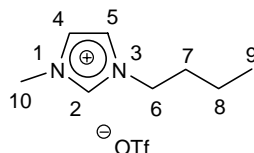


Durchführung

In einem unter Hochvakuum ausgeheizten und mit Argon belüfteten Rundkolben werden 164 mg 1-Methylimidazol (2.0 mmol, 0.16 mL, 1.0 Äq.) vorgelegt und 412 mg Butyltriflat (2.0 mmol, 1.5 Äq.) in 3 mL CH₂Cl₂ zugegeben. Die Reaktion ist stark exotherm. Anschließend wird noch 5 min. gerührt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 150 °C getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ und es können etwa 580 mg Produkt isoliert werden.

Charakterisierung von

1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtriflat **38**

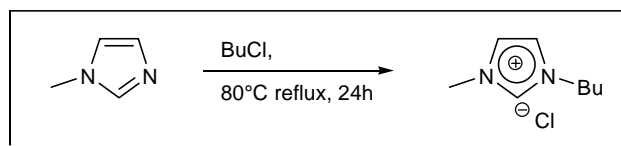


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 0.93 (t, 3H, $J_{\text{HH}}=7.52$ Hz, C9), 1.34 (m, 2H, C8), 1.84 (m, 2H, C7), 3.95 (s, 3H, C10), 4.18 (t, 2H, $J_{\text{HH}}=7.52$ Hz, C6), 7.36 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=15.88$ Hz, C4/C5), 9.05 (s, 1H, C2)

¹³C-NMR (400 MHz): δ = 13.38 (q, C9), 19.45 (t, C8), 32.02 (t, C7), 36.44 (s, C10), 49.94 (t, C6), 122.30 (d, C5), 123.79 (d, C4), 136.77 (d, C2)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[179]

5.18 Synthese von 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-chlorid - [BMIM]Cl



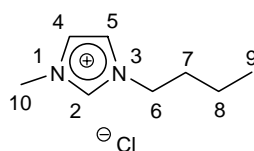
Durchführung

In einem unter Hochvakuum ausgeheizten und mit Argon belüfteten Rundkolben werden 520 mg 1-Methylimidazol (6.33 mmol, 0.5 mL, 1.0 Äq.) vorgelegt und 2050 mg 1-Butylchlorid (22.17 mmol, 3.5 Äq.) zugegeben. Anschließend wird 24 h über Nacht bei 80°C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion liegen zwei Phasen vor. Die obere wird dabei abpipettiert und die untere Phase noch dreimal mit Ethylacetat gewaschen. Die viskose Flüssigkeit wird im Hochvakuum getrocknet. Es können 1.0 g (90%) Produkt isoliert werden.

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[180]

Charakterisierung von

1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid **39**

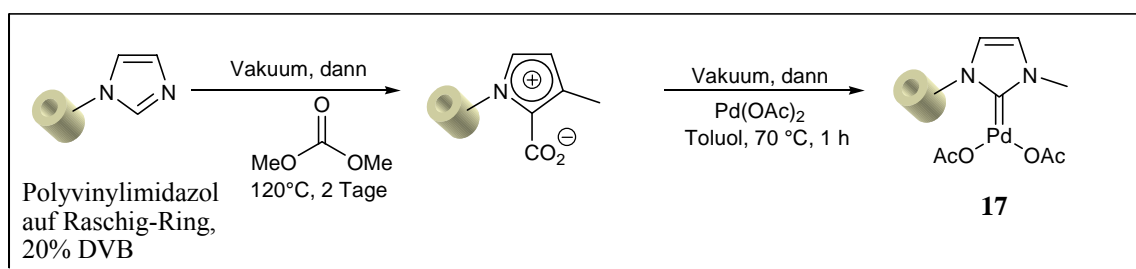


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 0.953 (s, 3H, C9), 1.374 (m, 2H, C8), 1.881 (m, 2H, C7), 4.105 (s, 3H, C10), 4.317 (t, 2H, C6), 7.278 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.76$ Hz, C5), 7.368 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.76$ Hz, C4), 10.604 (s, 1H, C2)

¹³C-NMR (100 MHz): δ = 13.55 (q, C9), 19.60 (t, C8), 32.27 (t, C7), 36.78 (s, C10), 50.02 (t, C6), 121.61 (d, C5), 123.24 (d, C4), 138.59 (d, C2)

Die NMR-Spektren befinden sich im Anhang.

5.19 Darstellung der Raschig-Ringe 17

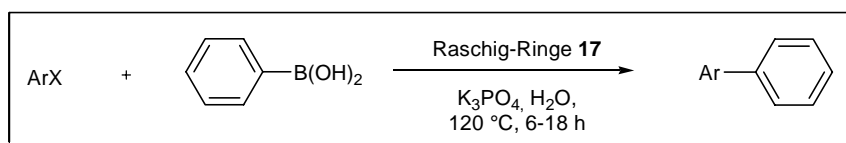


Durchführung

8 Raschig-Ringe mit Polyvinylimidazol (20% DVB) werden mit CH₂Cl₂ gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Anschließend werden die Ringe (2679 mg) in einem flachen Schlenkkolben gegeben und nach evakuieren mit Argon überschichtet. Dann werden 6 mL Dimethylcarbonat bis zur Bedeckung der Ringe zugegeben und auf 120 °C erhitzt. Nach 4 Tagen wird die Reaktion beendet und die Ringe im Hochvakuum getrocknet.

Im Anschluss daran wird eine Palladiumlösung aus 11.2 mg Pd(OAc)₂ (0.5 mmol x 1.2 mol% x 8 Ringe = 0.05 mmol) in 8 mL abs. Toluol bis zur Bedeckung der Ringe zugegeben. Dann wird noch für 3 h auf 70 °C erhitzt und danach die Ringe über einer Nutsche mit abs. Toluol gespült. Nach der Trocknung im Hochvakuum werden die beigen Raschig-Ringe **17** erhalten. Die Ringe haben jetzt ein Gewicht von 2735 mg (+56 mg).

5.20 Suzuki-Reaktionen mit Raschig-Ringen 17 von Arylbromiden mit Phenylboronsäure



Durchführung

In einem Mikrowellenröhrchen wird ein Raschig-Ring **17** in 2 mL H₂O vorgelegt. Anschließend werden 0.5 mmol (1.0 Äq.) Arylbromid, 67 mg (0.55 mmol, 1.1 Äq.) Phenylboronsäure und 212 mg (1.0 mmol, 2.0 Äq.) K₃PO₄ zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 6-18 h über Nacht bei 120 °C gerührt. Dies wird erreicht, in dem ein kleiner Rührkern in den Raschig-Ring hineinlegt wird, so dass langsam gerührt werden kann. Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und der Inhalt mit EE/H₂O extrahiert. Der Raschig-Ring wird mit EE gründlich gespült. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und das Produkt erhalten.

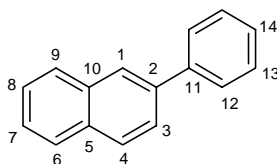
Die Reaktionszeiten, Umsätze und Ausbeuten sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Eintrag	ArBr	Boronsäure	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
1			6 h	>99 %	89 mg (91%)
2			18 h ^a	69 %	25 mg (24%)
3			18 h ^a	25 %	0 mg (0%) ^b
4			18 h ^a	? (0) ^c %	-
5			18 h ^a	? (0) ^c %	-
6			18 h ^a	? (0) ^c %	-

[a] über Nacht; [b] nicht isoliert; [c] weder Edukt noch Produkt konnte detektiert werden.

Die Identität der Reaktionsprodukte wurde über GC, GC-MS und NMR festgestellt.

Charakterisierung von 2-Phenyl-naphthalin **40**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 7.41 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=7.34$ Hz, C14), 7.49-7.55 (m, 4H, C7/8/13), 7.75 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=7.28$ Hz, C12), 7.79 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=1.76$ Hz, C3), 7.89 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.88$ Hz, C4), 7.91 (d, 1H, C6), 7.94 (d, 1H, C9), 8.07 (s, 1H, C1)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 125.74 (C_d, C3), 125.95 (C_d, C8), 126.07 (C_d, C7), 126.42 (C_d, C1), 127.49 (C_d, C14), 127.58 (C_d, C12), 127.79 (C_d, C4), 128.34 (C_d, C9), 128.55 (C_d, C6), 128.99 (C_d, C13), 132.78 (C_s, C5), 133.84 (C_s, C2), 138.72 (C_s, C10), 141.29 (C_s, C11)

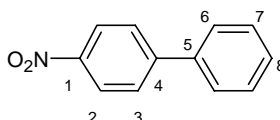
GC-MS: m/z = 204 (M⁺), 101;

GC: R_T (PAM) = 9.04 min. (2-Bromnaphthalin), 12.14 min. (**40**)

Schmelzpunktbestimmung: 102 °C.

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[143]

Charakterisierung von 4-Nitrobiphenyl **41**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 7.47 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=7.16$ Hz, C8), 7.52 (t, 2H, $J_{\text{HH}}=7.32$ Hz, C7), 7.63 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=7.02$ Hz, C6), 7.74 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=8.79$ Hz, C3), 8.30 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=9.78$ Hz, C2)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 124.23 (C_d, C2), 127.51 (C_d, C6), 127.93 (C_d, C3), 129.05 (C_d, C8), 129.29 (C_d, C9), 138.91 (C_s, C5), 147.24 (C_s, C4), 147.77 (C_s, C1)

GC-MS: m/z = 199 (M⁺), 169, 152, 141, 115, 76;

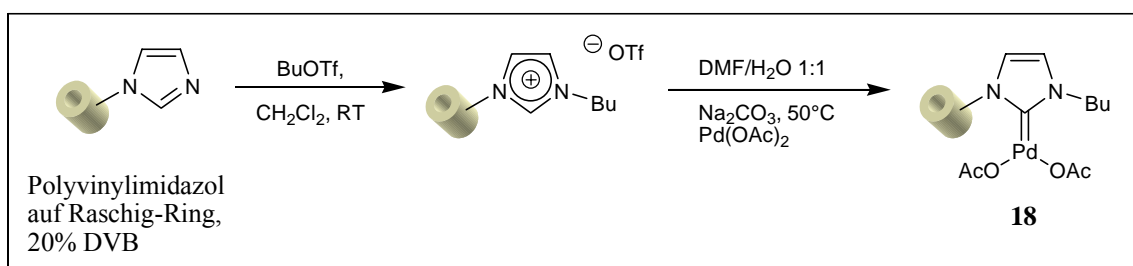
GC: R_T (PAM) = 8.10 min. (4-Iodnitrobenzol), 11.49 min. (**41**)

R_T (MS) = 7.89 min. (4-Bromnitrobenzol), 10.92 min. (**41**)

Schmelzpunktbestimmung: 107-108 °C. (Lit. Smp. 114 °C)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[148]

5.21 Darstellung der Raschig-Ringe 18

*Durchführung*

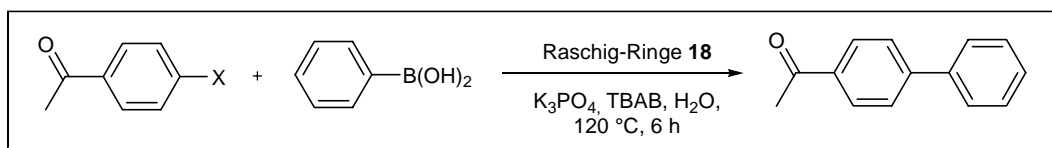
Zur Funktionalisierung werden 5 Raschig-Ringe, die mit Polyvinylimidazol und 20 % Divinylbenzol auspolymerisiert wurden, genommen und gewogen.

In einem Schlenkkolben werden die Raschig-Ringe bis zur Bedeckung in CH_2Cl_2 vorgelegt. Das frisch hergestellte Butyltriflat wird hinzu gegeben und 3 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion werden die Ringe mit CH_2Cl_2 ausgiebig gespült und im Hochvakuum getrocknet. Die Ringe nehmen deutlich an Gewicht zu (5-15 mg).

Es werden für je 5 Raschig-Ringe 5.6 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ($5 \times 0.5 \text{ mmol} \times 1 \text{ mol}\% = 25 \mu\text{mol}$) in 2 mL abs. DMF gelöst. Diese Lösung wird mit 26.5 mg Na_2CO_3 (250 μmol , 10 Äq.) in 2 mL H_2O gemischt und 30 min. gerührt. Anschließend wird dieses Gemisch zu den präparierten Raschig-Ringen gegeben und für 4 h bei 50 °C erwärmt. Nach Beendigung werden die Ringe ausgiebig mit H_2O und MeOH gewaschen. Die Raschig-Ringe **18** werden im Hochvakuum getrocknet und gewogen. Die Ringe nehmen teilweise leicht an Gewicht ab oder bleiben konstant.

Analog erfolgt die Funktionalisierung des Polymerpulvers. Die Resultate sind vergleichbar mit den Raschig-Ringen, allerdings treten Verluste bei der Isolierung des feinen Pulvers auf.

5.22 Suzuki-Reaktionen mit Raschig-Ringen **18** von Arylhalogeniden mit Phenylboronsäure



Durchführung

In einem Mikrowellenröhrchen wird ein Raschig-Ring **18** in 2 mL H₂O vorgelegt. Anschließend werden 0.5 mmol (1.0 Äq.) Acetophenylhalogenid, 73 mg (0.6 mmol, 1.2 Äq.) Phenylboronsäure, 32 mg TBAB (0.1 mmol, 0.2 Äq.) und 212 mg (1.0 mmol, 2.0 Äq.) K₃PO₄ zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 6-18 h über Nacht bei 120 °C gerührt. Dies wird erreicht, in dem ein kleiner Rührkern in den Raschig-Ring hineinlegt wird, so dass langsam gerührt werden kann.

Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und der Inhalt mit EE/H₂O extrahiert. Der Raschig-Ring wird mit EE gründlich gespült. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und das Produkt erhalten.

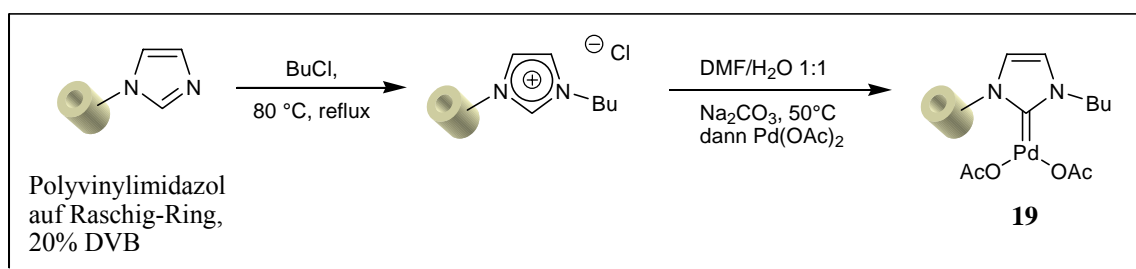
Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse zum Vergleich zwischen funktionalisiertem Polymerpulver und Raschig-Ringen in Abhängigkeit des verwendeten Acetophenylhalogenids und der Reaktionszeit.

Eintrag	Katalysator	X	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
1	PVIm Pulver 20% DVB	Cl	6 h	38 %	-
2	"	Cl	18 h	46 %	-
3	"	Br	6 h	>99 %	98 mg (99 %)
4	PVIm Ringe 20% DVB	Cl	6 h	>99 %	69 mg (70 %)
5	"	Br	6 h	>99 %	90 mg (92 %)

Für Mehrfachdurchläufe mit *p*-Chloracetophenon wird ein Ring nach Extraktion der Reaktionslösung im Hochvakuum getrocknet und wieder verwendet.

Durchlauf	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1	>99 %	69 mg (70 %)
2	>99 %	48 mg (49 %)
3	76 %	31 mg (32 %)
4	40 %	25 mg (25 %)

5.23 Darstellung der Raschig-Ringe 19 mit BuCl



Durchführung

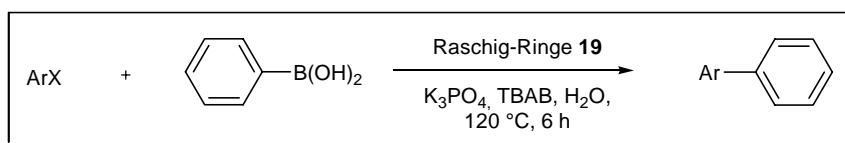
Zur Funktionalisierung werden 5 Raschig-Ringe, die mit Polyvinylimidazol und 20 % Divinylbenzol auspolymerisiert wurden, genommen und gewogen.

In einem Schlenkkolben werden die Raschig-Ringe unter Argon bis zur Bedeckung in BuCl vorgelegt. Es wird 3 Tage unter Rückfluss bei 80 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion werden die Ringe mit EE ausgiebig gespült und im Hochvakuum getrocknet. Die Ringe nehmen deutlich an Gewicht zu.

Es werden für je 5 Raschig-Ringe 11.2 mg Pd(OAc)₂ (5 x 0.5 mmol x 2 mol% = 50 µmol, 1 Äq.) in 4 mL abs. DMF gelöst. Diese Lösung wird zu den Ringen gegeben. Nach 15 min. wird eine Lösung aus 53 mg Na₂CO₃ (0.5 mmol, 10 Äq.) in 4 mL H₂O dazugegeben. Anschließend wird für 5 h bei 50 °C erwärmt. Nach Beendigung werden die Ringe ausgiebig mit MeOH gewaschen. Die Raschig-Ringe werden im Hochvakuum getrocknet und gewogen. Die Ringe nehmen teilweise leicht an Gewicht ab oder bleiben konstant. Die Raschig-Ringe **19** sind hell gelb.

Analog erfolgt die Funktionalisierung des Polymerpulvers. Die Resultate sind vergleichbar mit den Raschig-Ringen, allerdings treten Verluste bei der Isolierung des feinen Pulvers auf.

5.24 Suzuki-Reaktionen mit Raschig-Ringen **19** von Arylhalogeniden mit Phenylboronsäure



Durchführung

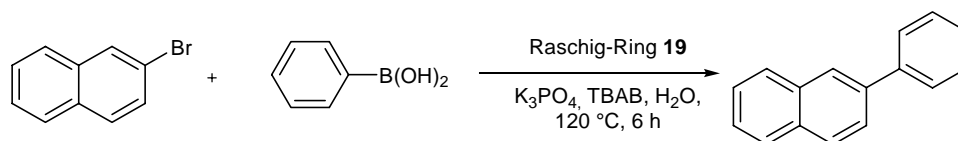
In einem Mikrowellenröhrchen wird ein Raschig-Ring **19** in 3 mL H₂O vorgelegt. Anschließend werden 0.5 mmol (1.0 Äq.) Arylhalogenid, 73 mg (0.6 mmol, 1.2 Äq.) Phenylboronsäure, 32 mg TBAB (0.1 mmol, 0.2 Äq.) und 212 mg (1.0 mmol, 2.0 Äq.) K₃PO₄ zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 6 h bei 120 °C gerührt. Dies wird erreicht, in dem ein kleiner Rührkern in den Raschig-Ring hineinlegt wird, so dass langsam gerührt werden kann.

Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und der Inhalt mit EE/H₂O mehrmals ausgekocht. Danach sollte der Raschig-Ring gründlich von Reaktionsresten befreit sein. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und das Produkt erhalten. Je nach Reaktionspartner hat der Ring gegebenenfalls die Farbe von hell gelb nach braun oder grau geändert. Umsätze und Ausbeuten sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Eintrag	Arylhalogen	Zeit	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1		6 h	>99 %	57 mg (58 %)
2		6 h ^[a]	>99 %	49 mg (50 %)
3		6 h	>99 %	80 mg (82 %)
4		6 h	78 %	69 mg (69 %)
5		6 h	98 %	68 mg (88 %) (E/Z=5:1)
6		6 h	>99 %	58 mg (57 %)

[a] 2. Durchlauf.

Für Mehrfachdurchläufe wird ein Raschig-Ring **19** nach Extraktion der Reaktionslösung im Hochvakuum getrocknet und wieder verwendet.

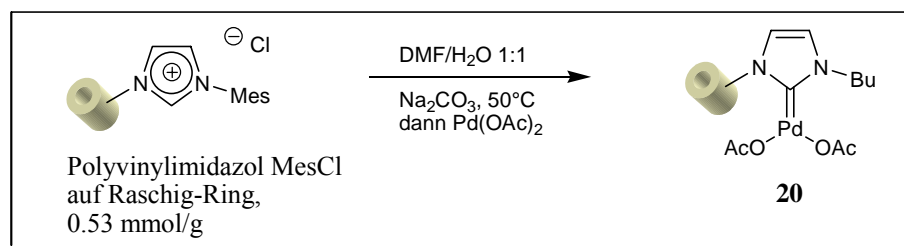


Durchlauf	mmol Substrat	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
1	0.5	6 h	>99 %	58 mg (57 %)
2	1.0	6 h	>99 %	156 mg (76 %)
3	0.5	6 h	>99 %	86 mg (84 %)

Die Versuche mit funktionalisiertem Polymerpulver wurden analog durchgeführt.

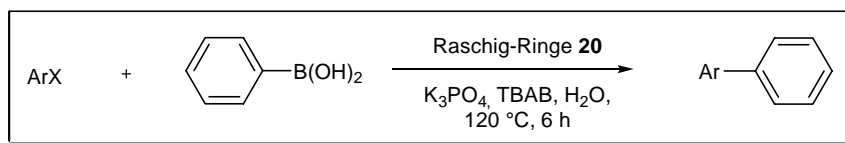
Eintrag	Katalysator	X	Zeit	GC-Umsatz	Ausbeute
1	PVIm Pulver 20% DVB	Cl	6 h	85 %	40 mg (41 %)
2	"	Cl	18 h	>99 %	50 mg (51 %)
3	"	Br	6 h	>99 %	64 mg (65 %)

Die Identität der Reaktionsprodukte wurde über GC, GC-MS und NMR festgestellt.

5.25 Darstellung der Raschig-Ringe **20***Durchführung*

Es werden für je 5 Raschig-Ringe 11.2 mg Pd(OAc)₂ (5 x 0.5 mmol x 2 mol% = 50 µmol, 1 Äq.) in 4 mL abs. DMF gelöst. Diese Lösung wird zu den Ringen gegeben. Nach 15 min. wird eine Lösung aus 53 mg Na₂CO₃ (0.5 mmol, 10 Äq.) in 4 mL H₂O dazugemischt. Anschließend wird für 3 h bei 50 °C erwärmt. Nach Beendigung werden die Ringe ausgiebig mit MeOH gewaschen. Die Ringe werden im Hochvakuum getrocknet und gewogen. Die Raschig-Ringe **20** sind beige.

5.26 Suzuki-Reaktionen mit Raschig-Ringen **20** von Arylhalogeniden mit Phenylboronsäure



Durchführung

In einem Mikrowellenröhrchen wird ein Raschig-Ring **20** in 3 mL H₂O vorgelegt. Anschließend werden 0.5 mmol (1.0 Äq.) Arylhalogenid, 73 mg (0.6 mmol, 1.2 Äq.) Phenylboronsäure, 32 mg TBAB (0.1 mmol, 0.2 Äq.) und 212 mg (1.0 mmol, 2.0 Äq.) K₃PO₄ zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 6 h bei 120 °C gerührt. Dies wird erreicht, in dem ein kleiner Rührkern in den Raschig-Ring hineinlegt wird, so dass langsam gerührt werden kann.

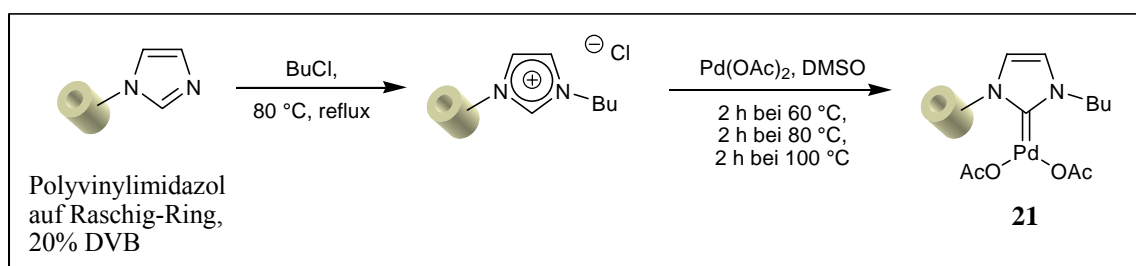
Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und der Inhalt mit EE/H₂O mehrmals ausgekocht. Danach sollte der Raschig-Ring gründlich von Reaktionsresten befreit sein. Die organische Phase wird im Vakuum eingengt und das Produkt erhalten. Die benutzten Raschig-Ringe sind nach dem Trocken im Hochvakuum etwas dunkler.

Umsätze und Ausbeuten sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Eintrag	Arylhalogen	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1		>99 %	72 mg (73 %)
2		>99 %	61 mg (62 %)
3		95 %	57 mg (57 %)
4		>99 %	77 mg (75 %)

Die Identität der Reaktionsprodukte wurde über GC, GC-MS und NMR festgestellt.

5.27 Darstellung der Raschig-Ringe 21

*Durchführung*

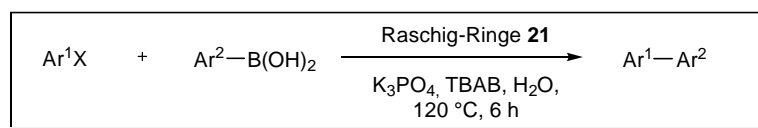
Zur Funktionalisierung werden 5 Raschig-Ringe, die mit Polyvinylimidazol und 20 % Divinylbenzol auspolymerisiert wurden, genommen und gewogen.

In einem Schlenkkolben werden die Raschig-Ringe unter Argon bis zur Bedeckung in BuCl vorgelegt. Es wird 3 Tage unter Rückfluss bei 80 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion werden die Ringe mit EE ausgiebig gespült und im Hochvakuum getrocknet. Die Ringe nehmen deutlich an Gewicht zu.

Es werden für je 5 Raschig-Ringe 11.2 mg Pd(OAc)₂ (5 x 0.5 mmol x 2 mol% = 50 µmol, 1 Äq.) in 4 mL abs. DMSO gelöst. Diese Lösung wird zu den Ringen gegeben. Anschließend wird für 2 h bei 60 °C erhitzt, dann für weitere 2 h auf 80 °C und zum Schluss für weitere 2 h auf 100 °C. Nach Beendigung werden die Ringe ausgiebig mit MeOH gewaschen. Die Ringe werden im Hochvakuum getrocknet und gewogen. Die Ringe nehmen teilweise leicht an Gewicht ab oder bleiben konstant. Die Raschig-Ringe **21** sind hell gelb.

Analog erfolgt die Funktionalisierung des Polymerpulvers. Die Resultate sind vergleichbar mit den Raschig-Ringen, allerdings treten Verluste bei der Isolierung des feinen Pulvers auf.

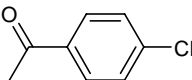
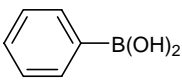
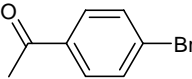
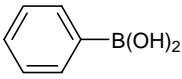
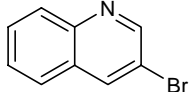
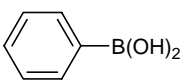
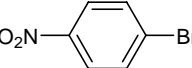
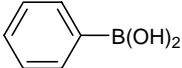
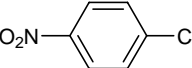
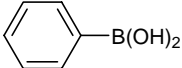
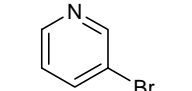
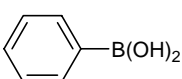
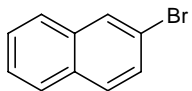
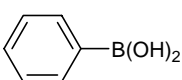
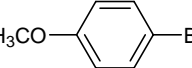
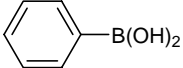
5.28 Suzuki-Reaktionen mit Raschig-Ringen **21** von Arylhalogeniden mit Phenylboronsäure



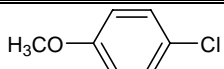
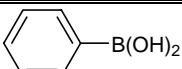
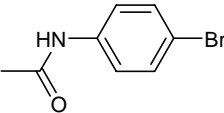
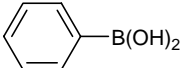
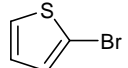
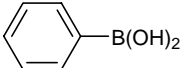
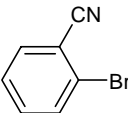
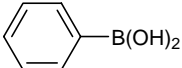
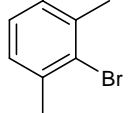
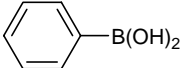
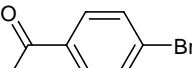

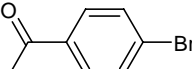
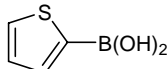
Durchführung

In einem Mikrowellenröhrchen wird ein funktionalisierter Raschig-Ring **21** in 3 mL H₂O vorgelegt. Anschließend werden 0.5 mmol (1.0 Äq.) Arylhalogenid, 73 mg (0.6 mmol, 1.2 Äq.) Phenylboronsäure, 32 mg TBAB (0.1 mmol, 0.2 Äq.) und 212 mg (1.0 mmol, 2.0 Äq.) K₃PO₄ zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 6 h bei 120 °C gerührt. Dies wird erreicht, in dem ein kleiner Rührkern in den Raschig-Ring hineinlegt wird, so dass langsam gerührt werden kann.

Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und der Inhalt nacheinander mit EE, H₂O, CH₂Cl₂ und DE ausgekocht. Nach dem Ausschütteln werden die vereinigten organischen Phasen im Vakuum eingengt und das Produkt erhalten. Gegebenfalls wird eine säulenchromatografische Reinigung mit dem Eluenten PE/EE 4:1 vorgenommen. Die benutzten Raschig-Ringe sind nach dem Trocken im Hochvakuum in der Regel schwarz oder dunkel beige. Umsätze und Ausbeuten sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

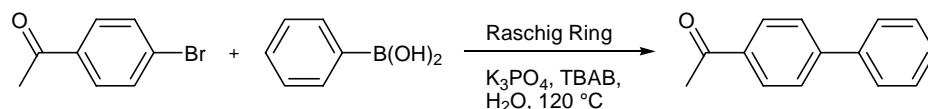
Eintrag	Substrat	Boronsäure	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1			>99 %	88 mg (90 %)
2			>99 %	94 mg (96 %)
3			>95 %	72 mg (70 %)
4			>99 %	81 mg (81 %)
5			59 % ^[a]	-
6			>95 % ^[a]	16 mg (21 %)
7			>99 %	85 mg (83 %)
8			96 % ^[a]	51 mg (46 %)

Fortsetzung

Eintrag	Substrat	Boronsäure	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
9			88 % ^[a]	34 mg (31 %)
10			>99%	89 mg (70 %)
11			>99 % ^[a]	32 mg (33 %)
12			>99 %	87 mg (81 %)
13			nicht detektiert	-
14			>99 %	110 mg (97 %)
15			24 %	-

[a] >5% Biphenyl.

Für Mehrfachdurchläufe wird ein Ring nach Extraktion der Reaktionslösung im Hochvakuum getrocknet und wieder verwendet.

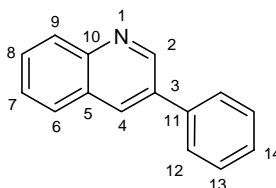


Durchlauf	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1	>99 %	94 mg (96 %)
2	>99 %	76 mg (77 %)
3	>99 %	91 mg (93 %)
4	>96 %	91 mg (93 %)
5	97 %	81 mg (83 %)
6	84 %	74 mg ^a
7	71 %	88 mg ^a
8	49 %	93 mg ^a
9	34 %	88 mg ^a
10	37 %	101 mg ^a

[a] Rohmasse; Edukt und Produkt säulenchromatografisch nicht trennbar.

Die Versuche mit funktionalisiertem Polymerpulver wurden analog durchgeführt.

Charakterisierung von
3-Phenylchinolin **42**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 7.44 (t, 1H, *J*_{HH}=7.52 Hz, C14), 7.53 (t, 2H, *J*_{HH}=7.84 Hz, C13), 7.58 (t, 1H, *J*_{HH}=7.20 Hz, C7), 7.72 (s, 2H, *J*_{HH}=7.16 Hz, C12), 7.87 (d, 1H, *J*_{HH}=8.16 Hz, C6), 8.15 (d, 1H, *J*_{HH}=8.56 Hz, C9), 8.29 (d, 1H, *J*_{HH}=2.04 Hz, C4), 9.19 (d, 1H, *J*_{HH}=2.36 Hz, C2)

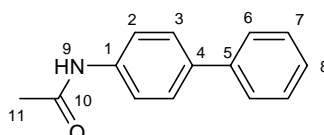
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 127.12 (d, C7), 127.54 (d, C12), 128.12 (d, C6), 128.13 (s, C5), 128.22 (d, C14), 129.29 (d, C13), 129.35 (d, C9), 129.50 (d, C8), 133.34 (d, C4), 133.95 (s, C3), 137.99 (s, C11), 147.45 (s, C10), 150.05 (d, C2)

GC-MS: *m/z* = 205 (M⁺), 176, 151, 102, 88, 76;

GC: R_T (PAM) = 9.19 min. (3-Bromchinolin), 12.12 min. (**42**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[181]

Charakterisierung von
N-Phenyl-(4-phenyl)acetamid **43**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 2.20 (s, C11), 7.33 (t, 1H, C8), 7.42 (t, 2H, C7), 7.53-7.62 (m, 7H, C6/3/2/9)

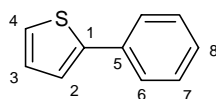
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 24.71 (q, C11), 120.40 (d, C2), 126.95 (d, C6), 127.23 (s, C8), 127.70 (d, C3), 128.90 (d, C7), 137.28 (s, C4), 137.33 (s, C5), 140.59 (s, C1), 168.67 (s, C10)

GC-MS: *m/z* = 211 (M⁺), 169, 141, 115;

GC: R_T (PAM) = 10.30 min. (N-Phenylacetamid), 12.81 min. (**43**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[182]

Charakterisierung von
2-Phenylthiophen **44**

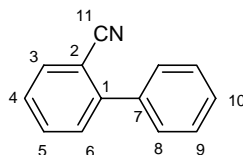


GC-MS: $m/z = 202 (M^+)$, 187, 159, 115, 89, 79;

GC: R_T (PAM) = 4.90 min. (2-Bromthiophen), 8.60 min. (**44**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[178]

Charakterisierung von
2-Phenylbenzonnitril **45**



¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3 = 7.26$ ppm): $\delta = 7.42-7.53$ (m, 5H, C3/4/9/10), 7.57 (d, 2H, $J_{HH}=6.84$ Hz, C8), 7.65 (t, 1H, $J_{HH}=7.84$ Hz, C6), 7.77 (d, 2H, $J_{HH}=7.84$ Hz, C5)

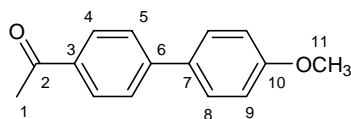
¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3 = 77.16$ ppm): $\delta = 111.33$ (s, C2), 118.80 (s, C11), 127.62 (d, C10), 128.78 (d, C9), 128.80 (d, C8), 128.86 (d, C6), 130.15 (d, C4), 132.90 (d, C3), 133.81 (d, C5), 138.21 (s, C7), 145.55 (s, C1)

GC-MS: $m/z = 179 (M^+)$, 151, 140, 113, 89, 76;

GC: R_T (PAM) = 7.7 min. (2-Brombenzonnitril), 10.08 min. (**45**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[143]

Charakterisierung von
4-(4-Acetophenyl)anisol **46**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 2.63 (s, 3H, C1), 3.87 (s, 3H, C11), 7.00 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=8.78$ Hz, C9), 7.58 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=8.78$ Hz, C8), 7.65 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=8.54$ Hz, C5), 8.01 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=8.54$ Hz, C4)

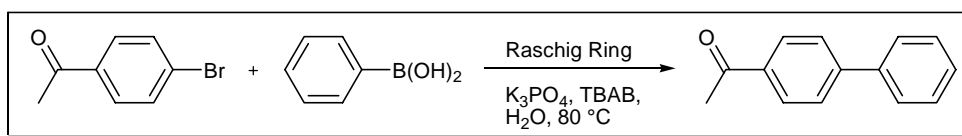
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 26.76 (q, C1), 55.52 (q, C11), 114.55 (d, C9), 126.75 (d, C5), 128.49 (s, C7), 128.51 (d, C8), 129.09 (d, C4), 132.39 (s, C3), 135.42 (s, C6), 145.51 (s, C10), 160.06 (s, C2)

GC-MS: m/z = 226 (M^+), 211, 196, 183, 168, 152, 139, 106;

GC: R_T (PAM) = 8.20 min. (4-Acetophenylbromid), 12.49 min. (**46**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[183]

5.29 Suzuki-Reaktionen mit Raschig-Ringen **21** bei 80 °C



Durchführung

In einem Mikrowellenröhrchen wird ein funktionalisierter Raschig-Ring **21** in 3 mL H_2O vorgelegt. Anschließend werden 100 mg (0.5 mmol, 1.0 Äq.) *p*-Bromacetophenon, 73 mg (0.6 mmol, 1.2 Äq.) Phenylboronsäure, 32 mg TBAB (0.1 mmol, 0.2 Äq.) und 212 mg (1.0 mmol, 2.0 Äq.) K_3PO_4 zugegeben und das Druckgefäß verschlossen. Es wird 2 h bei 80 °C gerührt. Dies wird erreicht, in dem ein kleiner Rührkern in den Raschig-Ring hineinlegt wird, so dass langsam gerührt werden kann.

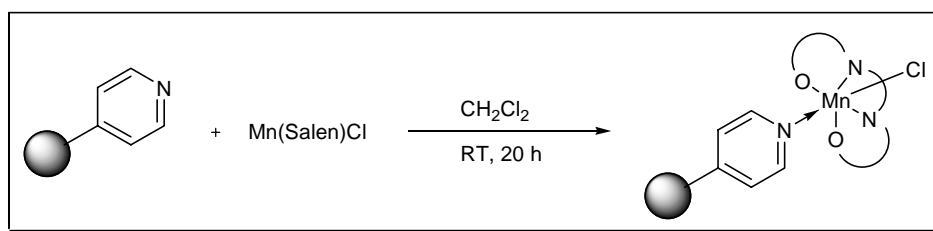
Nach Abbruch der Reaktion wird das Druckgefäß geöffnet und der Inhalt nacheinander mit EE, H_2O und CH_2Cl_2 gekocht. Nach dem Ausschütteln werden die vereinigten organischen Phasen im Vakuum eingeengt und das Produkt erhalten. Gegebenfalls wird eine säulenchromatografische Reinigung mit dem Eluenten PE/EE 4:1 vorgenommen. Die benutzten Raschig-Ringe sind nach dem Trocken im Hochvakuum in der Regel beige.

Umsätze und Ausbeuten sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Durchlauf	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
1	>99 %	98 mg (99 %)
2	71 %	98 mg ^a
3	64 %	109 mg ^a
4	65 %	120 mg ^a
5	62 %	138 mg ^a

[a] Rohmasse; Edukt und Produkt säulenchromatografisch nicht trennbar.

5.30 Immobilisierung des Jacobsen-Katalysators auf Polyvinylpyridin (22)



Durchführung

Ca. 500 mg Polyvinylpyridinpulver (4.85 mmol/g) werden mit jeweils 50 mL abs. Toluol mehrmals am Rotationsverdampfer durch Destillieren von Wasserresten befreit. Anschließend wird das Pulver an der Gefriertrocknung getrocknet und unter Argon gelagert.

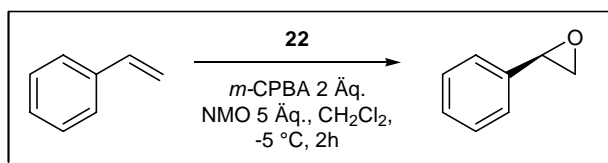
206 mg (4.85 mmol/g; 1.0 mmol, 50 Äq.) des aufgearbeiteten Polymers werden in einem Rundkolben vorgelegt und mit einer Lösung aus 13 mg (1 x 1.0 mmol x 2 mol% = 0.02 mmol, 1 Äq.) (*R,R*)-,(-)-*N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-ethylendiaminmangan(III)-chlorid in 8 mL abs. Toluol bis zur Bedeckung versetzt. Anschließend wird 20 h mäßig geschüttelt. Nach Beendigung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das beladene Polymer **22** noch am Hochvakuum getrocknet. Durch Gewichtszunahme kann der Anteil an immobilisiertem Katalysator auf mind. 60 % bestimmt werden. Das funktionalisierte Polymer hat eine beige Farbe.

Eine Elementaranalyse liefert einen Stickstoffanteil von 5.86 mmol/g. Im Vergleich dazu hat das unfunktionalierte Polymer einen Anteil von 5.40 mmol/g.

Die Immobilisierung auf Raschig-Ringe verläuft wie folgt.

Ein Raschig-Ring (342 mg, 0.55 mmol/g, 7.5 Äq.) werden unter der oben beschriebenen Prozedur von Wasser befreit. Anschließend werden 9.6 mg (0.015 mmol, 1 Äq.) des Mangan-Salen-Komplexes hinzu gegeben und bei RT für 3 Tage stehen gelassen. Nach Beendigung werden die Ringe abfiltriert und mit CH₂Cl₂ gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum sind die Raschig-Ringe **22** beige.

5.31 Epoxidierung von Styrol katalysiert durch **22** und Raschig-Ring **22**



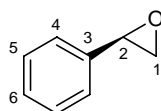
Durchf\u00fchrung

Es werden 155 mg des Polymers **22** (ca. 0.02 mmol, 4 mol%) in 3 mL abs. CH₂Cl₂ vorgelegt. Anschließend werden bei -5 °C 57 μ L Styrol (52 mg, 0.5 mmol, 1.0 \u00c4q.) und 338 mg NMO*H₂O (2.5 mmol, 5 \u00c4q.) zugegeben. Zu dieser leicht gelben L\u00f6sung werden in zwei Portionen 247 mg *m*-CPBA in einem Abstand von ca. 5 min. gegeben. Die L\u00f6sung wird jeweils nach der Zugabe zun\u00e4chst dunkelbraun und hellt danach langsam wieder auf. Die Reaktion wird nach 2 h abgebrochen und mit Wasser versetzt. Das Produkt wird mit Dichlormethan dreimal extrahiert. Der Umsatz ist vollst\u00e4ndig, im GC kann neben dem Produkt kein Edukt mehr detektiert werden. Nach kurzer S\u00e4ulenchromatografie (Pipettens\u00e4ule PE/EE 10:1) k\u00f6nnen 43 mg (72 % Ausbeute) isoliert werden.

Der Versuch wird analog mit einem entsprechend funktionalisierten Raschig-Ring **22** durchgef\u00fchrt. Es werden 68 % Umsatz erzielt und 26 mg (43 % Ausbeute) Produkt isoliert. Versuche mit Inden ergaben nach Aufarbeitung in beiden F\u00e4llen nur das entsprechende Keton, nicht jedoch das Epoxid.

Charakterisierung von

2-Phenyloxiran **47**



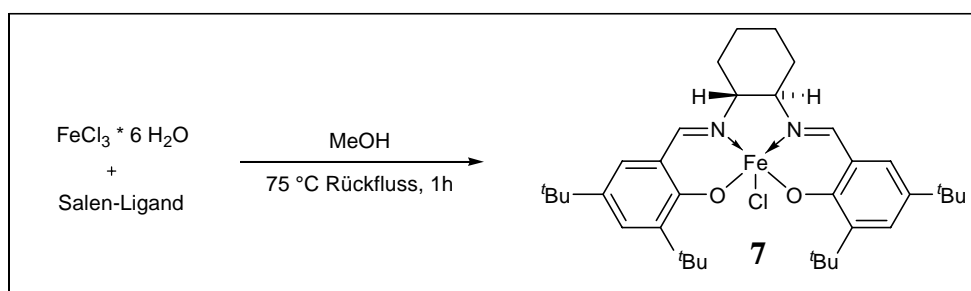
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 2.81 (dd, 1H, J_{HH} =11.0, 5.0 Hz, C1'), 3.15 (dd, 1H, J_{HH} =11.0, 8.28 Hz, C1''), 3.87 (dd, 1H, J_{HH} =8.0, 5.28 Hz, C2), 7.29-7.48 (m, 5H, C4/C5/C6)

GC-MS: m/z = 120 (M⁺), 91, 77, 65;

GC: R_T (PAM) = 4.64 min. (Iodbenzol), 6.14 min. (*E*-Produkt **47**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden best\u00e4tigt. ^[184]

5.32 Darstellung des Eisen-Salen-Komplexes 7

*Durchführung*

In einem Rundkolben werden 55 mg (0.10 mmol, 1.0 Äq.) (*R,R*)-,(-)-*N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-ethylendiamin in 9 mL Methanol vorgelegt. Dazu werden 30 mg Eisen(III)chloridhexahydrat in 3 mL Methanol gelöst dazu gegeben. Die Farbe der Lösung ändert sich rasch von intensiv gelb zu dunkelviolet. Es wird für eine Stunde bei 75 °C unter Rückfluss erhitzt und anschließend ca. 20 h stehen gelassen. Die erhaltenen Kristalle werden über einem Nutschentrichter abfiltriert und mit wenig MeOH gewaschen. Es werden nach dem Trocknen im Hochvakuum 122 mg (38 % Ausbeute) dunkelviolette Kristalle gewonnen.

Charakterisierung von

(*R,R*)-,(-)-*N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-ethylendiamineisen(III)chlorid

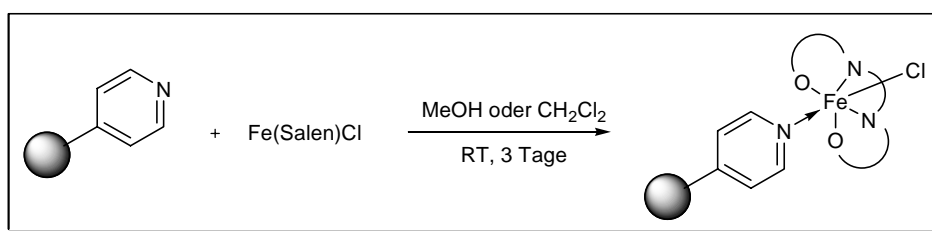
Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte lediglich ein sehr breites Signal, was auf den Einfluss des Eisens zurückzuführen ist.

CHN-Elementaranalyse: berechnet C: 68.08 %, H: 8.25 %, N: 4.41 %;

gefunden C: 67.87 %, H: 8.50 %, N: 4.44 %

Die erhaltenen CHN-Daten stimmen mit denen aus der Literatur gut überein. ^[124]

5.33 Immobilisierung des Eisen-Salen-Komplexes auf Polyvinylpyridin



Durchführung

Ca. 500 mg Polyvinylpyridinpulver (4.85 mmol/g) werden mit jeweils 50 mL abs. Toluol mehrmals am Rotationsverdampfer durch Destillieren von Wasserresten befreit. Anschließend wird das Pulver an der Gefriertrocknung getrocknet und unter Argon gelagert.

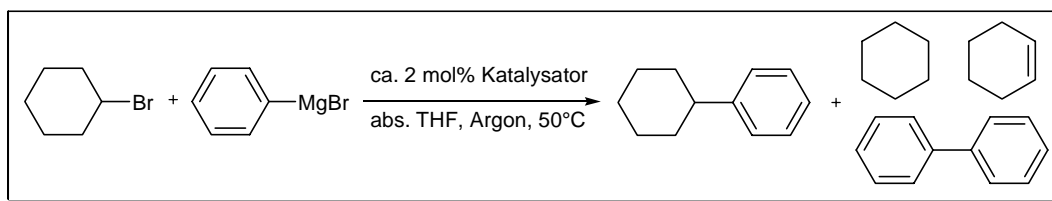
206 mg (4.85 mmol/g; 1.0 mmol, 50 Äq.) des aufgearbeiteten Polymers werden in einem Rundkolben vorgelegt. Der Kolben wird evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wird das Polymer mit einer Lösung aus 14 mg (1 x 1.0 mmol x 2 mol% = 0.02 mmol) (*R,R*)-,(-)-*N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-ethylen-diamin-Eisen(III)chlorid in 10 mL abs. MeOH bis zur Bedeckung versetzt und 1.5 h mäßig geschüttelt. Nach Beendigung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer über einer Nutsche mit Petrolether gewaschen. Das beladene Polymer wird am Hochvakuum getrocknet. Das funktionalisierte Polymer hat eine leicht violette Farbe.

Eine Elementaranalyse liefert einen Stickstoffanteil von 5.62 mmol/g. Im Vergleich dazu hat das unfunktionalisierte Polymer einen Anteil von 5.40 mmol/g.

Die Immobilisierung von **7** auf Raschig-Ringe mit Polyvinylpyridin verläuft wie folgt.

Zwei Raschig-Ringe (684 mg, 0.55 mmol/g, 20 Äq.) werden unter der oben beschriebenen Prozedur von Wasser befreit. Anschließend werden 13 mg (0.02 mmol, 1 Äq.) des Eisen-Salen-Komplexes hinzu gegeben und bei RT für 14 h stehen gelassen. Nach Beendigung werden die Ringe abfiltriert und mit Petrolether gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum sind die Raschig-Ringe leicht violett. Durch Gewichtszunahme von 8 mg kann von einer 63 %igen Beladung des Katalysators ausgegangen werden.

5.34 Kreuzkupplung von Cyclohexylbromid mit Phenylmagnesiumbromid katalysiert durch 7 auf Pulver und Raschig-Ring



Durchführung

Es werden 113 mg des funktionalisierten Polymers in einem Rundkolben vorgelegt und evakuiert. Nach Belüftung mit Argon werden 163 mg (0,12 mL, 1.0 mmol, 1 Äq.) Cyclohexylbromid in 2 mL abs. THF zugegeben. Anschließend werden bei 50 °C 2 mL Phenylmagnesiumbromid-Lsg. (2.0 mmol, 2 Äq., Lösung 1M in THF) hinzuge tropft. Die Reaktion wird nach 3 h bei 50 °C abgebrochen. Das Polymer wird abfiltriert und mit wenig THF gewaschen. Das Polymer ist danach vollständig entfärbt. Das violette Filtrat wird mit 2N HCl versetzt und zweimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Das Gaschromatogramm zeigt einen 62%igen Umsatz von Cyclohexylbromid zu Cyclohexylbenzol. Im Gemisch liegen 26 % Cyclohexylbromid, 23 % Cyclohexylbenzol und 43 % Biphenyl vor. Die Signale im GC wurden mit Hilfe eines GC-MS zugeordnet. Dieses Gemisch ließ sich säulenchromatografisch nicht trennen.

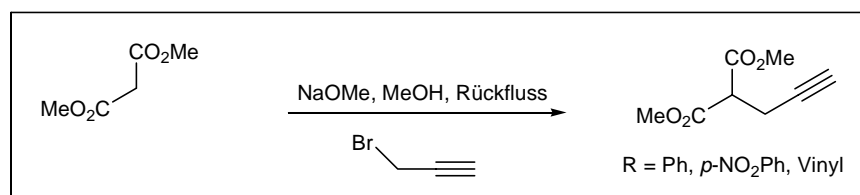
Wird der Versuch mit einem funktionalisierten Raschig-Ring durchgeführt so ergibt sich ein Gemisch von 40 % Cyclohexylbromid, 18 % Cyclohexylbenzol und 29 % Biphenyl. Der Rest setzt sich aus unbekanntem Verbindungen zusammen, möglicherweise z.B. Cyclohexen und Cyclohexylcyclohexan. Der Umsatz von Cyclohexylbromid zu Cyclohexylbenzol beträgt 34 %.

Charakterisierung des Reaktionsgemisches

GC: R_T (PAM) = 5.5 min. (Cyclohexylbromid), 8.06 min. (Cyclohexylbenzol), 8.44 min. (Biphenyl)

GC-MS: m/z = Cyclohexylbenzol 160 (M⁺), 131, 117, 104, 91;
Biphenyl 154 (M⁺), 76;

5.35 Darstellung der Allen-Testsubstrate

*Durchführung Stufe 1*

Für die drei verschiedenen Testsubstrate mit den Resten R werden die Ansätze parallel beschrieben. Die entsprechenden Ansätze können der Tabelle entnommen werden.

Ein 100-mL Zweihalskolben wird im Vakuum ausgeheizt. Anschließend werden in 20 mL Methanol 1.0 Äq. elementares Na gelöst. Zu der Lösung wird unter Rückfluss und Argonatmosphäre 1.0 Äq. Dimethylmalonsäure-dimethylester und 1.05 Äq. Propargylbromid-Lösung (97%) mit der Spritze hinzu gegeben. Die Lösung siedet bei der Zugabe von Propargylbromid, so dass nur eine langsame Zugabe möglich ist. Es wird 20 h unter Rückfluss erhitzt.

R	Natrium	Dimethylmalonsäure-dimethylester	Propargylbromid
Ph	350 mg (15.0 mmol)	1.98 g (1.7 mL, 15.0 mmol)	1.93 g (1.4 mL, 1.05 mmol)
<i>p</i> -NO ₂ Ph	2.15 g (93.8 mmol)	12.34 g (10.78 mL, 93.8 mmol)	11.7 g (10.6 mL, 98.5 mmol)
Vinyl	420 mg (18.32 mmol)	2.42 g (2.1 mL, 18.32 mmol)	3.41 g (2.5 mL, 22.90 mmol)

Nach Beendigung der Reaktion wird etwas Eiswasser zugegeben, so dass sich das vorhandene Natriumbromid löst. In einem Scheidetrichter wird zweimal mit DE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird mittels Vakuumdestillation getrennt, jedoch können im Gaschromatogramm noch immer Verunreinigungen detektiert werden, so dass zur Reinigung eine säulenchromatografische Trennung (PE/DE 2:1) durchgeführt werden muss.

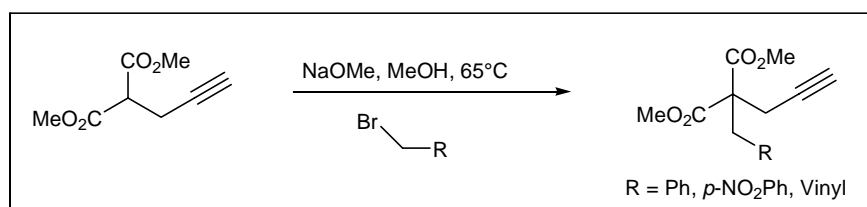
Die Umsätze und isolierten Ausbeuten für die jeweiligen Synthesen:

R	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
Ph	97 %	2.17 g (85 %)
<i>p</i> -NO ₂ Ph	80 %	3.80 g (24 %)
Vinyl	74 %	1.75 g (56 %)

Charakterisierung von Dimethyl-2-propargyl-malonat 48

GC: R_T (PAM) = 4.9 min. (Dimethylmalonat), 6.5 min. (Dimethyl-2-propargyl-malonat), 7.6 min. (**48**)

GC-MS: m/z = 170 (M⁺), 139, 127;



Durchführung Stufe 2

20 mL einer Natriummethanolat Lösung werden hergestellt, indem unter Argonatmosphäre zu 1.0 Äq. Natrium über eine Spitze langsam 20 mL Methanol zugegeben werden. Zu der Lösung werden etwa 1.0 Äq. Dimethyl-2-propargylmalonat **48** und anschließend 2.2 mL (18.51 mmol, 1.0 Äq.) Benzylbromid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt.

R	Natrium	Dimethyl-2-propargylmalonat 48	R-bromid
Ph	450 mg (17.63 mmol)	3.0 g (2.55 mL, 17.63 mmol)	3.17 g (2.2 mL, 18.51 mmol)
<i>p</i> -NO ₂ Ph	720 mg (31.3 mmol)	3.8 g (22.33 mmol)	4.6 g (22.33 mmol)
Vinyl	260 mg (11.37 mmol)	1.76 g (10.34 mmol)	1.85 g (1.3 mL, 10.85 mmol)

Nach Beendigung wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit etwa 150 mL Eiswasser versetzt. Anschließend wird die Lösung mit 1 N Salzsäure angesäuert und dreimal mit 100 ml Diethylether im Scheidetrichter extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Umsatz wird mittels GC bestimmt. Zur Reinigung wird eine säulenchromatografische Trennung vorgenommen (PE/DE 3:1). Anschließend wird das Produkt an der Vakuumpumpe für 5 h getrocknet.

Die Umsätze und isolierten Ausbeuten für die jeweiligen Synthesen:

R	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
Ph	83 %	2.33 g (51 %)
<i>p</i> -NO ₂ Ph	99 %	6.73 g (98 %)
Vinyl	73 %	1.47 g (67 %)

Charakterisierung von Dimethyl-2-benzyl-2-propargylmalonat 49

GC: R_T (PAM) = 6.5 min. (**48**), 10.3 min. (**49**)

GC-MS: m/z = 260 (M⁺), 245, 229, 221, 189;

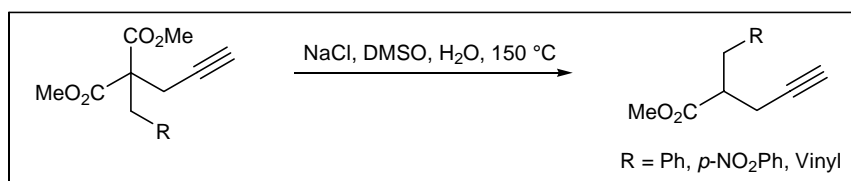
Charakterisierung von Dimethyl-2-(p-nitrobenzyl)-2-propargylmalonat 50

GC: R_T (PAM) = 6.5 min. (**48**), 12.5 min. (**50**)

Charakterisierung von Dimethyl-2-allyl-2-propargylmalonat 51

GC: R_T (PAM) = 6.5 min. (**48**), 7.7 min. (**51**)

GC-MS: m/z = 170 (M⁺), 171, 152, 139, 121, 93, 80;



Durchführung Stufe 3

1.0 Äq. Dimethyl-2-(CH₂R)-2-propargylmalonat wird in 10 mL DMSO gelöst. Anschließend wird zu der Lösung 1.06 Äq. Natriumchlorid in 2.02 Äq. Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 150 °C erhitzt und für 15 h unter Rückfluss gerührt.

R	Dimethyl-2-(CH ₂ R)-2-propargylmalonat	NaCl	H ₂ O
Ph	2.33 g (8.966 mmol)	0.60 g (9.50 mmol)	0.33 g (18.11 mmol)
<i>p</i> -NO ₂ Ph	6.73 g (22.04 mmol)	1.42 (24.25 mmol)	0.8 g (44.09 mmol)
Vinyl	1.466 g (6.970 mmol)	0.45 g (7.67 mmol)	0.25 g (13.95 mmol)

Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit etwas Natronlauge versetzt und dreimal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Umsatz wird mittels GC bestimmt. Das resultierende Öl wird anschließend über eine säulenchromatografische Trennung gereinigt (PE/DE 8:2) und im Hochvakuum getrocknet.

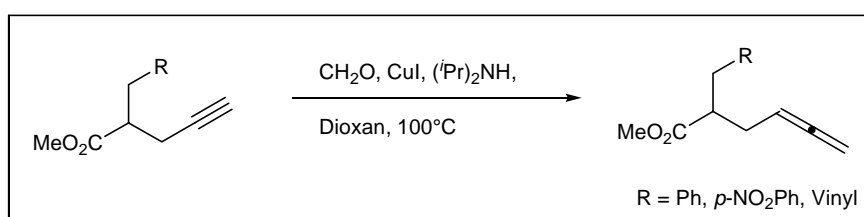
Die Umsätze und isolierten Ausbeuten für die jeweiligen Synthesen:

R	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
Ph	78 %	2.7 g (51 %)
<i>p</i> -NO ₂ Ph	96 %	5.0 g (92 %)
Vinyl	74 %	0.26 g (25 %)

Charakterisierung von Methyl-2-benzylpent-4-inoat **52**

GC: R_T (PAM) = 10.3 min. (**49**), 8.9 min. (**52**)

GC-MS: m/z = 202 (M⁺), 187, 171, 163;

*Charakterisierung von Methyl-2-(p-nitrobenzyl)-4-inoat 53***GC:** R_T (PAM) = 12.5 min. (**50**), 11.4 min. (**53**)**GC-MS:** m/z = 247 (M^+), 216, 208, 187, 176, 141, 115, 111, 89, 78;*Charakterisierung von Methyl(2-prop-2-ynyl)pent-4-enoat 54***GC:** R_T (PAM) = 7.7 min. (**51**), 6.7 min. (**54**)**GC-MS:** m/z = 152 (M^+), 139, 122, 113, 95, 81, 67, 53;*Durchführung Stufe 4*

2.0 g (9.89 mmol, 1.0 Äq.) Methyl-2-(CH_2R)-pent-4-inoat werden in 40 mL Dioxan gelöst. Zu der Lösung werden 2.0 Äq. Diisopropylamin, 2.0 Äq. Paraformaldehyd und 0.33 Äq. Cu(I)iodid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 12 h unter Rückfluss erhitzt.

R	Methyl-2-(CH_2R)-pent-4-inoat	Diisopropylamin	Paraformaldehyd	Cu(I)iodid
Ph	2.0 g (9.89 mmol)	2.8 mL (19.78 mmol)	0.60 g (19.78 mmol)	0.63 g (3.29 mmol)
<i>p</i> -NO ₂ Ph	5.0 g (20.22 mmol)	5.7 mL (40.44 mmol)	1.21 g (40.44 mmol)	1.27 g (6.67 mmol)
Vinyl	0.26 g (1.73 mmol)	0.5 mL (3.46 mmol)	0.10 g (3.46 mmol)	0.11 g (0.58 mmol)

Die braune Lösung wird anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und in einem Schütteltrichter dreimal mit 100 mL Diethylether extrahiert, mit 0.1 M Natriumhydrogensulfat angesäuert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird anschließend durch eine säulenchromatografische Trennung gereinigt (PE/DE 3:1).

Die Umsätze und isolierten Ausbeuten für die jeweiligen Synthesen:

R	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
Ph	78 %	1.04 g (49 %)
<i>p</i> -NO ₂ Ph	-	1.29 g (24 %)
Vinyl	-	0.14 g (50 %)

Charakterisierung von Methyl-2-benzylhexa-4,5-dienoat 55

GC: R_T (PAM) = 8.9 min. (**52**), 9.6 min. (**55**)

GC-MS: m/z = 216 (M⁺), 201, 184, 156, 131;

*Charakterisierung von Methyl-2-(*p*-nitrobenzyl)-hexa-4,5-dienoat 56*

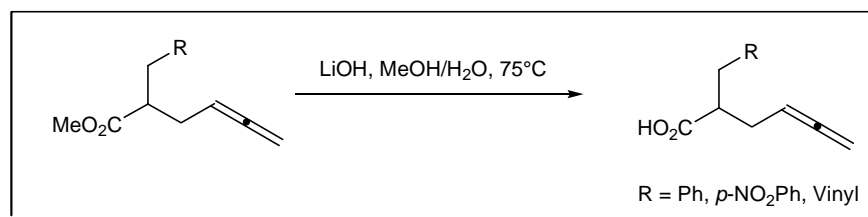
GC: R_T (PAM) = 12.5 min. (**53**), 12.1 min. (**56**)

GC-MS: m/z = 261 (M⁺), 230, 201, 176, 156, 125, 93, 84, 59, 53;

Charakterisierung von Methyl-2-allylhexa-4,5-dienoat 57

GC: R_T (PAM) = 6.7 min. (**54**), 7.6 min. (**57**)

GC-MS: m/z = 166 (M⁺), 151, 133, 125, 107, 91, 79;



Durchführung Stufe 5

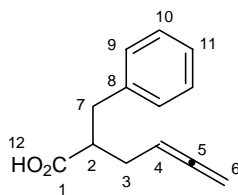
1.0 Äq. Methyl-2-(CH₂R)-hexa-4,5-dienoat werden in je 20 mL Methanol und H₂O vorgelegt. Zu der Lösung werden 1.5 Äq. LiOH·H₂O zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 4 h unter Rückfluss bei 80 °C erhitzt.

R	Methyl-2-(CH ₂ R)-hexa-4,5-dienoat	LiOH·H ₂ O
Ph	1.04 g (4.80 mmol)	0.30 g (7.21 mmol)
<i>p</i> -NO ₂ Ph	1.29 g (4.94 mmol)	0.31 g (7.41 mmol)
Vinyl	0.14 g (0.86 mmol)	0.05 g (1.29 mmol)

Die klare Lösung wird anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und in einem Schütteltrichter mit ein wenig 1 N Salzsäure angesäuert, dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Die Umsätze und isolierten Ausbeuten für die jeweiligen Synthesen:

R	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
Ph	99 %	0.965 g (99 %)
<i>p</i> -NO ₂ Ph	99 %	0.599 g (49 %)
Vinyl	97 %	0.125 g (95 %)

Charakterisierung von 2-Benzylhexa-4,5-diensäure **58**

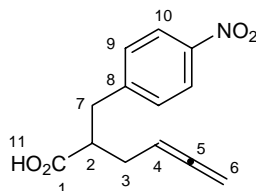
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 2.21-2.36 (m, 2H, C3), 2.80-2.88 (m, 2H, C7), 2.99-3.04 (m, 1H, C2), 4.71 (s, 2H, $J_{\text{HH}}=3.08$ Hz, C6), 5.11 (m, 1H, $J_{\text{HH}}=6.84$ Hz, C4), 7.19-7.31 (m, 5 H, C9/10/11)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ = 77.16 ppm): δ = 29.96 (t, C3), 37.43 (t, C7), 46.98 (d, C2), 75.79 (t, C6), 86.99 (d, C4), 126.68 (d, C11), 128.62 (d, C9), 129.03 (d, C10), 138.83 (s, C8), 180.99 (s, C1), 209.24 (s, C5)

GC-MS: m/z = 202 (M⁺), 187, 174, 157, 147, 129, 103, 91, 77;

GC: R_T (PAM) = 9.6 min. (**55**), 10.3 min. (**58**)

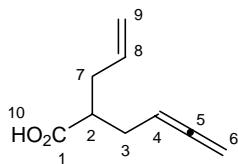
Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[103]

Charakterisierung von 2-(p-Nitrobenzyl)-hexa-4,5-diensäure **59**

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 2.28-2.35 (m, 2H, C3), 2.85-3.03 (m, 2H, C2/C7), 4.71 (m, 2H, C6), 5.11 (m, 1H, $J_{\text{HH}}=6.9$ Hz, C4), 7.37 (d, 2 H, C9), 8.14 (d, 2 H, C10)

GC: R_T (PAM) = 12.1 min. (**56**), 12.7 min. (**59**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[103]

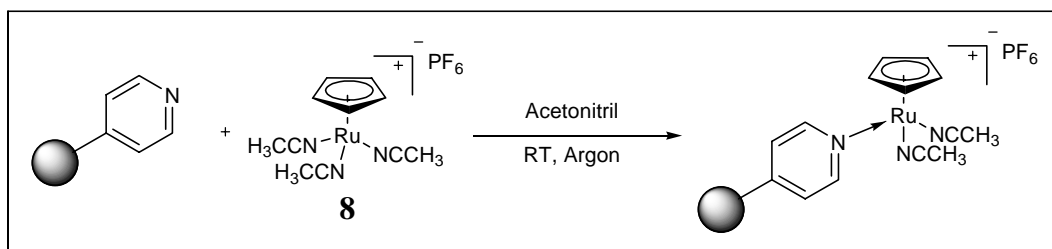
Charakterisierung von 2-Prop-2-inylpent-4-ensäure 60

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 2.22-2.46 (m, 4H, C3/C7), 2.49-2.66 (m, 1H, C2), 4.69 (m, 2H, C6), 5.04 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=3.78$ Hz, C9), 5.10 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=7.16$ Hz, C4), 5.76 (m, 1 H, C8)

GC: R_T (PAM) = 6.7 min. (**57**), 7.6 min. (**60**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[103]

5.36 Immobilisierung von Ruthenium-Komplex **8** auf Polyvinylpyridin (Pulver und Raschig-Ring)



Durchführung

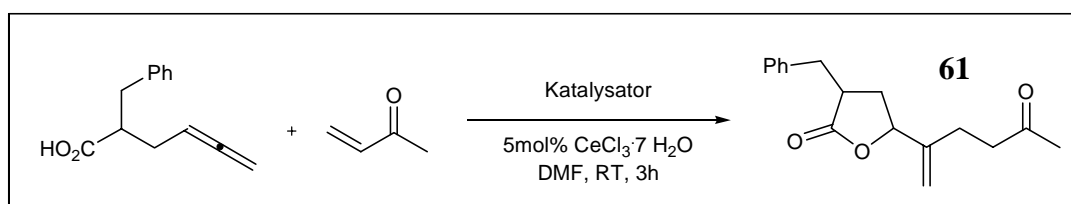
Ca. 500 mg Polyvinylpyridinpulver (4.85 mmol/g) werden mit jeweils 50 mL abs. Toluol mehrmals am Rotationsverdampfer durch Destillieren von Wasserresten befreit. Anschließend wird das Pulver an der Gefriertrocknung getrocknet und unter Argon gelagert.

310 mg (4.85 mmol/g; 1.5 mmol, 15 Äq.) des aufgearbeiteten Polymers werden in einem Rundkolben vorgelegt. Der Kolben wird evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wird das Polymer mit einer Lösung aus 22 mg (2 x 0.5 mmol x 5 mol% = 0.05 mmol) Tris-acetonitrilcyclopentadienylruthenium(I)chlorid **8** in 4.5 mL abs. Acetonitril bis zur Bedeckung versetzt und bei Raumtemperatur 20 h mäßig gerührt. Nach Beendigung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Polymer über einer Nutsche mit Acetonitril gewaschen. Das beladene Polymer **23** wird am Hochvakuum getrocknet und wiegt 314 mg. Das funktionalisierte Polymer ist gelb. Durch Gewichtszunahme des Polymers kann von mindestens 22 % Beladung des Katalysators ausgegangen werden.

Eine Elementaranalyse liefert einen Stickstoffanteil von 5.62 mmol/g. Im Vergleich dazu hat das unfunktionalierte Polymer einen Anteil von 5.40 mmol/g.

Die Immobilisierung von **8** auf Raschig-Ringe mit Polyvinylpyridin verläuft wie folgt.

Zwei Raschig-Ringe 698 mg (0.55 mmol/g, 20 Äq.) werden unter der oben beschriebenen Prozedur von Wasser befreit. Anschließend werden 43 mg (2 x 1.0 mmol x 5 mol% = 0.1 mmol) Tris-acetonitrilcyclopentadienylruthenium(I)chlorid **8** in 3 mL abs. Acetonitril bis zur Bedeckung versetzt und bei Raumtemperatur 20 h mäßig gerührt. Nach Beendigung werden die Ringe abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum sind die Raschig-Ringe **23** hell grün. Durch Gewichtszunahme von 19 mg kann von einer 44 %igen Beladung der Phase mit Katalysator ausgegangen werden.

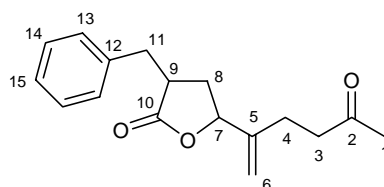
5.37 *Ru*-katalysierte Lactonisierung von 2-Benzylhexa-4,5-diensäure **61***Durchführung*

In einem Mikrowellenröhrchen wird der jeweilige Katalysator vorgelegt und 9 mg (0.05 mmol, 0.05 Äq.) CeCl₃·7H₂O zugegeben. Anschließend wird das Röhrchen evakuiert, mit Argon belüftet und 101 mg (0.5 mmol, 1.0 Äq.) 2-Benzylhexa-4,5-diensäure **58** in 1 mL DMF zugegeben. Nach 5 min. rühren werden 44 mg (0.05 mL, 0.625 mmol, 1.25 Äq.) Methylvinylketon zugegeben und die Reaktion für 3 h bei RT gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Polymer abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum von Acetonitril befreit und über eine säulenchromatografische Trennung gereinigt (PE/DE 3:2 → 1:1).

Die Umsätze und isolierten Ausbeuten für die jeweiligen Reaktionen:

Katalysator	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
[CpRu(NCCH ₃) ₃]PF ₆	99 %	109 mg (80 %)
Polymerpulver 23	-	91 mg (67 %)
Raschig-Ring 23	51 %	37 mg (27 %)

Charakterisierung von 61

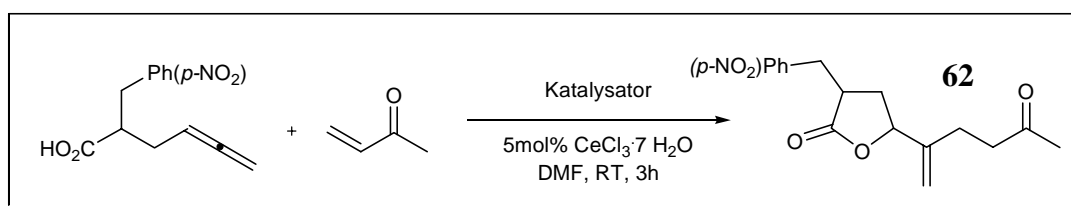
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 1.59 (s, 0.5 H), 1.74-1.83 (m, 0.5H), 2.13-2.17 (m, 3.5H), 2.21-2.27 (m, 2H), 2.33-2.40 (m, 0.5H), 2.59-2.65 (m, 2H), 2.71-2.83 (m, 1H), 2.89-2.99 (m, 1H), 3.19 (dd, 0.5H, *J*_{HH}=13.64 Hz, 4.44 Hz), 3.31 (dd, 0.5H, *J*_{HH}=14.0 Hz, 4.12 Hz), 4.68-4.77 (m, 1H), 4.86 (d, 1H, *J*_{HH}=13.64 Hz), 5.08 (d, 1H, *J*_{HH}=27.32 Hz), 7.19-7.32 (m, 5H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 = 77.16 ppm): δ = 24.70 (t), 25.14 (t), 30.12 (d), 30.16 (d), 32.05 (t), 34.21 (t), 36.22 (t), 36.41 (t), 40.56 (d), 41.57 (t), 41.79 (t), 42.98 (d), 79.61 (d), 80.60 (d), 110.53 (t), 111.95 (t), 126.88 (d), 127.01 (d), 128.62 (d), 128.86 (d), 128.90 (d), 128.94 (d), 129.04 (d), 129.07 (d), 138.25 (s), 138.60 (s), 145.16 (s), 145.47 (s), 177.74 (s), 178.58 (s), 207.51 (s), 207.66 (s)

GC-MS: m/z = 272 (M^+), 244, 214, 181, 169, 147, 124, 109, 91, 81, 65, 55;

GC: R_T (PAM) = 10.3 min. (**58**), 13.22 min. (**61**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[103]

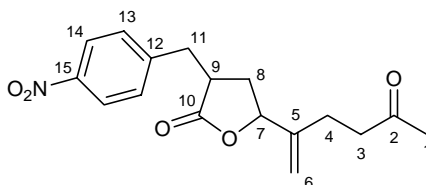
5.38 *Ru*-katalysierte Lactonisierung von 2-(*p*-Nitrobenzyl)-hexa-4,5-diensäure **62***Durchführung*

In einem Mikrowellenröhrchen wird der jeweilige Katalysator vorgelegt und 9 mg (0.05 mmol, 0.05 Äq.) CeCl₃·7H₂O zugegeben. Anschließend wird das Röhrchen evakuiert, mit Argon belüftet und 124 mg (0.5 mmol, 1.0 Äq.) 2-(*p*-Nitrobenzyl)-hexa-4,5-diensäure **59** in 1 mL DMF zugegeben. Nach 5 min. Rühren werden 44 mg (0.05 mL, 0.625 mmol, 1.25 Äq.) Methylvinylketon zugegeben und die Reaktion für 3 h bei RT gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Polymer abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum von Acetonitril befreit und über eine säulenchromatografische Trennung gereinigt (PE/DE 3:2 → 1:1).

Die Umsätze und isolierten Ausbeuten für die jeweiligen Reaktionen:

Katalysator	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
[CpRu(NCCH ₃) ₃]PF ₆	-	103 mg (65 %)
Polymerpulver 23	89 %	110 mg (69 %)
Raschig-Ring 23	-	68 mg (43 %)

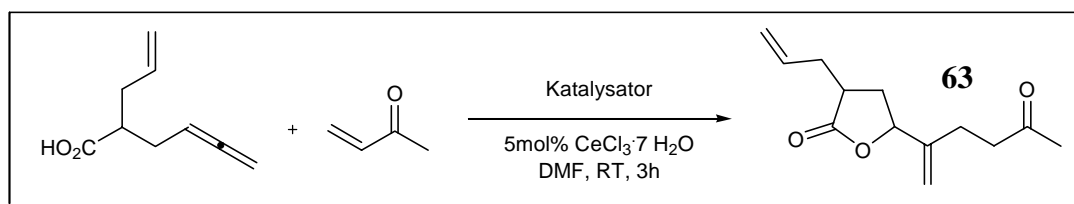
Charakterisierung von 62

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ = 7.26 ppm): δ = 1.73-1.82 (m, 0.5H), 2.14 (s, 3H), 2.16-2.29 (m, 3H), 2.36-2.43 (m, 0.5H), 2.56-2.71 (m, 2H), 2.85-3.03 (m, 2H), 3.26 (dd, 0.5H), 3.35 (dd, 0.5H), 4.75-4.81 (m, 1H), 4.86 (d, 1H, *J*_{HH}=6.48 Hz), 5.06 (d, 1H, *J*_{HH}=24.56 Hz), 7.38 (d, 2H, *J*_{HH}=5.52 Hz), 8.15 (d, 2H, *J*_{HH}=8.52 Hz, 2.4 Hz), 8.01 (d, 2H, *J*_{HH}=8.54 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 = 77.16 ppm): δ = 24.48 (t), 25.00 (t), 30.08 (d), 30.12 (d), 31.87 (t), 33.99 (t), 35.89 (t), 35.99 (t), 39.71 (d), 41.36 (t), 41.52 (t), 42.35 (d), 79.32 (d), 80.51 (d), 110.49 (t), 111.94 (t), 124.02 (d), 129.87 (d), 129.97 (d), 144.82 (s), 145.15 (s), 145.95 (s), 146.24 (s), 147.04 (s), 147.11 (s), 176.93 (s), 177.67 (s), 207.38 (s), 207.50 (s)
GC-MS: m/z = 272 (M^+), 244, 214, 181, 169, 147, 124, 109, 91, 81, 65, 55;
GC: R_T (PAM) = 10.3 min. (**59**), 13.22 min. (**62**)

Diese Verbindung wird in der Literatur beschrieben und alle Daten werden bestätigt. ^[103]

5.39 Ru-katalysierte Lactonisierung von 2-Allyl-hexa-4,5-diensäure **60**



Durchführung

In einem Mikrowellenröhrchen wird der jeweilige Katalysator vorgelegt und 7 mg (0.02 mmol, 0.05 Äq.) $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben. Anschließend wird das Röhrchen evakuiert, mit Argon belüftet und 61 mg (0.4 mmol, 1.0 Äq.) 2-Allyl-hexa-4,5-diensäure **60** in 1 mL DMF zugegeben. Nach 5 min. Rühren werden 35 mg (0.04 mL, 0.5 mmol, 1.25 Äq.) Methylvinylketon zugegeben und die Reaktion für 3 h bei RT gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Polymer abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum von Acetonitril befreit und über eine säulenchromatografische Trennung gereinigt (PE/DE 3:2 \rightarrow 1:1).

Die Umsätze und isolierten Ausbeuten für die jeweiligen Reaktionen:

Katalysator	GC-Umsatz	isolierte Ausbeute
Polymerpulver 23	25 %	-
Raschig-Ring 23	9 %	-

6 Literaturverzeichnis

- [1] a) G. Ertl, T. Gloyna, *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 1207–1219.
b) Katalyse – Heterogene Katalysatoren, Herausgeber: BASF Aktiengesellschaft (1994), S.8.
- [2] a) Schüth: Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie: Heterogene Katalyse, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 92 - 103, ISSN 0009-2851.
b) Röper: Homogene Katalyse in der chemischen Industrie, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 126 - 135, ISSN 0009-2851.
- [3] *Capital* 2/**2006**, S. 12-17.
- [4] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 406-446.
- [5] T. N. Glasnov, C. O. Kappe, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 395-410.
- [6] A. Kirschning, W. Solodenko, K. Mennecke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5972-5990.
- [7] A. Kirschning, R. Wittenberg, *Org. Synth. Highlights V* **2003**, 265-279.
- [8] A. Kirschning, H. Monenschein, R. Wittenberg, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4445-4450.
- [9] P. Watts, C. Wiles, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 727-732.
- [10] B. Ahmed-Omer, J. C. Brandt, T. Wirth, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 733-740.
- [11] K. Geyer, J. D. C. Codee, P.H. Seeberger, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8434-8442.
- [12] E. J. Beckmann, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, *28*, 121-191.
- [13] S. L. Wells, J. DeSimone, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 518-527.
- [14] G. M. Schneider, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 762-74.
- [15] S. Liu, J. Xiao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *274*, 1-43.
- [16] J. R. Morphy, Z. Rankovic, M. York, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6413-6415.
- [17] A. K. Man, R. Shahidan, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *44*, 651-657.
- [18] R. B. Bedford, C. P. Butts, T. E. Hurst, P. Lidström, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1627-1630.
- [19] N. E. Leadbeater, V. A. Williams, T. M. Barnard, M. J. Collins Jr., *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 833-837.
- [20] A. Kirschning, C. Altwicker, G. Dräger, J. Harders, N. Hoffmann, U. Hoffmann, H. Schönfeld, W. Solodenko, U. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3995-3998.

-
- [21] U. Kunz, H. Schönfeld, A. Kirschning, W. Solodenko, *J. Chromatogr. A* **2003**, 241-249.
- [22] P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B. H. Warrington, P. Watts, S. Y. F. Wong, X. Zhang, *Tetrahedron* **2002**, 58, 4735-4757.
- [23] G. Jas, A. Kirschning, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5708-5723.
- [24] U. Kunz, H. Schönfeld, W. Solodenko, G. Jas, A. Kirschning, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 8458-8467.
- [25] U. Kunz, A. Kirschning, H.-L. Wen, W. Solodenko, R. Cecilia, C. O. Kappe, T. Turek, *Catalysis Today* **2005**, 105, 318-324.
- [26] W. Solodenko, H. Wen, S. Leue, F. Stuhlmann, G. Sourkouni-Argirusi, G. Jas, H. Schönfeld, U. Kunz, A. Kirschning, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3601-3610.
- [27] A. Kirschning, G. Jas: Applications of immobilized catalysts in continuous flow processes, *Topics in Current Chemistry*, Springer **2004**.
- [28] C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* **2002**, 3010-3011.
- [29] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12932-12933.
- [30] C. P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* **2004**, 11, 50-56.
- [31] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2149-2154.
- [32] A. Kirschning, H. Monenschein, R. Wittenberg, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 670-701.
- [33] F. Michalek, W. Bannwarth, *Helv. Chim. Acta* **2006**, 89, 1030-1037.
- [34] A. Gheorghie, E. Cuevas-Yanez, J. Horn, W. Bannwarth, B. Narsaiah, O. Reiser, *Synlett* **2006**, 17, 2767-2770.
- [35] C. C. Tzschucke, V. Andrushko, W. Bannwarth, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 24, 5248-5261.
- [36] S. Schneider, W. Bannwarth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4142-4145.
- [37] S.-G. Lee, *Chem. Commun.* **2006**, 10, 1049-1063.
- [38] W. Meindersma, N. Kuipers, A. de Haan, *NPT Procestechologie* **2006**, 13, 10-11.
- [39] H. Zhao, *Chem. Eng. Commun.* **2006**, 193, 1660-1677.
- [40] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, *Tetrahedron* **2005**, 61, 1015-1060.
- [41] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3498-3512.
- [42] P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, **2003**, Wiley-VCH, Weinheim.

-
- [43] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716-8719.
- [44] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*(4), 480-483.
- [45] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-3945.
- [46] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083.
- [47] D.-Q. Xu, B.-Y. Liu, S.-P. Luo, Z.-Y. Xu, Y.-C. Shen, *Synthesis* **2003**, *17*, 2626-2628.
- [48] R. P. Singh, S. Manandhar, J. M. Shreeve, *Synthesis* **2003**, *10*, 1579-1585.
- [49] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168-1178.
- [50] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2941-2943.
- [51] D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett* **1996**, 1091-1092.
- [52] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian, *Organometallics* **1998**, *17*, 815-819.
- [53] Y. Hamashima, H. Takano, D. Hotta, M. Sodeoka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3225-3228.
- [54] J. Fraga-Dubreuil, J. P. Bazureau, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 6121-6130.
- [55] C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, *Chem. Commun.* **2000**, 1249-1250.
- [56] A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 997-1000.
- [57] R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399-2407.
- [58] J. McNulty, A. Capretta, J. Wilson, J. Dyck, G. Adjabeng, A. Robertson, *Chem. Commun.* **2002**, 1986-1987.
- [59] F. Dong, L. Jun, Z. Xinli, Y. Zhiwen, L. Zuliang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *274*, 208-211.
- [60] C. Paun, J. Barklie, P. Goodrich, H. Q. N. Gunaratne, A. McKeown, V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *269*, 64-71.
- [62] S.-G. Lee, *Chem. Commun.* **2006**, *10*, 1049-1063.
- [63] J. H. Davis Jr., *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072-1077.
- [64] J. H. Davis Jr., Synthesis of Task-specific Ionic Liquids, in *Ionic Liquids in Synthesis* ed. P. Wasserscheid, T. Welton, VCH, Weinheim, **2002**, 33-40.
- [65] A. Michrowska, L. Gulajski, Z. Kaczmarek, K. Mennecke, A. Kirschning, K. Grela, *Green Chem.* **2006**, *8*, 685-688.
- [66] J.-C. Xiao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3845-3847.

-
- [67] T. J. Geldbach, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8114-8115.
- [68] H. Hakkou, J. J. Vanden Eynde, J. Hamelin, J. P. Bazureau, *Synthesis* **2004**, 1793-1798.
- [69] J. Gui, Y. Deng, Z. Hu, Z. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2681-2683.
- [70] N. Audic, H. Clavier, M. Mauduit, J.-C. Guillemin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9248-9249.
- [71] M. Gruttadauria, S. Riela, P. Lo Meo, F. D'Anna, R. Noto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6113-6116.
- [72] F. Shi, Q. Zhang, D. Li, Y. Deng, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5279-5288.
- [73] F. Shi, Q. Zhang, Y. Gu, Y. Deng, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 225-230.
- [74] H. Hagiwara, Y. Sugawara, K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2325-2328.
- [75] L. Bai, J.-X. Wang, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 535-553.
- [76] A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2003**, *15*, 1787-1796.
- [77] N. T. S. Phan, M. Van Der Slys, C.W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609-679.
- [78] S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633-9695.
- [79] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem Soc., Jpn.* **1971**, *44*, 581-583.
- [80] R. F. Heck, J. P. J. Nolley, *Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [81] M. Shibasaki, E. M. Vogl, T. Ohshima, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1533-1552.
- [82] V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1553-1582.
- [83] C. Brochwitz, *Diplomarbeit* **2004**, Universität Hannover.
- [84] W. Solodenko, C. Brochwitz, R. Wartchow, Md. Abul Hashem, K. Dawood, M. Vaultier, A. Kirschning, *Mol. Diversity* **2005**, *9*, 333-339.
- [85] D. A. Alonso, C. Nájera, M. C. Pacheco, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1823-1826.
- [86] D. A. Alonso, C. Nájera, M. C. Pacheco, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5588-5594.
- [87] V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1553-1582.
- [88] W. Solodenko, K. Mennecke, C. Vogt, S. Gruhl, A. Kirschning, *Synthesis* **2006**, 1873-1881.
- [89] K. Mennecke, K. Grela, U. Kunz, A. Kirschning, *Synlett* **2005**, *19*, 2948-2952.
- [90] in Kommunikation mit W. Solodenko.
- [91] C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987-4043.
- [92] J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Topics Organomet. Chem.* **2004**, *6*, 123-152.

-
- [93] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410-421.
- [94] T. Katsuki, *Synlett* **2003**, *3*, 281-297.
- [95] T. Katsuki, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 131-147.
- [96] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803.
- [97] M. Palucki, G. J. McCormick, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5457-5460.
- [98] A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856-13863.
- [99] R. B. Bedford, D. W. Bruce, R. M. Frost, J. W. Goodby, M. Hird, *Chem. Commun.* **2004**, 2822-2823.
- [100] B. M. Trost, A. B. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10842-10843.
- [101] B. M. Trost, C. M. Older, *Organometallics* **2002**, *21*, 2544-2546.
- [102] B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630-6666.
- [103] B. M. Trost, A. McClory, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3627-3629.
- [104] B. M. Trost, R. J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5579-5584.
- [105] B. M. Trost, G. Dyker, R. J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7809-7811.
- [106] M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 77-79.
- [107] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Comm.* **2003**, 28-29.
- [108] A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2453-2456.
- [109] S. A. Ross, M. Pitié, B. Meunier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 571-574.
- [110] X. Mu, J. Meng, Z. Li, Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9694-9695.
- [111] J.-W. Byun, Y.-S. Lee, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 1837-1840.
- [112] B. Altava, M. I. Burguete, E. García-Verdugo, N. Karbass, S.V. Luis, A. Puzary, V. Sans, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2311-2314.
- [113] S. Ahrens, A. Zeller, M. Taige, T. Strassner, *Organometallics* **2006**, *25*, 5409-5415.
- [114] J. C. Sloatweg, P. Chen, *Organometallics* **2006**, *25*, 5863-5869.
- [115] H. M. Lee, C. Y. Lu, C. Y. Chen, W. L. Chen, H. C. Lin, P. L. Chiu, P. Y. Cheng, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5807-5825.

-
- [116] W. Solodenko, U. Schön, J. Messinger, A. Glinschert, A. Kirschning, *Synlett* **2004**, *10*, 1699-1702.
- [117] K. M. Dawood, A. Kirschning, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12121-12130.
- [118] A. Corma, H. García, A. Leyva, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8553-8560.
- [119] S. Liu, T. Fukuyama, M. Sato, I. Ryu, *Synlett* **2004**, *10*, 1814-1816.
- [120] M. R. Buchmeiser, T. Schareina, R. Kempe, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 39-46.
- [121] H. Hagiwara, Y. Sugawara, K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki, *Org. Lett.* **2004**, *6(14)*, 2325-2328.
- [122] M. T. Reetz, E. Westermann, R. Lohmer, G. Lohmer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8449-8452.
- [123] M. T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165-168.
- [124] M. B. Thathagar, J. E. ten Elshof, G. Rothenberg, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2952-2956.
- [125] J. K. Cho, R. Najman, T. W. Dean, O. Ichihara, C. Muller, M. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6276-6277.
- [126] Z. Fei, D. Zhao, D. Pieraccini, W. H. Ang, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, C. Chiappe, P. J. Dyson, *Organometallics* **2007**, *26*, 1588-1598.
- [127] C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4588-4589.
- [128] V. Calò, A. Nacii, A. Monopoli, F. Montingelli, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6040-6044.
- [129] R. K. Arvela, N. E. Leadbeater, M. S. Sangri, V. A. Williams, P. Granados, R. D. Singer, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 161-168.
- [130] J. Mo, L. Xu, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 751-760.
- [131] C. Brochwitz, A. Feldhoff, U. Kunz, M. Vaultier, A. Kirschning, *Lett. Org. Chem.* **2006**, *3*, 442-446.
- [132] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550-9561.
- [133] K. Okamoto, R. Akiyama, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1987-1990.
- [134] D. J. Wallace, C. Chen, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6987-6990.
- [135] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 273-278.

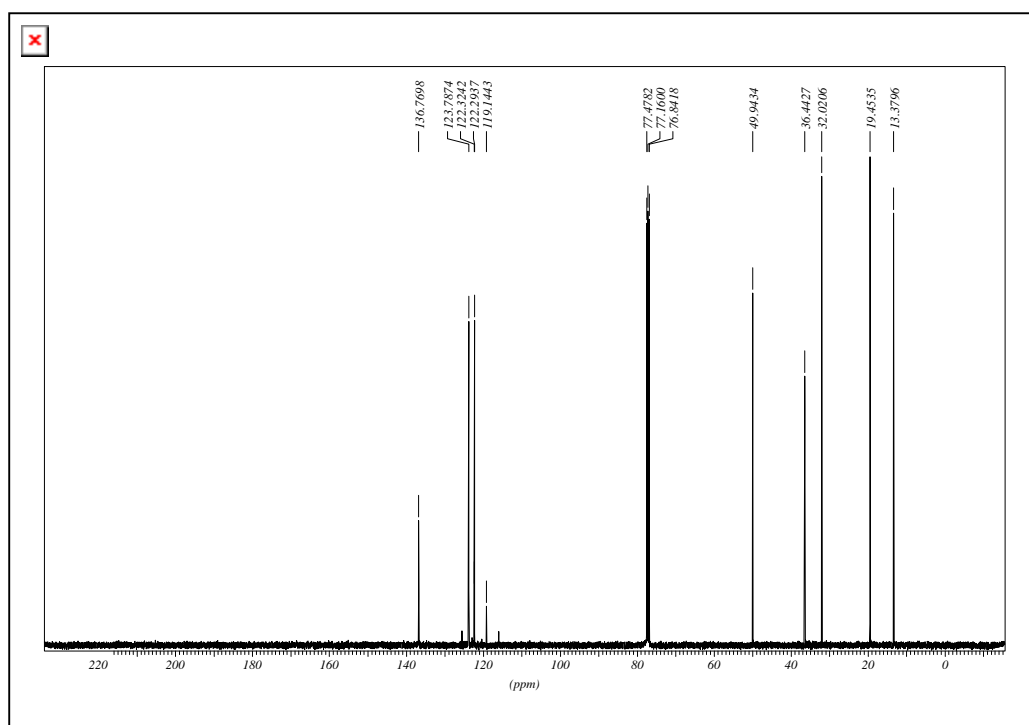
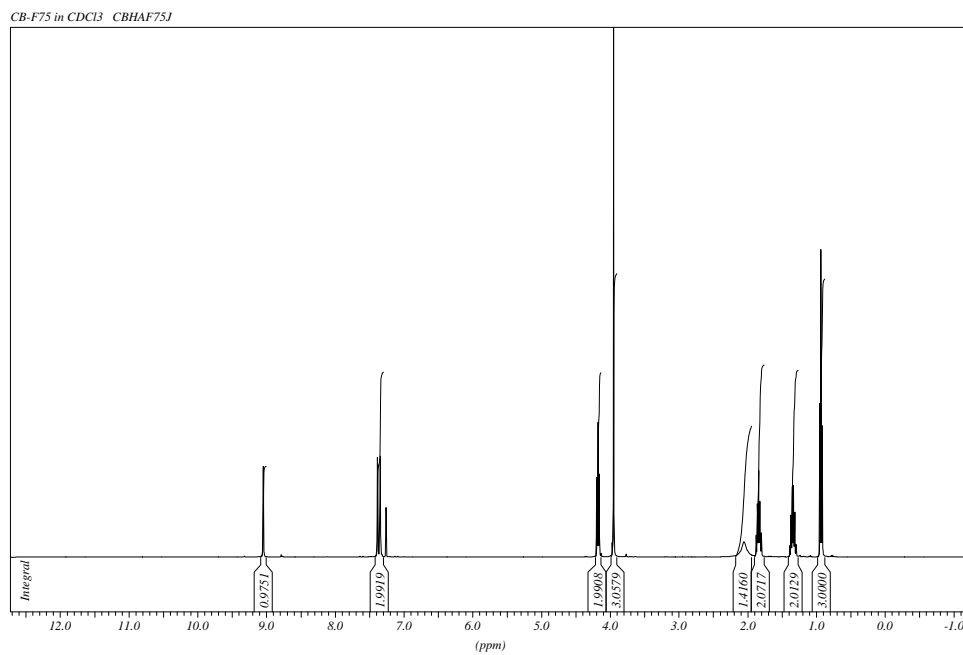
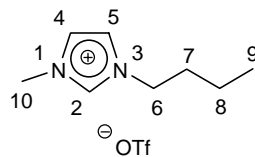
-
- [136] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690-3693.
- [137] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195-15201.
- [138] R. B. Bedford, M. E. Blake, C. P. Butts, D. Holder, *Chem. Comm.* **2003**, 466-467.
- [139] I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi, A. F. Lee, *Org. Lett.* **2004**, *6(24)*, 4435-4438.
- [140] C. Nájera, J. Gil-Moltó, S. Karlström, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1798-1811.
- [141] C.-L. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S. T. Liu, *Organometallics* **2005**, *24*, 1075-1081.
- [142] N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101-4111.
- [143] J.-H. Kim, J.-W. Kim, M. Shokouhimehr, Y.-S. Lee, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6714-6720.
- [144] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, V. Gomez-Benitez, D. Morales-Morales, T. Pape, *Organometallics* **2005**, *24*, 6458-6463.
- [145] R. Singh, M. S. Viciu, N. Kramareva, O. Navarro, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1829-1832.
- [146] M. Nowotny, U. Hanefeld, H. van Koningsveld, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* **2000**, 1877-1878.
- [147] W. Sommer, M. Weck, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2101-2113.
- [148] F. Zeng, Z. Yu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5274-5281.
- [149] S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer* **2004**, *45*, 1577-1582.
- [150] D. W. Kim, D. J. Hong, K. S. Jang, D. Y. Chi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1719-1727.
- [151] N. Karbass, V. Sans, E. Garcia-Verdugo, M. I. Burguete, S. V. Luis, *Chem. Commun.* **2006**, 3095-3097.
- [152] K. Mennecke, K. Grela, U. Kunz, A. Kirschning, *Synlett* **2005**, *19*, 2948-2952.
- [153] J. M. Richardson, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1207-1216.
- [154] K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309-2320.
- [155] C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987-4043.
- [156] J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Topics Organomet. Chem.* **2004**, *6*, 123-152.
- [157] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410-421.
- [158] T. Katsuki, *Synlett* **2003**, *3*, 281-297.

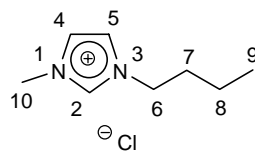
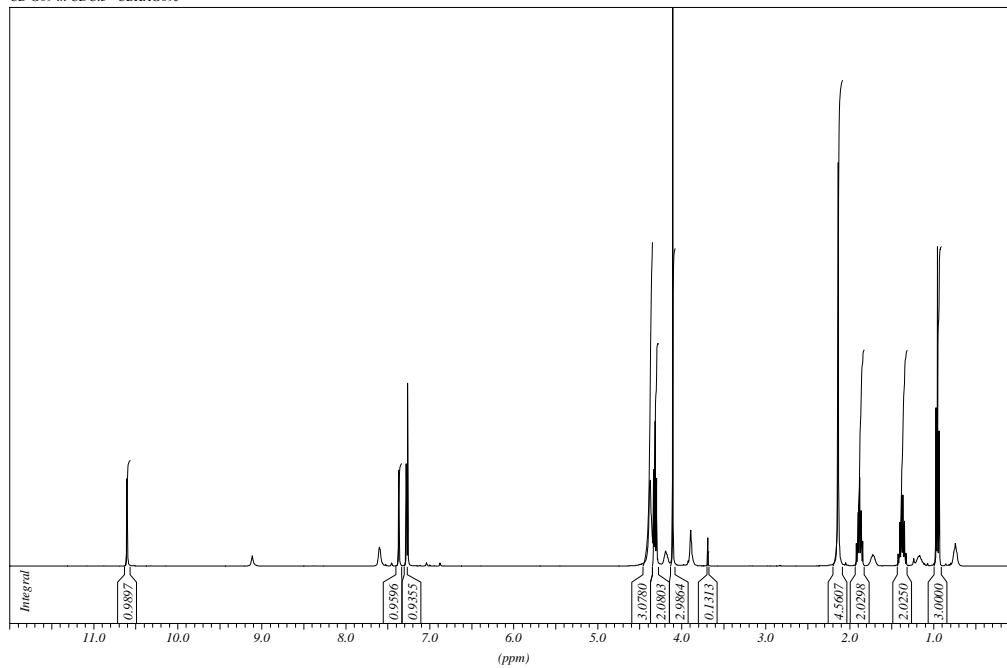
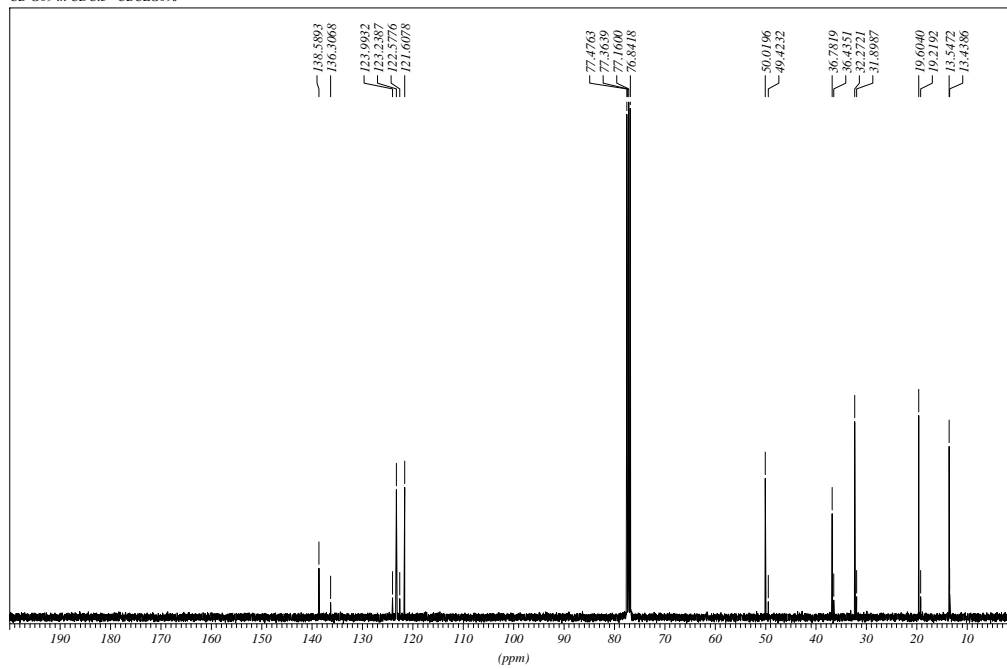
-
- [159] T. Katsuki, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 131-147.
- [160] K. Srinivasan, P. Michaud, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309-2320.
- [161] L. Canali, D.C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85-93.
- [162] D.C. Sherrington, *Catalysis Today* **2000**, *57*, 87-104.
- [163] N. E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217-3274.
- [164] T. Katsuki, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 131-147.
- [165] T. Katsuki, *Synlett* **2003**, *3*, 281-297.
- [166] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410-421.
- [167] J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Topics Organomet. Chem.* **2004**, *6*, 123-152.
- [168] M. Holbach, M. Weck, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1825-1836.
- [169] W. Solodenko, G. Jas, U. Kunz, A. Kirschning, *Synthesis* **2007**, 583-589.
- [170] M. Lubben, A. Meetsma, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *Inorganica Chimica Acta* **1994**, *215*, 123-129.
- [171] B. M. Trost, H. C. Shen, A. B. Pinkerton, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2341-2349.
- [172] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed., 1996, ISBN 0 7506 3761 7
- [173] G. Y. Li, G. Zheng, A. F. Noonan, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8677-8681.
- [174] M. Beller, H. Fischer, K. Kühlein, C.-P. Reisinger, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 257-260.
- [175] Y. Morisaki, T. Ishida, Y. Chujo, *J. Org. Chem.* **2006**, *8*, 1029-1032.
- [176] B. Raju, S. Anandan, S. Gu, P. Herradura, H. O'Dowd, B. Kim, M. Gomez, C. Hackbarth, C. Wu, W. Wang, Z. Yuan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 3103 - 3108.
- [177] J.-H. Li, D.-P. Wang, Y.-X. Xie, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4941-4944.
- [178] O. Navarro, N. Marion, Y. Oonishi, R. A. Kelly III, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 685-692.
- [179] W. Xu, L.-M. Wang, R. A. Nieman, C. A. Angell, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 11749-11756.
- [180] P. J. Dyson, M. C. Grossel, N. Srinivasan, T. Vine, T. Welton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, *19*, 3465-3470.
- [181] Y. Zhao, Y. Zhou, D. Ma, J. Liu, L. Li, T.Y. Zhang, H. Zhang, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1643-1646.

- [182] V. Percec, G. M. Golding, J. Smidrkal, O. Weichold, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3447-3452.
- [183] Z. Wang, S. Teo, L. L. Koh, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2004**, *23*, 4342-4345.
- [184] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063-7064.

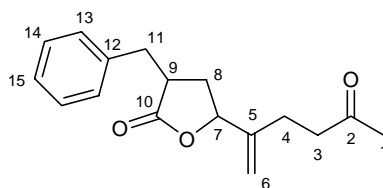
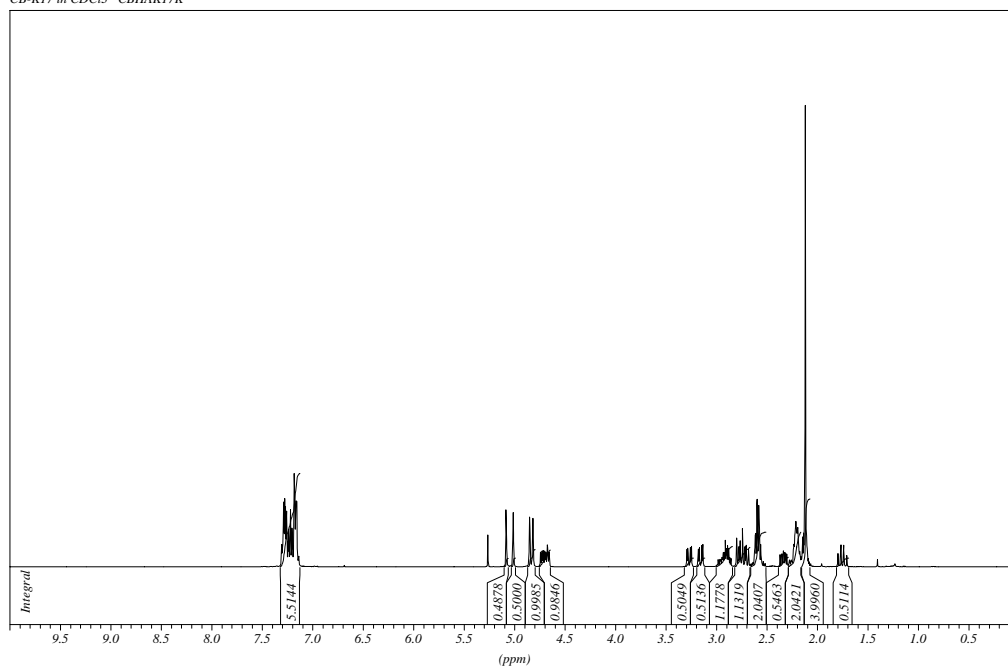
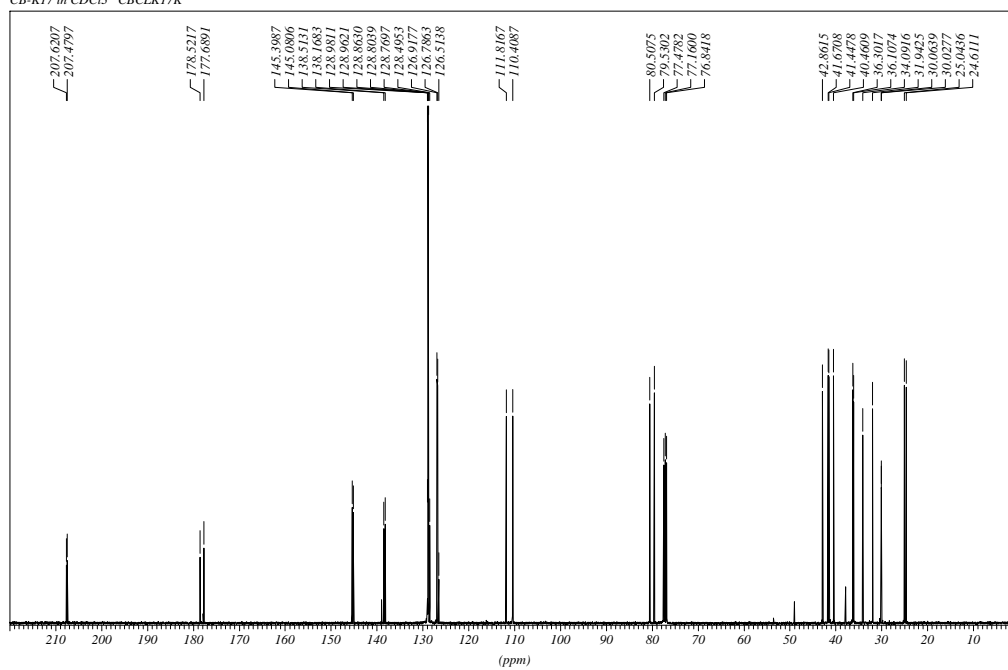
7 Spektrenanhang

1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtriflat 38

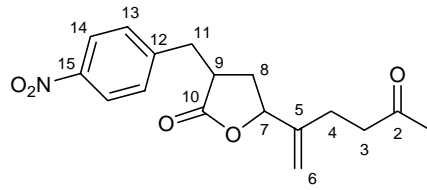
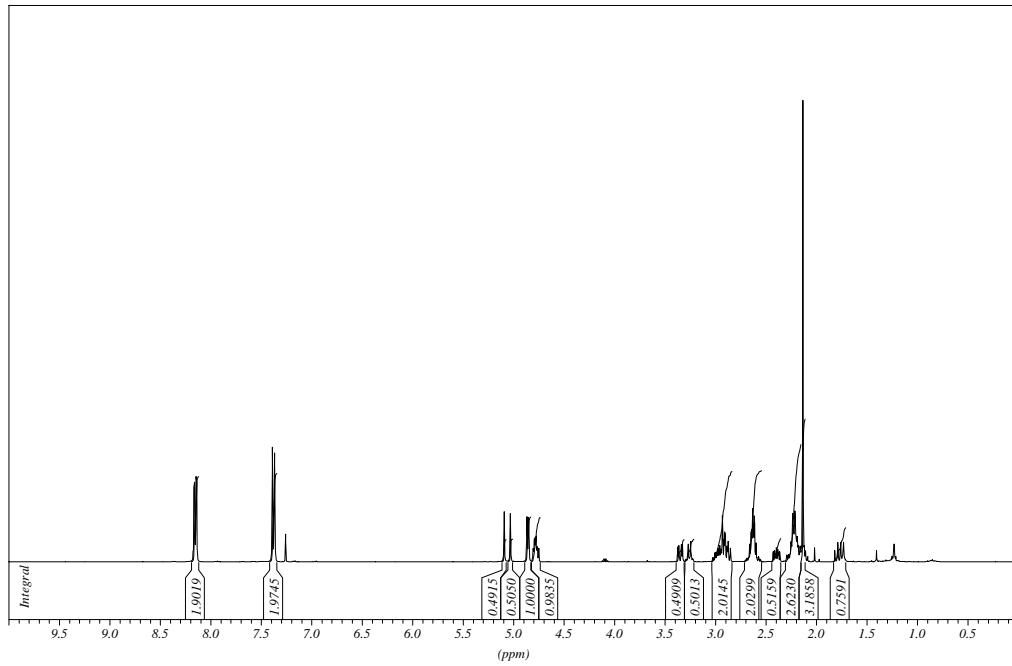


1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid 39CB-G09 in CDCl₃ CBHAG09JCB-G09 in CDCl₃ CBCLG09J

Verbindung 61

CB-K17 in CDCl₃ CBHAK17KCB-K17 in CDCl₃ CBCLK17K

Verbindung 62

CB-K71 in CDCl₃ CBHAK71JCB-K71 in CDCl₃ CBCLK71J