

Untersuchungen zur eisenkatalysierten Epoxidierung und C-H-Oxidation

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
Fachbereich Chemie, Institut für Organische Chemie
der Universität Hamburg

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Herrn Master of Science
Maik Tretbar
geboren am 24. November 1983 in Leipzig

Hamburg, den 17.10.2012

1. **Gutachter:** Prof. Christian B. W. Stark
2. **Gutachter:** Prof. Joachim Thiem

Disputation am 30.11.2012

Erklärung über frühere Promotionsversuche

Hiermit erkläre ich, Maik Tretbar, dass ich vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen, oder an einer anderen Stelle vorgelegt habe.

Hamburg, 17.10.2012

.....
Unterschrift

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertationsschrift selbstständig und allein von mir unter den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde.

Hamburg, 17.10.2012

.....
Unterschrift

Vorwort

Mit der wissenschaftlichen Arbeit wurde am 01.11.2008 am Institut für Organische Chemie der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Christian B. W. Stark, begonnen. Durch den örtlichen Umzug des Arbeitskreises an die Universität Hamburg konnte die Arbeit in der Zeit zwischen dem 01.01.2011 – 31.08.2012 am Organischen Institut des Department für Chemie der Universität Hamburg weitergeführt und abgeschlossen werden. Niedergeschrieben wurde die Dissertation im Zeitraum vom 01.03.2012 bis 31.09.2012. Sämtliche Molekülspektren und kristallographische Daten wurden entsprechend den Verbindungsnummern katalogisiert und auf einer CD-Rom beigefügt.

Danksagung

Als erstes möchte ich Prof. Dr. Christian B. W. Stark großen Dank für die Betreuung dieser Arbeit aussprechen.

Bedanken möchte ich mich auch recht herzlich bei meinen ehemaligen Laborkollegen, die mich während der Promotion in Leipzig begleitet haben. Ein weiterer Dank geht an das neue Kollegium des Arbeitskreis Starks an der Universität Hamburg. Vor allem meiner Kollegin Kirsten Geisler, die mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Jens Schmidt und Alexander Roth für die nette und Zeit im „Filmmusik-Labor“ 315 bedanken.

Ein Dank geht an die Korrektureure dieser Arbeit: Dr. David Giera und Dr. Gunnar Ehrlich.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Angestellten der Fakultät für Chemie und Mineralogie Leipzig und dem Department für Chemie der Universität Hamburg für Ihre Unterstützung. Mein Dank gilt der NMR-Abteilung unter Leitung von Dr. Lothar Hennig (Leipzig) und Dr. Thomas Hackl (Hamburg), der Abteilung für Massenspektrometrie unter Leitung von Dr. Maria Trusch (Hamburg) und den technischen Angestellten Dany Gellert (ESI-MS) Gabi Graack (FAB-MS, MALDI) und Frau Oehme (ESI-MS, Leipzig).

Des Weiteren danke ich meinem Mentor im Bereich der Röntgenkristallstrukturanalytik Herrn Prof. Joachim Sieler (Universität Leipzig) und der Service-Abteilung für Kristallstrukturanalytik unter Leitung von Dr. Frank Hoffmann (Universität Hamburg), sowie den technischen Angestellten Cornelia Bretzke und Isabelle Nevoigt.

Ein großer Dank geht an die Leipziger Vorlesungsvorbereitung im Fachbereich Chemie Anette Zacharias und Elke Altmann unter damaliger Leitung von Dr. Frank Dietze. Sowie dem technischen Personal der Fakultät für Chemie und Mineralogie Leipzig: Liane Fedtke (Chemikalienlager), Mario Götze (Hausmeister), Stephan Eckert (Glasbläserei) und Dr. D. Hentschel danke ich für die angenehme Zeit vor Ort.

Ich möchte mich für die unendliche Hilfsbereitschaft in allen Belangen während der fünf Jahre des Chemie-Studiums und der anschließenden Promotion bedanken bei: Alexander W., Alex. M, André R., Andreas N., Axel R., Christian W., David W., Emanuel M., Felix D., Felix T., Frank U., Frederik S., Heike S., Johannes A., Karin B., Karsten W., Kathi S., Lisa G., Marcus J., Martin W., Max. K, Moritz W., Nicole W., Philipp G., René S., Robert U., Roberto B., Sina G., Stephan E., Steve P., Timo S., Thomas R., Tom Z., Ulrike L.

Mein besonderer Dank gilt vor allem meiner Frau Sandy Tretbar und meinen Eltern, Veronika und Stefan Tretbar für die immerwährende Unterstützung im und neben dem Studium.

Ich widme diese Arbeit Gert Seidel,
der mich während meines Lebens mit Geduld und
Interesse an Naturwissenschaft begleitet hat.

Lebenslauf:

Name	Maik Tretbar
Geburtsdatum	24.11.1983
Geburtsort	Leipzig
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch
Schulbildung	1990 – 1994 172. Grundschule in Leipzig 1994 – 2001 Uhland-Gymnasium Leipzig 2001 – 2002 Gustav-Hertz-Gymnasium Leipzig
Wehrdienst	07/02 – 10/03 Bundeswehrdienst bei der 5./GebNschBtl.82 Krisenreaktionskraft für Hafenumschlag 02/03 – 04/03 Kuwait Auslandseinsatz
Studium	10/2003 – 03/2007 Chemie, B.Sc., Uni Leipzig 04/2007 – 10/2008 Chemie, M.Sc., Uni Leipzig 04/2008 – 09/2008 Anfertigung der Masterarbeit an der Universität Leipzig unter Leitung von Prof. Dr. C. B. W. Stark 09/2008 – 10/2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Leipzig unter Leitung von Prof. C. B. W. Stark 12/2010 – 11/2012 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg unter Leitung von Prof. C. B. W. Stark 11/2008 – 10/2012 Anfertigung der Dissertation mit dem Titel "Untersuchungen zur eisenkatalysierten Epoxidierung und C-H-Oxidation" unter Leitung von Prof. C. B. W. Stark

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Vorkommen von Eisen in der Natur	1
1.2 Eisen in biologischen Systemen	1
1.2.1 Häm-abhängige Oxygenasen	2
1.2.2 Nicht-Häm Oxygenasen	4
1.2.2 Bindung von Sauerstoff in Häm-Enzymen	5
1.2.4 Bindung von Sauerstoff in Nicht-Häm-Enzymen	7
1.3 Biokatalyse in der organischen Synthese	8
1.4 Eisenkatalyse in der organischen Synthese	10
1.4.1 Eisen als Lewis-Säure-Katalysator	10
1.4.2 Eisen als C-C-Kupplungs Katalysator	10
1.4.3 Eisen als Oxidationskatalysator.....	12
2. Motivation und Zielstellung	18
3. Ergebnisse und Diskussion	19
3.1 Synthese tetradentater Donorliganden.....	19
3.1.1 Synthese von Aminen für die Ligandenperipherie.....	21
3.1.2 Synthese von 1,2-Diaminen für die Rückgrat-Modifikation	24
3.1.2.1 <i>trans</i> -1,2-Diaminocyclopentan [43]	25
3.1.2.2 Phenanthren-9,10-diamin [47]	27
3.1.2.3 <i>trans</i> -1,2-Diphenyl-1,2-diaminoethan [49]	28
3.2 Modulares Syntheseprinzip	29
3.2.1 Variante A - Synthese über das 1,2-Ethandiylyden-Motiv.....	29
3.2.2 Variante B - Synthese über das Dibenzyliden-Motiv.....	31
3.2.3 Reduktion – der zweite Schritt des modularen Prinzips	35
3.2.4 Dimethylierung zum fertigen Liganden	37
3.2.5 Zweiwertige Eisenkomplexe mit tetradentaten Stickstoffdonorliganden.....	41
3.3 Strukturuntersuchungen	43
3.3.1 Strukturuntersuchung ausgewählter Dichloro-Eisenkomplexe	43
3.3.2 Strukturuntersuchung ausgewählter Eisenkomplex-Hexafluoroantimonate	48
3.4 Eisenkatalysierte Oxidationsreaktionen	50
3.4.1 Störfaktor - koordiniertes Chlorid.....	50
3.4.2 Eisenkatalysierte Epoxidierung	54
3.4.2.1 Untersuchungen zur Produktivität der Eisenkatalysatoren	54
3.4.2.2 Eisenkatalysierte Epoxidierung verschiedener Terpenen.....	62
- Epoxidierung von (<i>S</i>)-Carvon	62
- Epoxidierung von (<i>S</i>)-Citronellen	64
- Epoxidierung von <i>O</i> -Nerylbenzoat	65
- Epoxidierung von Geranylacetat	67

3.4.2.3 Eisenkatalysierte Epoxidierung verschiedener Fettsäuren	68
- Epoxidierung von Ölsäure	68
- Epoxidierung von Linolsäure.....	69
3.4.2.4 Eisenkatalysierte Epoxidierung ungesättigter Kohlenhydrate	69
3.4.2.5 Notwendigkeit von Essigsäure in der Epoxidierungskatalyse	71
3.4.2 Eisenkatalysierte C-H-Oxidation.....	74
3.5 Untersuchungen zu inaktiven Eisenkatalysatoren	76
4. Zusammenfassung	80
5. Allgemeine Arbeitsmethoden	85
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken	85
5.2 Chromatographische Methoden	85
5.3 NMR-spektroskopische Analytik	87
5.4 Schmelzpunkte.....	87
5.4 Drehwerte	87
5.5 Infrarotspektroskopie.....	88
5.6 Massenspektrometrische Analysen.....	88
5.7 Einkristallstrukturanalyse	88
5.8 Messungen der magnetischen Suszeptibilität	88
6. Synthesevorschriften.....	89
6.1 Untersuchungen zur Ligandenverknüpfung	89
Synthese des 2-Brombenzaldehydoxim [21]	89
Synthese des <i>Z</i> -1-Pyridin-2-ylethanonoxim [9]	90
Synthese des 1-(Pyridin-2-yl)ethanamin [7]	91
Synthese des <i>N</i> -(1-Pyridin-2-ylethyl)benzamid [70]	92
Synthese des <i>N,N</i> -Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)oxalamid [71]	93
Synthese des <i>Z</i> - und <i>E</i> -Phenyl(pyridine-2-yl)methanonoxim [25]	94
Synthese des <i>rac</i> -[Phenyl(pyridin-2-yl)methyl]amin [26].....	95
Synthese von <i>rac-N,N'</i> -Bis[phenyl(pyridine-2-yl)methyl]ethandiamid [72]	96
Synthese von <i>Z</i> - und <i>E</i> -Thiophen-2-ylethanonmonooxim [27]	97
Synthese des 1-(Thiophen-2-yl)ethanamin [28].....	98
Synthese von Phenyl(thiophen-2-yl)methanonmonooxim [29].....	99
Synthese des <i>rac</i> -(Phenyl(thiophen-2-yl)methyl)amin [30]	100
Synthese des <i>rac-N,N'</i> -Bis[phenyl(thiophen-2-yl)methyl]ethandiamid [73]	101
Synthese des 3-Methylcyclopentan-1 <i>E</i> ,2 <i>E</i> diondioxim [31]	102
Synthese des Phenanthren-9 <i>E</i> ,10 <i>E</i> -diondioxim [34]	103
Synthese von Phenanthren-9,10-diamin [74]	104
Synthese des Bis(pyridin-2-ylmethylene)-1,2-diaminobenzol.....	105

6.2	Synthesevorschriften zur Darstellung des Ligandensystems BPMEN	106
	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin [10-3]	106
	Synthese von Komplex [FeII(BPMEN)]Cl ₂ :	
	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)eisen]dichlorid [10-4]	107
	Synthese von Komplex [FeII(BPMEN)](SbF ₆) ₂ :	
	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridyl-methyl)-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-di(hexa-fluoroantimonat) [10-5]	108
	Synthese von Komplex [FeII(BPMEN)](PF ₆) ₂ :	
	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-di(hexa-fluorophosphat) [10-6]	110
	Synthese von Komplex [FeIII(BPMEN)Cl]-O-[FeIII(BPMEN)Cl](PF ₆) ₂ [76]	111
	Synthese von Komplex [FeII(BPMEN)](BPh ₄) ₂ :	
	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-di-(tetraphenylboran) [10-7]	113
	Synthese von Komplex [FeIII(BPMEN)Cl]-O-[FeIII(BPMEN)Cl]BPh ₄ [77]]	114
	Synthese von Komplex [FeII(BPMEN)](BARF) ₂ :	
	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-di(tetra-(3,5-bis(trifluoromethylphenyl))borat) [10-8]	116
	Synthese von Komplex [FeIII(BPMEN)Cl]-O-[FeIII(BPMEN)Cl](BARF) ₂ [78]	117
	Alternative Synthese von BPMEN: <i>N,N'</i> -Bis(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin [10-1]	118
	<i>N,N'</i> -Bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin [10-2]	118
6.3	Synthese von Ligandensystem BPMMEN:	
	<i>N,N'</i> -Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyliden)ethan-1,2-diamin [11-1]	119
	<i>N,N'</i> -Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamin [11-2]	120
	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamin [11-3]	121
	Synthese des Komplex: [Fe(BPMMEN)]Cl ₂ - [(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(1-(pyridyl-2-yl)-ethyl)ethan-1,2-diamino)eisen(II)]dichlorid [11-4]	122
	Synthese des Komplex: [Fe(BPMMEN)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂ - [(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(1-(pyridyl-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamino)eisen(II)]dihexafluoroantimonat [11-5]	123
6.4	Synthese von Ligandensystem BPMPN:	
	<i>N,N'</i> -Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyliden)propan-1,3-diamin [12-1]	124
	<i>N,N'</i> -Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)propan-1,3-diamin [12-2]	125
	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)propan-1,3-diamin [12-3]	126
	Synthese des Komplex: [Fe(BPMPN)]Cl ₂ - [(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(1-(pyridyl-2-yl)ethyl)propan-1,3-diamino)eisen(II)]dichlorid [12-4]	127
	Synthese des Komplex: [Fe(BPMPN)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂ - [(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(1-(pyridyl-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamino)eisen(II)]dihexa-fluoroantimonat [12-5]	129

6.5	Synthese von Ligandensystem BPPhMEN:	
	<i>N,N'</i> -Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)ethan-1,2-diimin [13-1]	130
	<i>N,N'</i> -Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)ethan-1,2-diamin [13-2]	131
	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)ethan-1,2-diamin [13-3]	132
	Synthese von Komplex [FeII(BPPhMEN)]Cl ₂ - [(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)ethan-1,2-diamino)eisen]-dichlorid [13-4]	136
	Synthese von Komplex [FeII(BPPhMEN)](SbF ₆) ₂ - [(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(phenyl-(2-pyridylmethyl))-ethan-1,2-diamino)eisen(II)]-di(hexa-fluoroantimonat) [13-5]	139
	Synthese von Komplex [FeII(BPPhMEN)](PF ₆) ₂ - [(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(phenyl-(2-pyridylmethyl))-ethan-1,2-diamino)eisen(II)]-di(hexa-fluorophosphat) [13-6]	141
	Synthese von Komplex [FeII(BPPhMEN)](BPh ₄) ₂ - [(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(phenyl-(2-pyridylmethyl))-ethan-1,2-diamino)eisen(II)]-di(tetraphenylborat) [13-7]	142
	Synthese von Komplex [FeII(BPPhMEN)](BARF) ₂ - [(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(phenyl-(2-pyridylmethyl))-ethan-1,2-diamino)eisen(II)]-di(tetrakis(3,5-trifluormethyl)-phenyl)borat) [13-8]	143
6.6	Synthese von Ligandensystem BPPhMPN:	
	Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)propan-1,3-diamin [14-2]	144
	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)propan-1,3-diamin [14-3]	145
	Synthese von Komplex [FeII(BPPhMPN)]Cl ₂ - [(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)propan-1,3-diamino)-eisen]dichlorid [14-4]	148
6.7	Synthese von Ligandensystem BPMPHEN:	
	2,2-Spirocyclohexane-4,5-diphenyl-2H-imidazole [48a]	149
	2,3-Diphenyl-1,4-diazaspiro[4.5]decan [48b]	150
	<i>rac-trans</i> -1,2-Diphenyl-1,2-diaminoethan [49]	151
	<i>trans</i> -1,2-Diphenyl- <i>N,N'</i> -bispicolylethan-1,2-diimin [15-1]	152
	<i>trans</i> -1,2-Diphenyl- <i>N,N'</i> -bispicolylethan-1,2-diamin [15-2]	154
	<i>trans-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,2-diphenyl-ethan-1,2-diamin [15-3c]	155
6.8	Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligandensystem BPMEAN:	
	<i>rac-trans</i> -9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [50]	156
	<i>rac-trans-N,N'</i> -Bispicolyl-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11E,12E-diimin [16-1] ...	157
	<i>rac-trans-N,N'</i> -Bispicolyl-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [16-2]	160
	<i>rac-trans-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [16-3]	161
	Synthese von Komplex [Fe(BPMEAN)]Cl ₂ : [(<i>trans-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamino)eisen(II)]dichlorid	163
	Synthese von Komplex [Fe(BPMEAN)](CH ₃ CN) ₂ (SbF ₆) ₂ : [(<i>trans-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin)eisen(II)]-di(hexafluoroantimonat) [16-5]	165

Synthese von Komplex $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$:	
$[(\textit{trans}\text{-}N,N'\text{-Dimethyl-}N,N'\text{-bis(pyridin-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamino})\text{eisen(II)}]\text{-di(hexafluorophosphat)}$ [16-6]	166
Synthese von Komplex $[\text{FeIII}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{FeIII}(\text{BPMEAN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ [84]	167
Synthese von Komplex $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BPh}_4)_2$:	
$[(\textit{trans}\text{-}N,N'\text{-Dimethyl-}N,N'\text{-bis(pyridin-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamino})\text{eisen(II)}]\text{-di(tetraphenylborat)}$ [16-7]	169
Synthese von Komplex $[\text{FeIII}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{FeIII}(\text{BPMEAN})\text{Cl}](\text{BPh}_4)_2$ [85]	170
6.9 Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligand BMPMEAN:	
<i>trans</i> - <i>N,N'</i> -Bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11E,12E-diimin	171
<i>trans</i> - <i>N,N'</i> -Bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [17-2]	172
<i>trans</i> - <i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [17-3]	173
Synthese von Komplex $[\text{FeII}(\text{BMPMEAN})]\text{Cl}_2$:	
$[(\textit{trans}\text{-}N,N'\text{-Dimethyl-}N,N'\text{-bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamino})\text{eisen(II)}]\text{dichlorid}$ [17-4]	174
Synthese der Komplex: $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ [17-5]	175
6.10 Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligandensystem BPMCPN:	
Synthese des 1,2-Diaminocyclopentan über das 1,2-Diazidocyclopentan.....	176
Synthese von <i>trans</i> -Cyclopentan-1,2-diol [44]	176
Synthese von <i>trans</i> -Cyclopentan-1,2-dioldimesylat [45]	178
Synthese des <i>trans</i> -1,2-Diazidocyclopentan [46]	179
Synthese des <i>trans</i> -1,2-Diaminocyclopentan [43]	179
Synthese des 1,2-Diaminocyclopentan über das Cyclopentan-1,2-diondioxim	180
Synthese von Diethyl-4,5-dihydroxycyclopenta-3,5-dien-1,3-dicarboxylat [37]	180
Synthese von 1,2-Cyclopentandion [39]	181
Synthese des Cyclopentan-1,2-diondioxim [32]	182
Synthese des <i>trans</i> -1,2-Diaminocyclopentan [86]	184
Synthese des 1,2-Diaminocyclopentan über das Aziridin	185
Synthese von Cyclopentenoxid [87]	185
<i>trans</i> -2-((S)-1-Phenylethylamino)-cyclopentan-1-ol [40]	186
<i>N</i> -((S)-1-Phenylethyl)-cyclopentanaziridin [41]	187
<i>rac-trans</i> - <i>N,N'</i> -Bis((S)-1-Phenylethyl)cyclopentan-1,2-diamin [42]	188

Synthese von <i>trans</i> -1,2-Diaminocyclopentan [43]	191
<i>N,N'</i> -Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclopentan-1,2-diimin [18-1]	192
<i>N,N'</i> -Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclopentan-1,2-diamin [18-2]	193
<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclopentan-1,2-diamin [18-3]	194
Synthese von Komplex: [Fe(BPMCPN)]Cl ₂ [[<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclopentan-1,2-diamino)- eisen(II)]-dichlorid [18-4]	195
Synthese von Komplex: [Fe(BPMCPN)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂ [[<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclopentan-1,2-diamino)eisen(II)]- di(hexafluoroantimonat) [18-5]	197
6.11 Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligandensystem BPMCN:	
Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diimin [19-1]	198
<i>rac-trans-N,N'</i> -Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [19-2]	199
<i>trans-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [19-3]	200
Synthese des Komplex: [Fe(BPMCN)]Cl ₂ [[<i>trans-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamino)- eisen(II)]dichlorid [19-4]	204
Synthese des Komplex: [Fe(BPMCN)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂ [[<i>trans-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamino)- eisen(II)]dihexafluoroantimonat [19-5]	206
Synthese des Komplex: [Fe(BPMCN)(CH ₃ CN) ₂](BArF) ₂ [[<i>trans-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamino)- eisen(II)]di(tetrakis(3,5-(trifluormethyl)phenyl)borat) [19-8]	207
Synthese des Komplex: [Fe(BPCI)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂ [[<i>trans-N,N'</i> -Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diimino)-eisen(II)]di(hexa- fluoroantimonat): [Fe(BPCI)](SbF ₆) ₂ [93b]	208
6.12 Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligandensystem BMPMCN:	
Synthese von <i>N,N'</i> -Bis((6-methylpyridin-2-yl)methyl)cyclohexan-1,2-diimin [20-1]	210
<i>rac-trans-N,N'</i> -Bis((6-methylpyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [20-2]	212
<i>rac-trans-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(6-methylpyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2- diamin [20-3]	213
6.13 Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligandensystem BPMPN:	
<i>N,N'</i> -Bis-(2-pyridylmethyl)-propan-1,3-diimin [62-1]	214
<i>N,N'</i> -Bis(2-pyridylmethyl)-propan-1,3-diamin [62-2]	215
<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-propan-1,3-diamin [62-3]	216
Synthese von Komplex [Fe(BPMPN)]Cl ₂ : [[<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)propan-1,3-diamino)eisen]dichlorid [62-4] ..	217

6.14	Synthesevorschriften zur Darstellung weiterer tetradentater Liganden:	
	<i>rac-N,N'</i> -Bis(thiophen-2-yl)cyclohexan-1,2-diimin [64-1]	218
	<i>rac-trans-N,N'</i> -Bis(thiophen-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [64-2]	219
	<i>rac-trans-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(thiophen-2-ylmethyl)- cyclohexan-1,2-diamin [64-3]	220
	<i>rac-trans-N,N'</i> -Bis(thiophen-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethano- anthracen-11,12-diimin [65-1]	221
	<i>rac-trans-N,N'</i> -Bis(thiophen-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethano- anthracen-11,12-diamin [65-2]	222
	<i>rac-trans-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -Bis(thiophen-2-ylmethyl)-9,10-dihydro- 9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [65-3]	223
	<i>rac-N,N'</i> -Bis(quinolin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diimin [66-1]	224
	<i>rac-N,N'</i> -Bis(quinolin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [66-2]	225
	<i>rac-N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(quinolin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [66-3]	226
	<i>rac-trans</i> -Bis(quinolin-2-ylmethyl)-11,12-diimino-9,10-dihydro-9,10- ethanoanthracen [67-1]	227
	<i>rac-trans</i> -Bis(quinolin-2-ylmethyl)-11,12-diamino-9,10-dihydro-9,10- ethanoanthracen [67-2]	228
	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Di(quinolin-2-yl)cyclohexan-1,2-diamin [98]	229
	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -di(quinolin-2-yl)cyclohexan-1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -diamin [99]	230
	<i>N,N'</i> -Bis(2-methylphenyl)ethandiamid [104]	231
	2,2'-Bisindol [105]	232
	1,1'-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-2,2'-bisindol (BPBI-Ligand)[106]	233
6.15	Synthesevorschriften zur Darstellung verschiedener Anionen:	
	Silber(I)-tetrakis(3,5-(trifluormethyl)benzen)borat	234
	Tributylammonium-tris[benzen-1,2-diolato]phosphat [126]	235
	Tris[3,4,5,6-tetrachlorobenzen-1,2-diolato]phosphat(V) [128]	237
	Tributylammonium-tris[3,4,5,6-tetrachlorobenzen-1,2-diolato]phosphat.....	238
6.16	Epoxidierung verschiedener Alkene	
	Allgemeines Epoxidierungsprotokoll (AEP)	239
	Katalytische Epoxidierung von Cyclohepten zum Cyclopentenoxid	239
	Katalytische Epoxidierung von 5-Hexensäure.....	241
	Katalytische Epoxidierung von <i>tert</i> -Butyl-5-hexensäure	243
	Katalytische Epoxidierung von <i>b</i> -(-)-Citronellen	244
	Katalytische Epoxidierung von <i>O</i> -Nerylbenzoat	246
	Katalytische Epoxidierung von <i>S</i> -Carvon	248
	Katalytische Epoxidierung von Geranylacetat.....	250

Katalytische Epoxidierung von Geranylaceton	251
Katalytische Epoxidierung von Ölsäure.....	252
Katalytische Epoxidierung von 6,7-Didesoxy-1,2:3,4-Di-O-iso-propyliden- -a-D-galacto-hept-6-enopyranose.....	253
Katalytische Epoxidierung von Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-a-D-erythro- hex-2-enopyranosid [117]	255
Eisenkatalysierte C-H-Oxidation.....	256
Oxidation von 1 <i>S</i> ,4 <i>S</i> -4-Methylcyclohexylpivalat	256
C-H-Oxidation durch <i>in situ</i> -Bildung der aktiven Spezies	258
Reinigung der Abitiensäure [121]	259
Synthese des Abitiensäuremethylesters [122]	260

7. Anhang

Verzeichnis der Abbildungen

Verzeichnis der Schemen

Verzeichnis der Tabellen

Verzeichnis der Substrat-Nummerierung

Allgemeiner Teil

1. Einleitung

1.1 Vorkommen von Eisen in der Natur

Das zweithäufigste Metall in der Erdkruste ist das in Form von Oxiden, Sulfiden und Carbonaten gebundene Element Eisen¹. Als unedles Metall wird es in Gegenwart von verdünnten Säuren unter Luftausschluss entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe ($E^\circ_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0.44 \text{ V}$) zu Eisen(II)-Verbindungen (d^6) oxidiert. In Anwesenheit von Sauerstoff und bei unterschiedlichen pH-Werten wässriger Lösungen können sich eine Reihe von Eisen(III)-Verbindungen (d^5) direkt oder durch weitere Oxidation von zweiwertigem Eisen ($E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = +0.77 \text{ V}$) bilden². Neben dem Vorkommen in vielen Erzen und Mineralien findet man Eisen als Spurenelement im menschlichen Organismus mit einem Anteil von 4 g in Form von Hämoglobin, Ferritin, Transferrin und vielen katalytisch aktiven Häm- und Nicht-Häm-Proteinen wieder³.

1.2 Eisen in biologischen Systemen

In biologischen Systemen haben Eisenproteine neben der lebenswichtigen Funktion, Sauerstoff zu transportieren und zu speichern, eine Funktion als Katalysator bei spezifischen Redoxreaktionen⁴. Diese Funktion von Eisen in Enzymen bzw. Transportproteinen ist stark an die strukturellen Gegebenheiten der Bioliganden gekoppelt. Die Enzymklasse solcher Oxidoreduktasen lässt sich im folgenden Schema nach ihrer Ligation von Eisen in Hämoenzyme und Nicht-Häm-Proteine klassifizieren⁵.

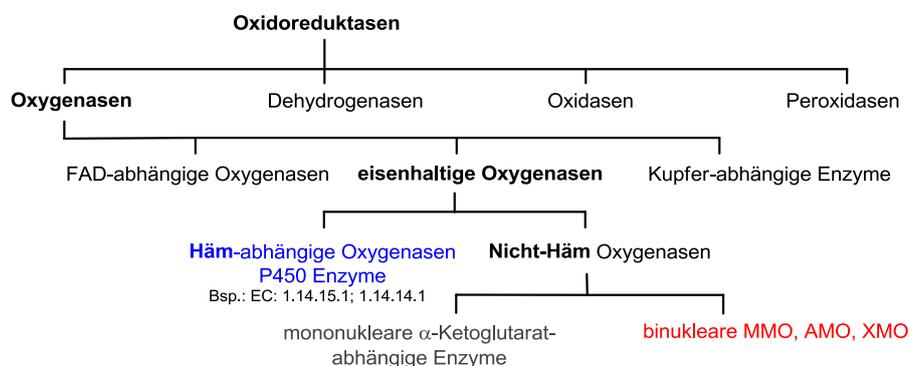


Abb. 1: Die Enzymklasse der Oxidoreduktasen

¹ R. G. Schwab, *Angew. Chem.*, **1974**, *86*, 612-624.

² A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Berlin, Gruyter Verlag, **1985**, 1125-1146.

³ C. Ekmekcioglu, W. Markt!, *Essentielle Spurenelemente*, Springer Verlag, Wien, **2006**, 1-4.

⁴ F. Horn, *Biochemie des Menschen*, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2009**, 509.

⁵ D. Schomburg, *Handbook of Enzymes – Class of Oxidoreductases*, Vol. S1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2009**.

1. Einleitung

1.2.1 Häm-abhängige Oxygenasen

Das grundlegende Merkmal von Hämoenzymen ist das Vorhandensein von Häm-Eisen, ein im Zentrum eines Porphyrinliganden gebundenes Eisen. Dieses in der Proteinstruktur eingebaute Grundmotiv findet man zum Beispiel in verschiedenen Peroxidasen, Hydroxylasen und Oxygenasen wieder. In Abbildung 2 ist ein solcher Ausschnitt der Röntgenkristallstruktur von Häm-Eisen der Campher-5-monoxygenase aus *Pseudomonas putida* visualisiert.

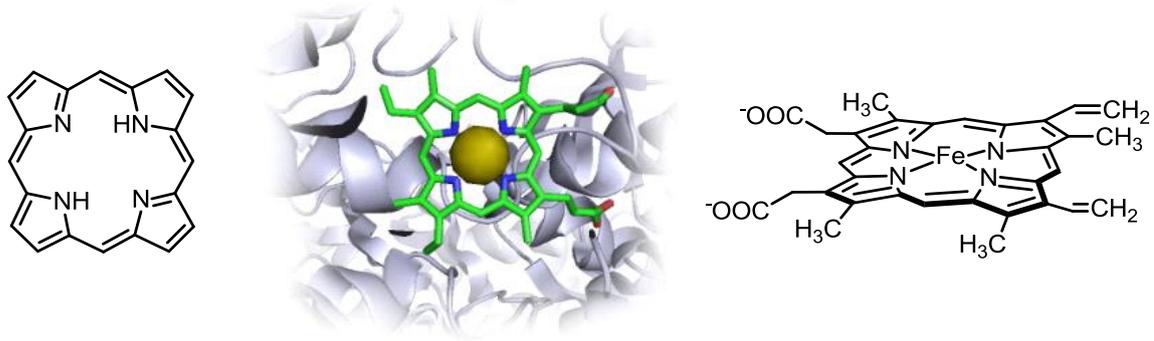


Abb. 2: Porphyrin-Grundgerüst (links) und eisengebundenes Protoporphyrin (rechts)

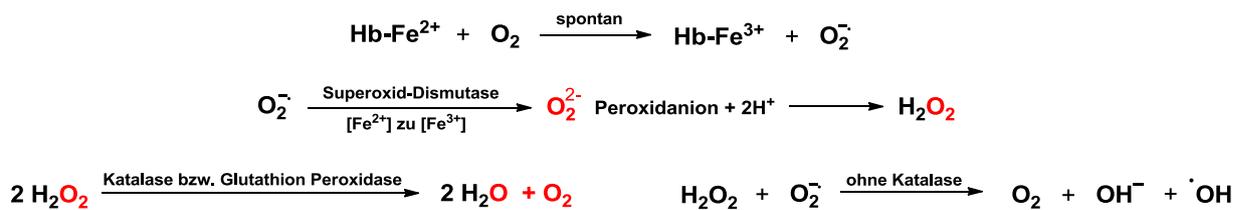
Basierend auf der Strukturaufklärung der Hydroxylase-Komponente der Methan-Monooxygenase (MMO) aus *Methylococcus capmiatus* konnte das aktive Zentrum des redoxaktiven Enzyms umfassend charakterisiert werden. Diese Daten lieferten einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Koordinationsverhaltens von Eisen in Enzymen und dessen Fähigkeit, C-H-Bindungen zu aktivieren.⁶ Ein weiteres bekanntes Beispiel für ein auf Häm-Eisen basiertes Sauerstoff-Transportprotein ist das Hämoglobin. Dieses besteht aus vier Protein-Untereinheiten, welche jeweils einen gebundenen Eisen-Porphyrin-Komplex als prosthetische Gruppe enthält. Das Häm-Eisen ist durch Histidin an das Proteingerüst koordinativ gebunden und vermag mit hoher Affinität Sauerstoff zu binden⁷. Der Porphyrin-Komplex im Hämoglobin ist ohne Bindung von Sauerstoff gekrümmt und liegt als *high-spin* Eisen(II)-Komplex vor. Das Eisen(II)-Ion befindet sich über der Ebene des Porphyrin-Liganden und geht bei Koordination von Sauerstoff infolge der Spinpaarung in einem *low-spin* Eisen(III)-Komplex über. Das Eisen(III)-Ion hat einen geringeren Radius, so dass es in die Ringebene passt. Die Folge ist eine Verzerrung der Quartärstruktur des Proteingerüsts durch die Histidin-Koordination, bei der es zur Aktivierung eines benachbarten Häm-Zentrums in den drei restlichen Protein-Untereinheiten kommt. Dieser kooperative Effekt steigert deutlich

⁶ N. Sträter, B. Krebs, Angew. Chem. **1994**, *106*, 889-890.

⁷ G. Löffler, P. E. Petrides, P. C. Heinrich, Biochemie und Pathobiochemie, 8. Aufl., Heidelberg, **2009**, 79-80.

1. Einleitung

die Sauerstoffaufnahme⁸. Die lebenswichtige Anlagerung von Sauerstoff im Hämoglobin (Hb-Fe²⁺) in jeder Zelle zu Methämoglobin (Hb-Fe³⁺) hat die Bildung von freien Superoxid-Radikalen zur Folge⁹. Das *Trapping* dieser reaktionsfreudigen Sauerstoffspezies erfolgt wiederum von einem anderen eisenbasierten Enzym, der Superoxid-Dismutase, unter Bildung von H₂O₂, welches anschließend mittels den Enzymen Katalase (EC: 1.11.1.6) oder Glutathion-Peroxidase reduktiv unter Bildung von H₂O desaktiviert wird (Schema 1).



Schema 1: Enzymatisches *Trapping* einer reaktiven Sauerstoff-Spezies

Würde die Katalase das gebildete Wasserstoffperoxid nicht zerstören, könnte dieses mit einem weiteren Superoxid-Radikal unter Freisetzung von Hydroxylradikalen reagieren, welche Proteine denaturieren, mit Fettsäuren reagieren und Lipiddoppelschichten der Zellmembran zerstören¹⁰. In Abbildung 3 ist die Röntgenkristallstruktur der humanen erythropoetische Katalase mit enthaltener Häm-Einheit gezeigt. Diese hat einen der höchsten *turnover numbers* ($k_{\text{katalase}} = 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) aller bekannten Enzyme und gehört somit zu den bedeutendsten Vertretern der Häm-Proteine.

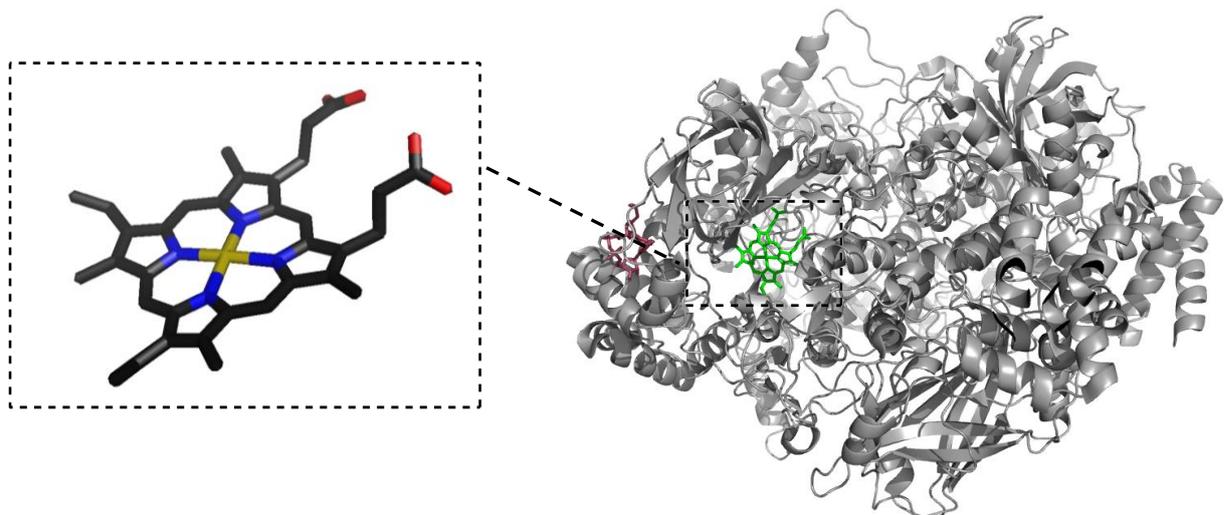


Abb. 3: Röntgenkristallstruktur der humanen erythropoetische Katalase¹¹

⁸ R. E. Weber, G. Lykkeboe, J. Comp. Physiol., **1978**, *128*, 127-137.

⁹ S. E. Manahan, Toxicological Chemistry and Biochemistry, 3rd ed., Boca Raton, New York, Washington, D.C., **2003**, 212ff.

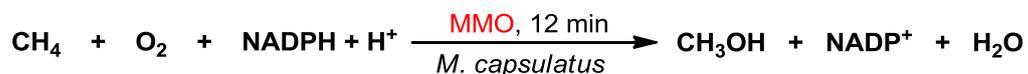
¹⁰ D. E. Metzler, Biochemistry the Chemical Reactions of Living Cells, Vol. 2, 2nd ed, **2003**, 863-866.

¹¹ C. D. Putnam, A. S. Arvai, Y. Bourne, J. A. Tainer, J. Mol. Biol., **2000**, *296*, 295-309;

Kristalldaten: P2₁2₁2₁, R-Wert: 0.174, a = 83.72, b = 142.51, c = 232.07, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, Auflösung = 1.50 Å.

1.2.2 Nicht-Häm Oxygenasen

Neben den Häm-Enzymen Hämoglobin und Katalase findet man in biologischen Systemen zahlreiche weitere Vertreter der Oxidoreduktasen, in denen Eisen im aktiven Zentrum nicht durch Porphyrinliganden gebunden vorliegt. In diesen Oxidoreduktasen wird das Eisen durch unterschiedliche stickstoffhaltige Donoren wie z.B. Histidin gebunden und durch weitere Schwefel- und Carboxylatgruppen zusätzlich fixiert. Solche Eisenproteine werden als Nicht-Häm-Enzyme klassifiziert. Zu dieser Gruppe zählen die Phosphatasen, Dismutasen und Oxygenasen. Einer der wichtigsten Vertreter der Nicht-Häm-Eisenenzyme ist die Methan-Monooxygenase abgekürzt MMO (EC: 1.14.13.25) aus *Methylococcus capsulatus*, in der das Eisen im aktiven Zentrum als binuklearer Komplex durch zwei Histidin- und zwei Glutamatreste koordiniert und mit zwei weiteren Glutamat-Einheiten untereinander verbunden ist (Abb. 4)¹². Methan-Monooxygenasen katalysieren effektiv und mild die Sauerstoff-Insertion in eine stabile C-H-Bindung von Methan mit 100 %iger Selektivität zu Methanol. Eine Überoxidation wird bei dieser Reaktion nicht beobachtet (Schema 2).



Schema 2: Selektive Oxidation von Methan durch methanotrophe Bakterien

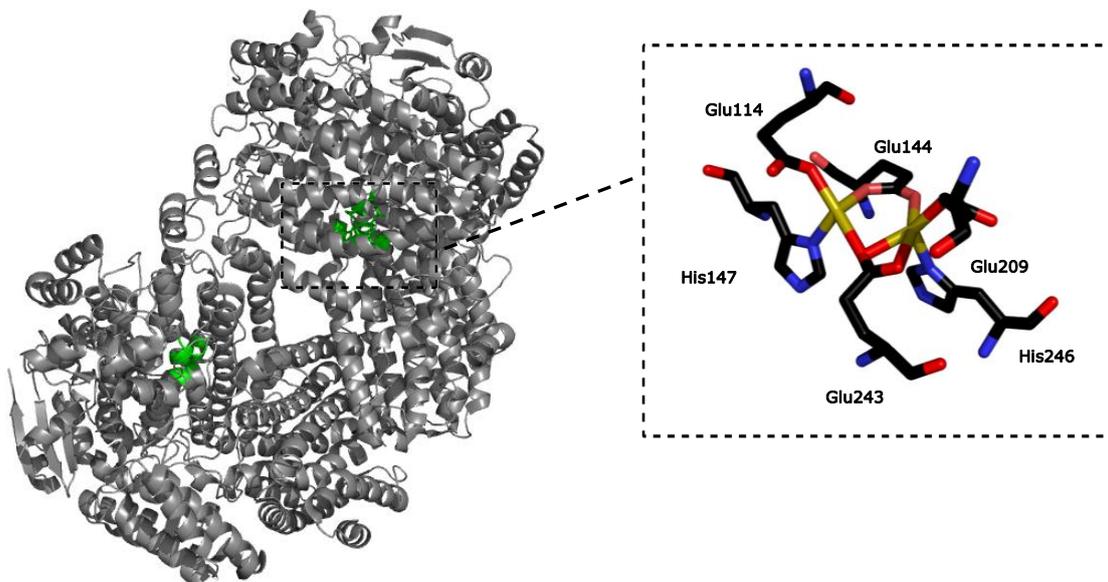


Abb. 4: Röntgenkristallstruktur der Methan-Monooxygenase methanotropher Bakterien¹³

¹² A. Whittington, S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc., **2001**, *123*, 1794-1795.

¹³ A. Whittington, S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc., **2001**, *123*, 827-838.

Kristalldaten: P2₁2₁2₁, R-Wert: 0.189, a = 71.27, b = 171.66, c = 221.60, α = β = γ = 90°, Auflösung = 2.15 Å.

1.2.3 Bindung von Sauerstoff in Häm-Enzymen

Im Myoglobin des Muskels und im Hämoglobin des Blutes nutzt die Natur einen *high-spin*-Eisen(II)-*low-spin*-Eisen(III)-Übergang, um das Metallzentrum zu einem Sauerstoff-Transporter zu machen¹⁴. In Häm-Enzymen (Oxidoreduktasen) erfolgt diese Bindung analog, führt aber durch den ausgedehnten Substratbindungsbereich zur oxidativen Funktionalisierung von angelagerten Substraten. Dabei spielt die Orientierung der prosthetischen Häm-Gruppe im Enzym und zum Substrat eine wesentlichen Rolle¹⁵. Der Mechanismus der oxidativen Aktivierung von Häm-Eisen ist im Vergleich zu binuklearen Nicht-Häm-Proteinen (Abb. 5) in den Schlüsselschritten verschieden. Am Anfang der Katalyse liegt das porphyringebundene Eisen(III)-Zentrum durch ein Schwefel der proteinogenen Aminosäure Cystein und einem Aqua-Liganden sechsfach koordiniert im *low-spin* Zustand vor. Durch die komplementäre Einlagerung eines hydrophoben Substrats in die Bindungstasche wird das Wassermolekül verdrängt (Abb. 5 – Schritt 1). Das Eisen geht aufgrund der fünffachen Koordination von *low-* zu *high-spin* unter Anstieg des Redoxpotentials über. Das elektrochemische Potential steigt dabei von -0.3 V auf ca. -0.17 V und damit über dem Ruhezustands-Wert von -0.2 V. Aufgrund der Potentialumkehr wird das dreiwertige Eisen mittels eines Äquivalents $\text{NADPH} + \text{H}^+$ zu zweiwertigem Eisen reduziert (Abb. 5 – Schritt 2). Der fünffach koordinierte *high-spin*-Eisen(II)-Komplex ist jetzt in der Lage, molekularen Sauerstoff anzulagern (Abb. 5 – Schritt 3).

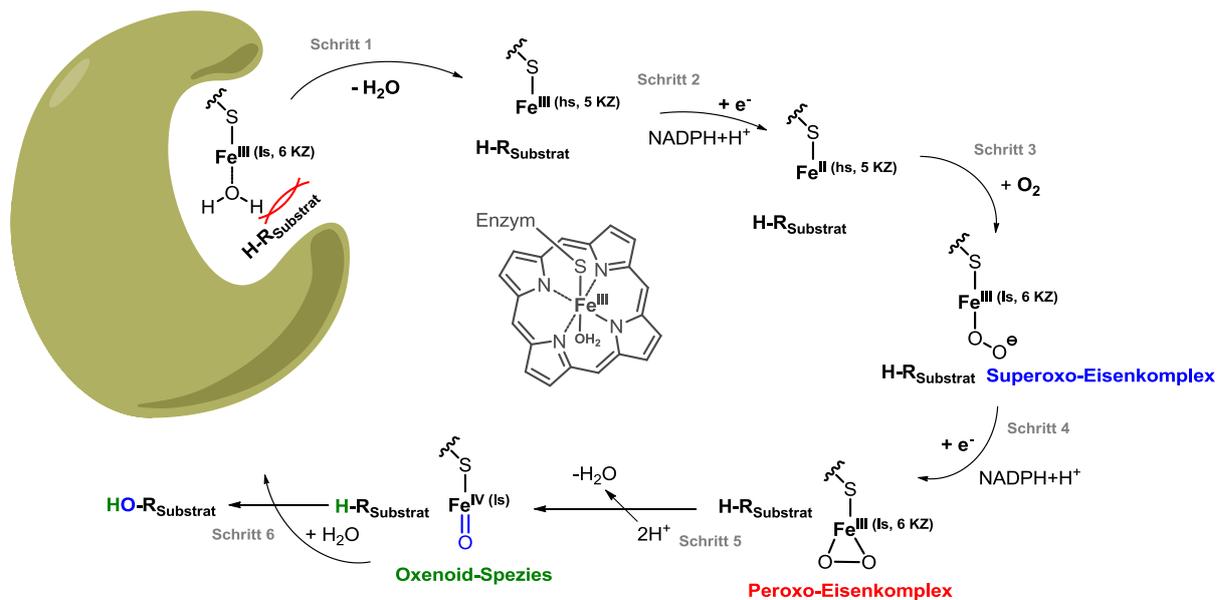


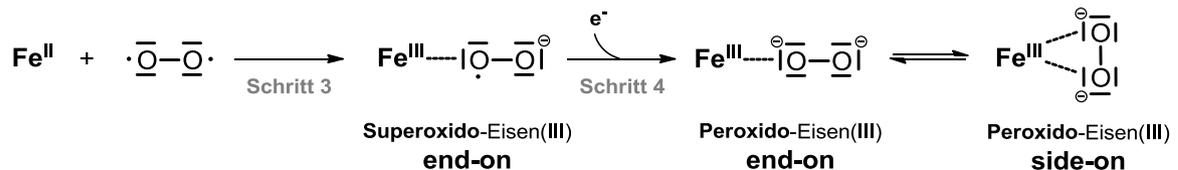
Abb. 5: Katalysezyklus der häm-enzymatischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen

¹⁴ K. P. Jensen, B. O. Roos, U. Ryde, *J. Inorg. Biochem.*, **2005**, 99, 45-54.

¹⁵ G. Anilkumar, B. Bitterlich, F. G. Gelalcha, M. K. Tseab, M. Beller, *Chem. Commun.*, **2007**, 289-291.

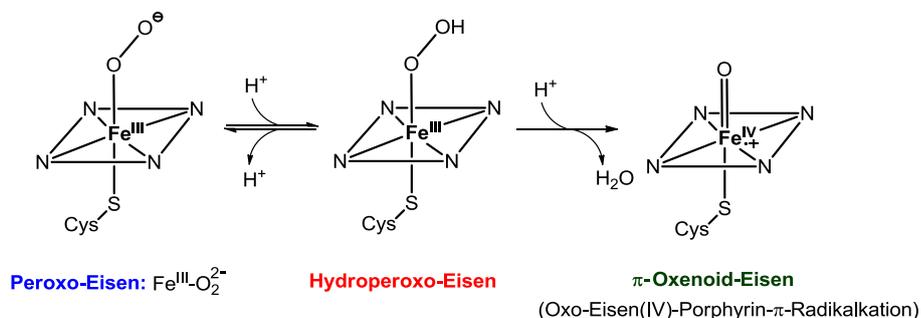
1. Einleitung

In Analogie zu Myoglobin und Hämoglobin wird dieses Addukt als Superoxido-Eisen(III)-Komplex formuliert. Das dreiwertige Eisen liegt nun sechsfach-koordiniert im *low-spin*-Zustand vor. Im Schritt 4 kommt es im Eisen(III)-Superoxido-Fragment durch ein zweites Reduktionsäquivalent $\text{NADPH} + \text{H}^+$ zur Reduktion des *end-on* gebundenen Di-Sauerstoffs. Dieser erfährt eine weitere Bindung zum Eisen und liegt *side-on* gebunden im *low-spin*-Peroxo-Eisen(III)komplex vor (Schema 3).



Schema 3: End-on und side-on Anlagerung von Di-Sauerstoff

Durch Zufuhr von Protonen kommt es zur homolytischen Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung und es entsteht ein hochreaktives (Porphyrin)Eisen(IV)-oxo-Radikalkation (Abb. 5 – Schritt 5). Die Protonen stammen vom oxidierten Flavoprotein aus Schritt 2 und 4, wobei das erste Proton an das terminale O-Atom des Peroxido-Liganden bindet (Schema 4) und dadurch zum Hydroperoxido-Anion wird. Das zweite Proton lagert sich an und Wasser wird als gute Abgangsgruppe gebildet. Nach dessen Abspaltung reduziert das Eisen(III)-Porphyrin-Zentrum den $6e^-$ -Sauerstoff zu einem terminalen Oxido-Ligand. Bei diesem $2e^-$ -Schritt wird das Eisen(III) selbst zur vierwertigen Zwischenstufe hoch oxidiert¹⁶. Diese Oxenoid-Spezies (Abb. 5 – Schritt 6) ist katalytisch aktiv und ermöglicht die Insertion eines Sauerstoffs in die C-H-Bindung des Substrats unter Regenerierung des dreiwertigen Eisens und die anschließende axiale Bindung eines Wassermoleküls. Die regioselektive oxidative Funktionalisierung des Substrats wird durch das Proteingerüst und die Affinität der Substrateinlagerung inklusive der Ausrichtung in der Enzymtasche ermöglicht. Eine wichtige Tatsache ist es, dass die Existenz des aktiven Oxidans (π -Oxenoid) in Enzymen derzeit noch nicht eindeutig bestimmt worden ist¹⁷.



Schema 4: Bekannte Eisen-Oxo-Intermediate in Häm-Enzymen

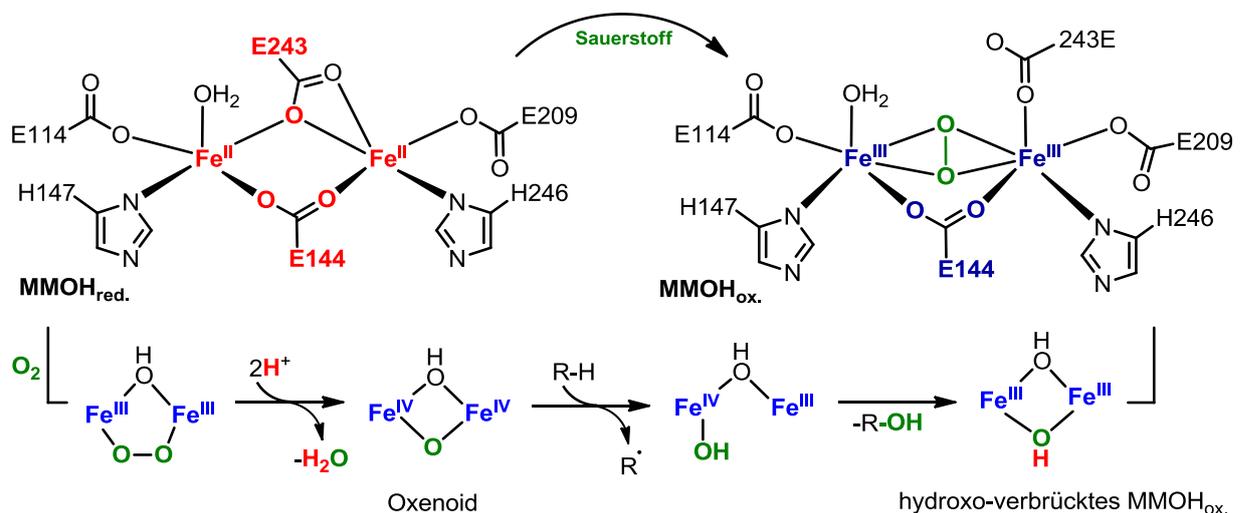
¹⁶ S. Ye, F. Neese, P.N.A.S., **2011**, *108*, 1228-1233, E. O. Fischer, R. D. Fischer, *Angew. Chem.*, **1960**, *72*, 919.

¹⁷ B. Plietker, M. Bröring, *Iron Catalysis in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 49.

1. Einleitung

1.2.4 Bindung von Sauerstoff in Nicht-Häm-Enzymen

Die Aufklärung des katalytischen Zyklus der in der Leber vorkommenden Cytochrom P450-abhängigen Monooxygenase lieferten im Zusammenhang mit theoretischen Berechnungen eine Vielfalt an Kenntnissen über mögliche Oxidationsstufen von Eisen¹⁸ während der Bindung von molekularem Sauerstoff¹⁹. Derzeitig sind eine Reihe von kurzlebigen und reaktiven Eisen-Oxo-Intermediaten mit bemerkenswerten Elektronentransfereigenschaften auf Grundlage der Oxidodieisen-Zentren der Methanmonooxygenase bekannt²⁰. Dabei sind das Abfangen und die spektroskopische Charakterisierung der reaktiven Zwischenstufen notwendige Schlüsselschritte in der mechanistischen Untersuchung von Oxidodieisen-Zentren in Nicht-Häm-Enzymen. Die oxidative Aktivierung des unten angegebenen binuklearen Systems von Nicht-Häm-Eisen im aktiven Zentrum erfolgt in mehreren Schritten. Im Ruhezustand liegen beide Eisenkerne in der zweiwertigen Oxidationsstufe vor (Schema 5: links). Die Anlagerung von elementarem Sauerstoff erfolgt durch radikalische Oxidation unter Bildung von Eisen(III)-Ionen. Diese Superoxospezies $[\text{Fe(III),Fe(II)}]$ bildet anschließend die Peroxo-Spezies unter Ausbildung von $[\text{Fe(III)/Fe(III)}]$ (Schema 5: rechts). Hierzu postulierten Wallar und Lipscomb (Schema 5 – unten) einen Mechanismus zur Sauerstoffbindung zwischen zwei Eisenkernen in der Monooxygenase.



Schema 5: Binuklearer Eisenkomplex im aktiven Zentrum der CH₄-Monooxygenase

(links: reduziertes MMOH, rechts: oxidierte Peroxo-Spezies²¹, unten: postulierter Mechanismus der Sauerstoffaktivierung nach Wallar und Lipscomb)

¹⁸ B. Meunier, S. P. d. Visser, S. Shaik, Chem. Rev., **2004**, *104*, 3947-3080.

¹⁹ F. P. Guengerich, T. L. Macdonald, Acc. Chem. Res. **1984**, *17*, 9-16.

²⁰ P. Comba, S. Fukuzumi, H. Kotani, S. Wunderlich, Angew. Chem., **2010**, *122*, 2679-2682.

²¹ P. Nordlund, I. Bertini, A. Sigel, M. Dekker, Handbook on Metalloproteins, 1st ed., **2001**, 461-570.

1. Einleitung

Es konnte eine weitere Zwischenstufe der Sauerstoffaktivierung in Nicht-Häm-Enzymen röntgenkristallographisch von Lipscomb und Mitarbeitern charakterisiert werden. Die zweifache Hydroxyverbrückung der beiden Eisen(III)-Kerne im Eisencluster (Abb. 6) liefert weitere Erkenntnisse der Sauerstoffübertragung über das in Schema 4 beschriebene hochvalente Fe(IV)-Oxenoid auf Substrate und stützt somit den von Wallar und Lipscomb vorgeschlagenen Mechanismus (Schema 5 – unten).

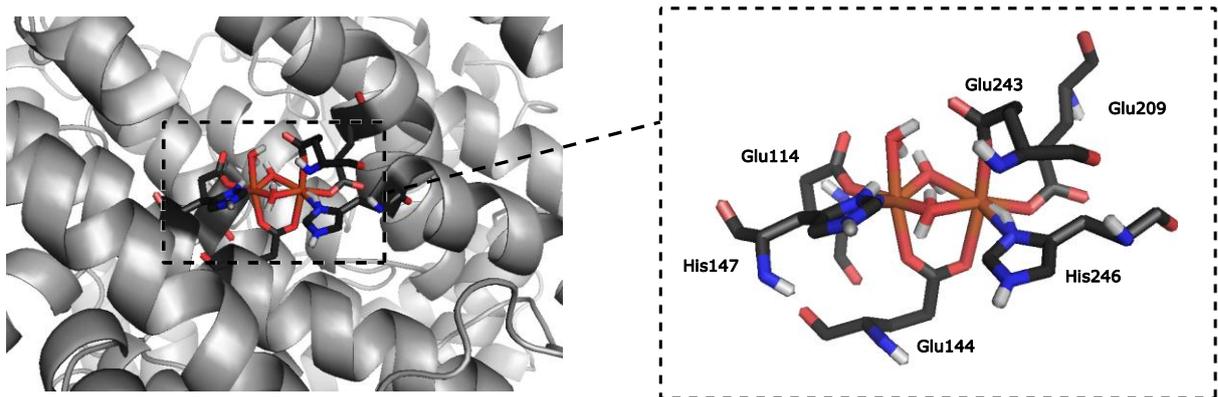


Abb. 6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der MMO-Hydroxylase von *Methyloisinus trichosporium*²²

1.3 Biokatalyse in der organischen Synthese

Neben dem existentiellen Schutzmechanismus der Zelle, Wasserstoffperoxid zu deaktivieren, konnte die Natur im Zuge der Evolution eine Aktivierung von molekularem Sauerstoff erreichen und somit kleinere organische Moleküle chemo- und regioselektiv zu oxidieren.

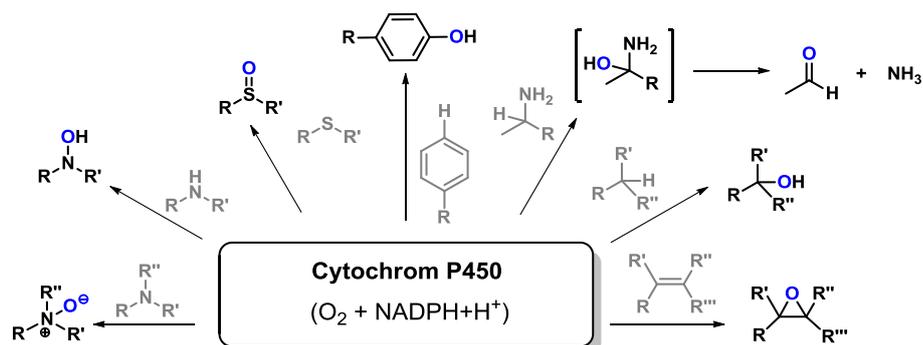


Abb. 7: Mögliche Reaktionsarten von Cytochrom P450 in der Biokatalyse

Eine direkte Nachahmung der komplexen Aktivierung von Sauerstoff und deren Anwendung stellt in der organischen Synthese einer großen Herausforderung dar. Bedient man sich zum Beispiel einer Reihe von Methoden, wie dem Ganzzellverfahren,

²² N. Elango, R. Radhakrishnan, W. A. Froland, B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, D. H. Ohlendorf, *Protein Sci.*, **1997**, *6*, 556-568.

Kristalldaten: P222₁, R-Wert: 0.152, a = 293.38, b = 64.01, c = 143.65, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, Auflösung = 2.70 Å

1. Einleitung

mit einer gewissen Auswahl an möglichen Zielverbindungen, so stellen diese Reaktionen praktische Nachteile dar. Unter Gewährleistung der Teilfähigkeit von Zellen bei physiologischen Reaktionsbedingungen (pH, T-Optimum) kann es zur Überoxidationen durch den zelleigenen Metabolismus kommen²³. Die Trennung der Komponenten aus Reaktionsgemischen, wie Zellen, Zelltrümmern, Produkten, zelleigenen Intermediaten und Nebenprodukten, sollte hierbei auch nicht außer Acht gelassen werden. Neben Ganzzellverfahren²⁴ sei noch die Biokatalyse mittels isolierter Enzyme erwähnenswert, welche sich methodisch durch das Immobilisierungsverfahren²⁵ stark in der Synthese etabliert hat. Es handelt sich hierbei um ein zellfreies Verfahren, welches geringe Abweichungen innerhalb des physiologischen pH- und Temperatur-Optimums zulässt. Dieses mikrobiologische Verfahren hat einen wirtschaftlichen Nachteil im Bezug auf die Enzymanreicherung. So ist es zum Beispiel bei der Isolation von 15 g StyA Monooxygenase notwendig, eine 30 L Fermentation von 1.2 kg Zellmasse *Escherichia coli* durchzuführen²⁶. Neben der Reproduktion aktiver Enzyme und der Notwendigkeit von Coenzymen (NADPH+H⁺) einschließlich ihrer Regenerierung haben biokatalytische Oxidationsreaktionen einen großen Nachteil gegenüber der sich stetig weiterentwickelten biomimetischen Katalyse. Somit unterliegen zum Beispiel viele isolierte Monooxygenasen bei optimalen Lagerungsbedingungen (> 0.5 a) einem signifikanten Aktivitätsverlust. Des Weiteren kommt es in der synthetischen Anwendung zur Enzyminhibition durch steigende Produktkonzentration, denn beispielsweise reagiert enzymatisch gebildetes Epoxid mit nukleophilen Aminosäuren im Aktivitätszentrum des Proteingerüsts. Eine solche produktabhängige Deaktivierung der Enzyme konnte durch Einsatz im Zweiphasensystem kompensiert werden, stellt aber in der oxidativen Biokatalyse weiterhin ein großes Problem dar²⁷. In der homogenen biomimetischen Eisenkatalyse ist zwar eine Katalysatorinhibition nicht grundlegend auszuschließen, aber die Produkte schädigen strukturell nicht die Basis der aktiven Spezies. Ein großer präparativer Vorteil ist die Zulässigkeit extremer Reaktionsbedingungen, welcher ein wichtiger Parameter für die Katalysoptimierung darstellt. Auch diese Methode ist allerdings nicht frei von Nachteilen, denn zum einen müssen die Katalysatoren in den Reaktionsmedien löslich sein und zum anderen in absolut reiner Form synthetisiert werden, damit eine Störung der Katalyse ausgeschlossen werden kann.

²³ R. Schmid, J. Pleiss, V. Urlacher, *Nachr. Chem.*, **2004**, *52*, (7-8), 767-772.

²⁴ H. Pfründer, M. Amidjojo, U. Kragl, D. Weuster-Botz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4629-4631.

²⁵ E. Weber, D. Sirim, T. Schreiber, B. Thomas, J. Pleiss, *J. of Mol. Catal. B, Enz.*, **2010**, *64*, 29-37.

²⁶ K. Hofstetter, J. Lutz, I. Lang, B. Witholt, A. Schmid, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 2215 -2218.

²⁷ K. Drauz, H. Waldmann, *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, *47*, 165, 177, 214-217

1.4 Eisenkatalyse in der organischen Synthese

1.4.1 Eisen als Lewis-Säure Katalysator

Die stetige Entwicklung neuer eisenkatalysierter Methoden, gemessen an der Anzahl von Publikationen seit den 80iger Jahren, spiegelt zum einen das große Interesse an Nachhaltigkeit und zum anderen das unerschöpfliche Potential von Eisen in der organischen Synthese wider²⁸. Ein Beispiel ist der katalytische Einsatz von einfachen Eisen(III)-salzen in der Halogenierung oder Friedel-Crafts-Acylierung aromatischer Verbindungen. Seither haben viele Gruppen zur Erweiterung der Anwendungsbreite im Bezug auf eisenkatalysierte Additionsreaktionen beigetragen. Besonders erwähnenswerte Entwicklungen betreffen den Einsatz von Eisenverbindungen in Michael-Additions-, Mukayama-Aldol- und Cycloadditions-Reaktionen²⁹. Diese Lewis-Säure-Aktivierung durch Eisen konnte ebenfalls in Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden und Aziridinen etabliert werden³⁰.

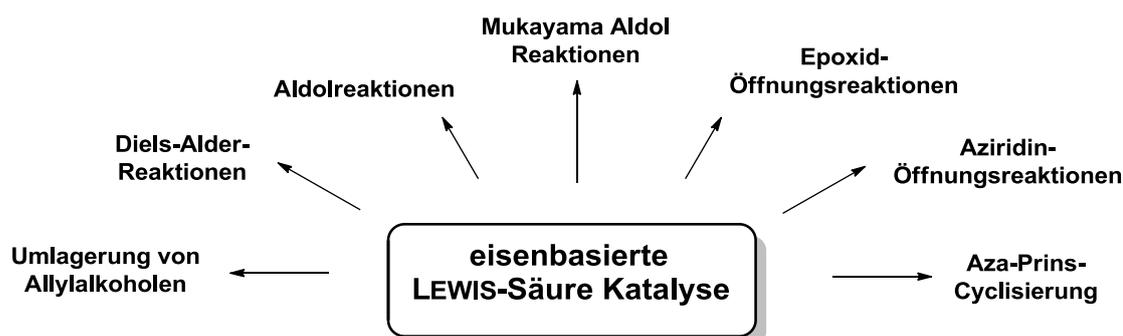
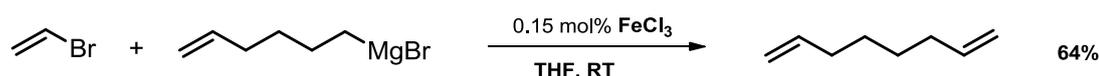


Abb. 8: Möglichkeiten der eisenbasierten LEWIS-Säure Katalyse³¹

1.4.2 Eisen als C-C-Kupplungs Katalysator

Bereits im Jahre 1971 berichtete *Kochi* erstmals über eine erfolgreiche eisenkatalysierte Kreuzkupplung von Alkylmagnesiumbromiden mit Vinylbromiden (Schema 6)³². Jedoch lieferte der Einsatz von Arylmagnesiumverbindungen unter Anwendung dieser Kreuzkupplung nur mäßige Ausbeuten.



Schema 6: Erste eisenkatalysierte Kreuzkupplung nach *Kochi*

²⁸ M. Beller, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 3363-3367.

²⁹ C. Bolm, J. Legros, J. L. Peith, L. Zani, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 6217-6254.

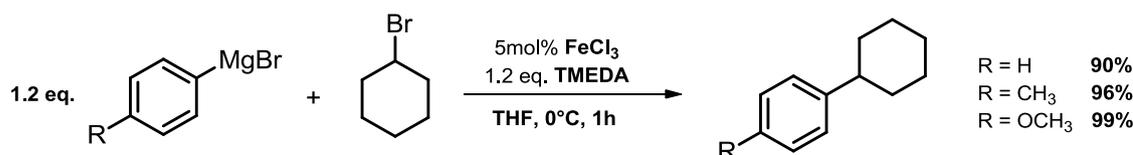
³⁰ A. Marti, L. Richter, C. Schneider, *Synlett* **2011**, *17*, 2513-2516.

³¹ R. M. Carballo, M. A. Ramirez, M. L. Rodriguez, V. S. Martin, J. I. Padron, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 3837-3840.

³² M. Tamura, J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 1487-1489, M. Tamura, J. Kochi, *Synthesis*, **1971**, 303.

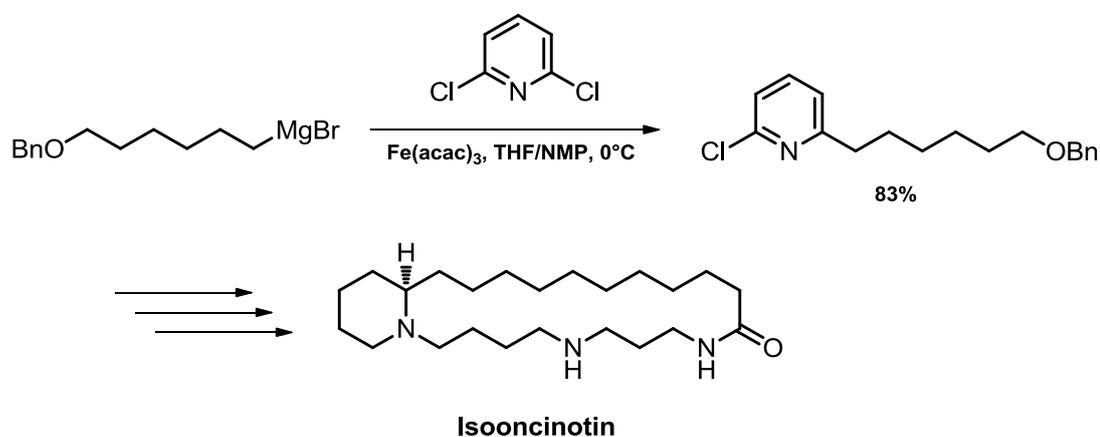
1. Einleitung

In Arbeiten von *Molander* konnte das Problem der geringen Ausbeuten in der eisenkatalysierten Aryl-/Aryl-Kupplung durch Verringerung der Reaktionstemperatur und Verwendung polarer Co-Solvents (DME, NMP) gelöst werden³³. Die Erweiterung der Anwendung von FeCl_3 findet man z.B. in der Kumada-ähnlichen Aryl-/Alkyl-Kupplung (Schema 7), in dem teureres Palladium durch Eisen bei gleichbleibender Ausbeute ersetzt wird³⁴.



Schema 7: Eisenkatalysierte Alkyl-/Alkyl-Kupplung

Die Gruppe um *Fürstner* untersuchte diese Art der Kreuzkupplung in einem repräsentativen Screening unter Verwendung des Präkatalysators $\text{Fe}(\text{acac})_3$, dessen Variation zu oxo-bidentaten Eisen(III)-Komplexen eine drastische Verringerung der Reaktionszeiten lieferte³⁵. Sie konnten infolgedessen die eisenkatalysierte Aryl-/Alkyl-Kupplung erfolgreich in der Totalsynthese des makrocyclischen Spermidinalkaloids Isooncinotin³⁶ anwenden (Schema 8).



Schema 8: Beispiel des von *Fürstner* synthetisierten Naturstoffs mittels Eisenkatalyse

Weitere Anwendungsgebiete der Eisenkatalyse sind die oxidative und radikalisch-induzierte Aryl-/Aryl-Kupplung³⁷.

³³ G. A. Molander, B. J. Rahn, D. C. Shubert, S. E. Bonde, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5449.

³⁴ M. Nakamura, K. Matsuo, S. Ito, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3686-3687.

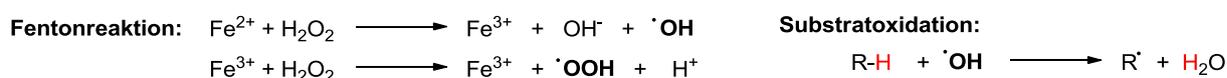
³⁵ A. Fürstner, A. Letner, M. Mendez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13856-13863.

³⁶ B. Scheiper, F. Glorius, A. Leitner, A. Fürstner, *P.N.A.S.*, **2004**, *101*, 11960-11965.

³⁷ F. Vallée, J. J. Mousseau, A. B. Charrette, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1514-1515.

1.4.3 Eisen als Oxidationskatalysator

Im Jahre 1897 beschrieb *Fenton* die katalysierte Oxidation organischer Substrate mittels Eisensalzen und Wasserstoffperoxid³⁸. Hierbei wurde in schwefelsaurer Eisensulfat-Lösung durch Zugabe von Wasserstoffperoxid ein starkes Oxidationsmittel erzeugt. Dieses Fenton-Reagenz ermöglicht nach Zugabe eines geeigneten Substrates (z.B. Benzol) dessen unselektive oxidative Funktionalisierung. Die oxidative wirkende Spezies im Fenton-Reagenz sind reaktive Hydroxylradikale (Schema 9), deren Redoxpotential geringfügig unter dem des Element Fluors liegt ($E^{\circ}_{F/2F} = +2.87$ V).



Schema 9: Hydroxyl- und Hydroperoxo-Radikal-Bildung der Fenton-Reaktion

Der exakte Mechanismus der Hydroxylradikal-Bildung ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht vollständig beschrieben, weist aber gewisse Parallelen zur Sauerstoffaktivierung in Häm- und Nicht-Häm-Eisenproteinen auf. Viele der heute anerkannten Erkenntnisse im Bereich der Eisen-Oxidationskatalyse stammen aus Untersuchungen zur Fenton-Reaktion und *in-vivo* Stabilisierung aggressiver Sauerstoffspezies mittels gebundenem Eisen in Enzymen (Bsp. Monooxygenasen, Cytochrom P450). Die Natur liefert wichtige Grundmotive, deren strukturelle Aufklärung und Wirkmechanismen einen großen Einfluss auf dem Gebiet der bioanorganischen Eisen-Sauerstoffchemie haben. In der bioinspirierten Katalyse ist es ein grundlegendes Ziel, aktive Zentren von Enzymen nachzuahmen, welche auf Basis von Eisen ihre Redoxaktivität beziehen, molekularen Sauerstoff in Form von Peroxiden zu aktivieren und diesen anschließend auf organische Moleküle zu übertragen³⁹. Einen Ansatz aus der Natur finden wir im Cytochrom P450, einer auf Häm-Eisen basierenden Monooxygenase. Das im Enzym gebundene Porphyrin konnte bereits ausreichend charakterisiert⁴⁰, synthetisiert und in modifizierter Form als Eisenkomplex in der Katalyse von *E. Rose et al.*⁴¹, *J. T. Groves et al.* und *J. P. Collman*⁴² *et al.* untersucht werden. Dieses strukturelle Motiv liefert die Grundlage der Entwicklung tetradentater Stickstoff-Donorliganden für die Eisenkatalyse. Neben den Metalloporphyrinen konnten *Jacobsen-Salen* und *Katsuki et al.*

³⁸ H. J. H. Fenton, Chem. News, **1876**, 33, 190.

³⁹ K. Valegard, M. D. Lloyd, T. Hara, S. Ramaswamy, A. Perrakis, A. Thompson, H-J. Lee, J. E. Baldwin, C. J. Schoefield, J. Hajdu, I. Andersson, Nat., **1998**, 394, 805-809.

⁴⁰ H. Mimoun, Angew. Chem. **1982**, 94, 750-766.

⁴¹ E. Fleischer, Acc. Chem. Res., **1970**, 3, 105-112.

⁴² E. Rose, M. Quelquejeu, N. Julien, L. Hamon, J. Org. Chem. **1993**, 58, 5030-5031.

⁴² J. P. Collman, V. Lee, Y. Zhang, J. A. Ibers, J. Brauman, J. Am. Chem. Soc., **1993**, 115, 3834-3835.

1. Einleitung

Systeme mit einer rigiden und planaren Struktur etablieren, welche sich im Vergleich zum Porphyrin durch ihr offenkettiges Gerüst unterscheiden⁴³ (Abb. 9).

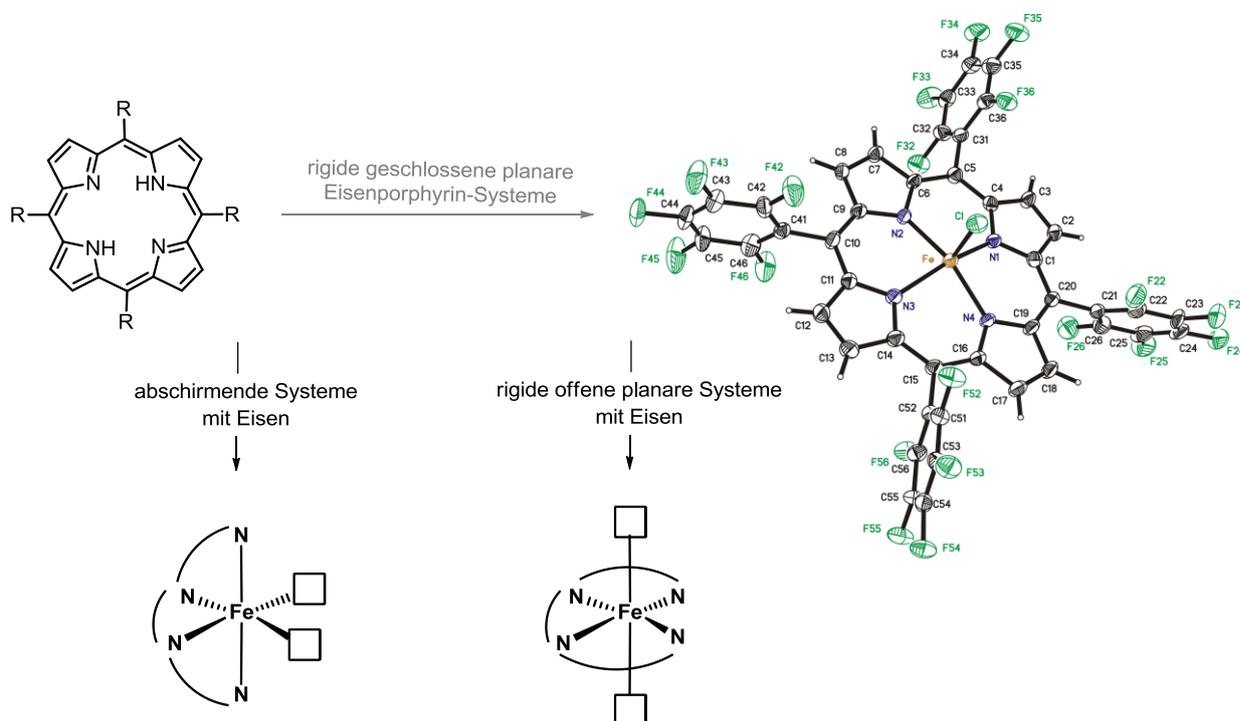


Abb. 9: Bioinspirierte Ligandenstrukturen für die Eisenkatalyse⁴⁴

Die Entwicklung tetradentater Stickstoff-Donorliganden mit einer solchen rigiden, planaren oder abschirmenden Form steht im Fokus vieler Untersuchungen. Porphyrin-komplexe in der katalytischen Anwendung neigen zur oxidativen Zersetzung und werden während der Reaktion zunehmend deaktiviert. Dieses Problem konnte durch Modifikation mit elektronenziehenden Gruppen in der Porphyrinperipherie gelöst werden⁴⁵. Die katalytische Oxidation mittels Eisenporphyrinkomplexen wurde durch Arbeiten von *Appleton* und Mitarbeiter hinreichend untersucht und mechanistisch durch quantenchemische Berechnung durch Gruppe von *Shaik* gestützt⁴⁶. Dabei stellten sie eine gewisse Chemoselektivität bei der Oxidation cyclischer Alkene in Anhängigkeit von ihrer Ringgröße fest. In einigen Fällen kam es zur gewollten Epoxidierung, aber auch anteilig zur Bildung von allylischen Alkoholen und Ketonen⁴⁷. In den letzten Jahren wurde von vielen Nicht-Häm-Enzymen die Proteinstruktur geklärt und strukturelle Ähnlichkeiten im aktiven Zentrum festgestellt. In diesem

⁴³ J. Hanson, J. Chem. Educ., **2001**, *78*, 1266.

⁴⁴ Y. Oh, S. Kang, Acta Cryst., **2004**, *60*, 57-59, [Fe(III)-TPP-F]Cl; R1 = 0.069, wR2 = 0.216.

⁴⁵ E. C. Zampronio, M. C. A. F. Gotardo, M. D. Assis, H. P. Oliveira, Cat. Lett., **2005**, *104*, Vol. 1-2, 53-56.

⁴⁶ S. Shaik, H. Hirao, Acc. Chem. Res., **2007**, *40*, 532-542

⁴⁷ S. Shaik, S. Cohen, D. Kumar, D. Danovich, Eur. J. Inorg. Chem., **2004**, 207-226.

1. Einleitung

Zusammenhang entwickelte *Lawrence Que Jr.* erste Liganden, deren Eisenkomplexe als bioinspiriertes Modell für Eisen-Oxo-Proteine dienten. Die Arbeitsgruppe von *Que Jr.* orientierte sich an der biologisch vorkommenden facialem 2-His-1-Carboxylat-Triade in Nicht-Häm-Oxidoreduktasen und entwickelte auf Grundlage des Motivs den tridentaten Liganden DPHA 1 (Abb. 10).

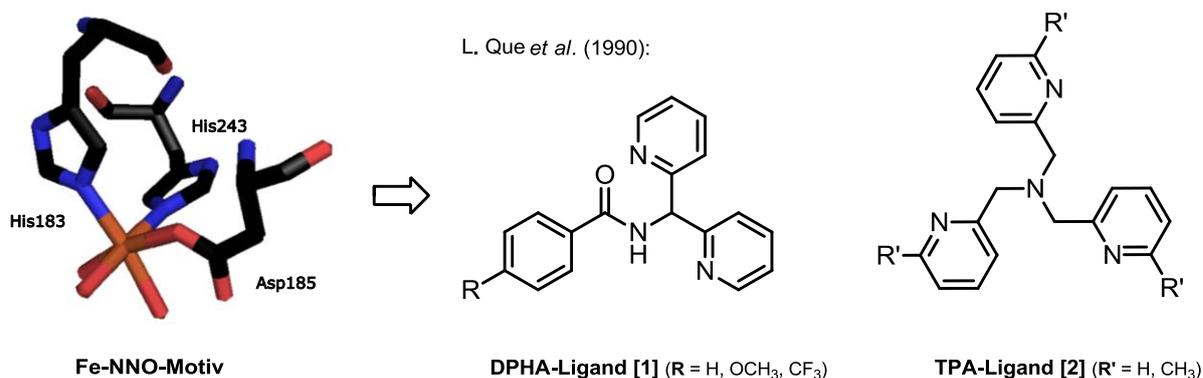


Abb. 10: Abgeleitete Liganden vom Fe-NNO-Motiv der 2-His-1-Carboxylat-Triade⁴⁸

Die DPHA-Eisenkomplexe wurden in Epoxidierungs- und *syn*-Dihydroxilierungsreaktionen unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Co-Oxidanz untersucht. Dabei konnten nur mäßige Ausbeuten an Epoxid bzw. Dihydroxylierungsprodukt erhalten werden. Infolge dessen wurde der tetradentate Ligand TPA 2 (Abb. 10) entwickelt⁴⁹ und als Eisenkomplex [Fe(TPA)](TfO)₂ ebenfalls auf seine katalytische Aktivität hin untersucht. Dieser lieferte im Vergleich zum DPHA-Eisenkomplex bessere Ausbeuten.

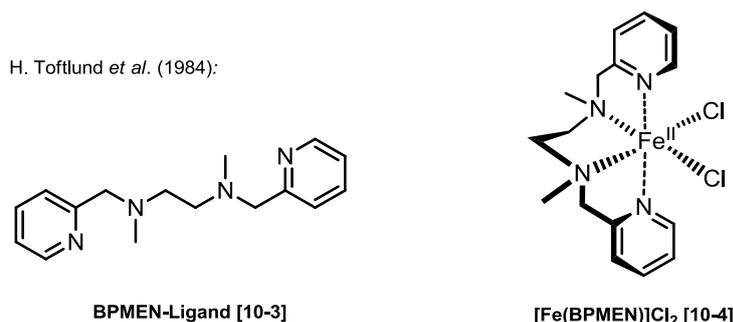


Abb. 11: Tetradentate Stickstoff-Donorligand BPMEN und Komplex [Fe(BPMEN)]Cl₂

Eine Weiterentwicklung der Eisenkomplexe bezüglich der Selektivität konnte durch Arbeiten von *Toftlund* und *Nishida* erzielt werden⁵⁰. Die Verwendung von BPMEN 10-3, einem C₂-verbrückten Pyridin-2-ylmethylamin-Liganden⁵¹ und dessen zugehöriger

⁴⁸ Ausschnitt aus der Kristallstruktur des 2-His-1-Carboxylat Motiv vom Nicht-Häm-Apoenzym aus *Streptomyces clavuligerus*, Kristalldaten: R-Wert: 0.119, Auflösung = 1.50 Å

⁴⁹ J. P. Oldenburg, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 17713-17723.

⁵⁰ T. Okumo, S. Ito, Y. Nishida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, *19*, 3547-3551.

⁵¹ H. Toftlund, E. Pedersen, S. Yde-Andersen, *Acta Chem. Scand.*, **1984**, *38*, 693-697.

1. Einleitung

Eisenkomplex stellte ein gutes Modellsystem in der oxidativen C-H-Aktivierung dar. Auf dieser Grundlage untersuchte *Jacobsen* und *White* die in der Abbildung 11 gezeigten Eisenkomplexe auf ihre Aktivität in der Oxidationskatalyse⁵².

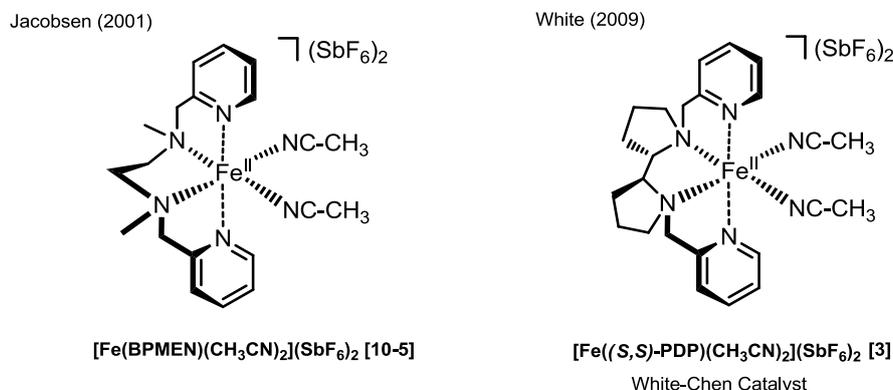
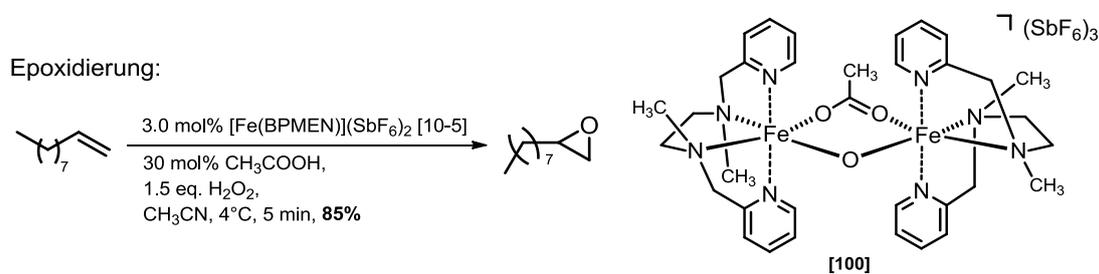


Abb. 12: Verwendete Eisenkomplexe in der Oxidationskatalyse

Jacobsen (2001) konnte den Komplex $\text{[Fe(BPMEN)](SbF}_6\text{)}_2$ **10-5** in der Epoxidierung von Alkenen etablieren. Dabei wurde eine Reihe von Epoxiden unter milden Bedingungen erzeugt und isoliert (Abb. 13). Im Rahmen der Untersuchung zur eisenkatalysierten Oxidation von Alkenen konnte die Struktur einer der möglichen reaktiven Zwischenstufen **100** kristallisiert und charakterisiert werden (Schema 10).



Schema 10: Reaktiver binuklearer Eisenkomplex auf Basis von $\text{[Fe(BPMEN)](SbF}_6\text{)}_2$ [10-5]

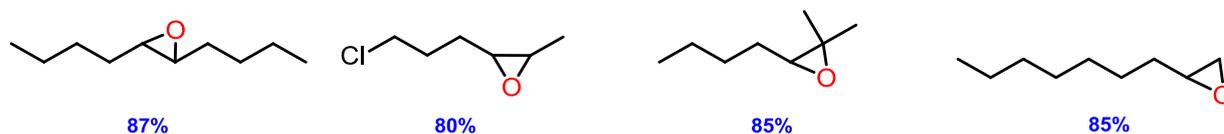


Abb. 13: Eisenkatalysierte Epoxidierung – Bedingungen: 3.0 mol% $\text{[Fe(BPMEN)(CH}_3\text{CN)}_2\text{](SbF}_6\text{)}_2$, 30 mol% CH_3COOH , 1.2 eq. H_2O_2 , RT, 4°C , 5 min, (a-d) isolierte Ausbeute.

Die oxidative Funktionalisierung einer relativ starken C-H-Bindung mit einem Bindungsenergiebetrag von $370\text{--}440\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erweisen sich als besonders schwierig und sind als der „heilige Gral“ der Katalyse^{53,54} bezeichnet worden. Sie stehen im

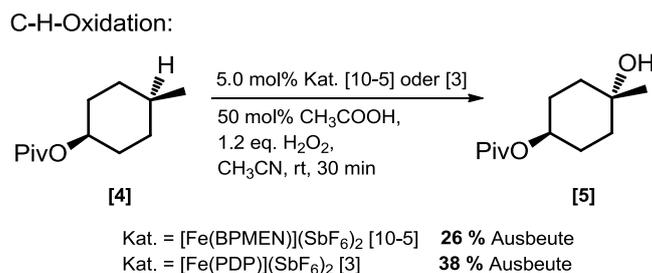
⁵² M. C. White, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7194–7195.

⁵³ B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 154–162.

⁵⁴ M. Christmann, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 2780–2783.

1. Einleitung

Vergleich zur Epoxidierung von relativ schwachen Alkenbindungen in den Anfängen der Entwicklung. *Chen* und *White* erreichten mit Komplex **10-5** einen Durchbruch in der selektiven Alkan-Oxidation nicht aktivierter C-H-Bindungen. Sie entwickelten den modifizierten Katalysator **3** und optimierten dessen Anwendung⁵⁵. Die C-H-Oxidation von Testsystem **4** mit dem *White-Chen*-Katalysator **3** lieferte im Vergleich zum Eisenkatalysator **10-5** eine bessere Ausbeute (Schema 11).



Schema 11: Eisenkatalysierte Oxidationsreaktionen

Weitreichende Untersuchungen zur eisenkatalysierten C-H-Oxidation konnten bereits an vielen kleineren Substraten durchgeführt und an komplexen Naturstoffen angewendet werden. Dabei wurden drei Verfahren zur selektiven Hydroxylierung von Alkan **4** mit dem *White*-Katalysator **3** untersucht (Schema 12) und auf verschiedene Substrate angewendet. In Abbildung 13 sind ausgewählte Substrate aufgelistet, welche mit dem *White*-Katalysator **3** nach Verfahren II (**blau**: iterative Zugabe) und Verfahren III (**grün**: langsame Zugabe) selektiv hydroxyliert wurden⁵⁶.

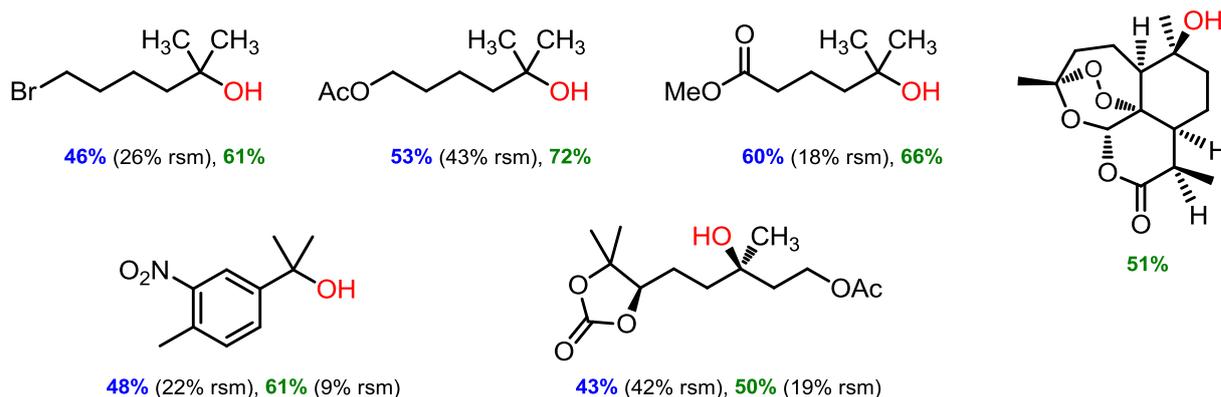


Abb. 14: Ausgewählte Produkte von *White's* eisenkatalysierter sp³-C-H-Oxidationskatalyse;

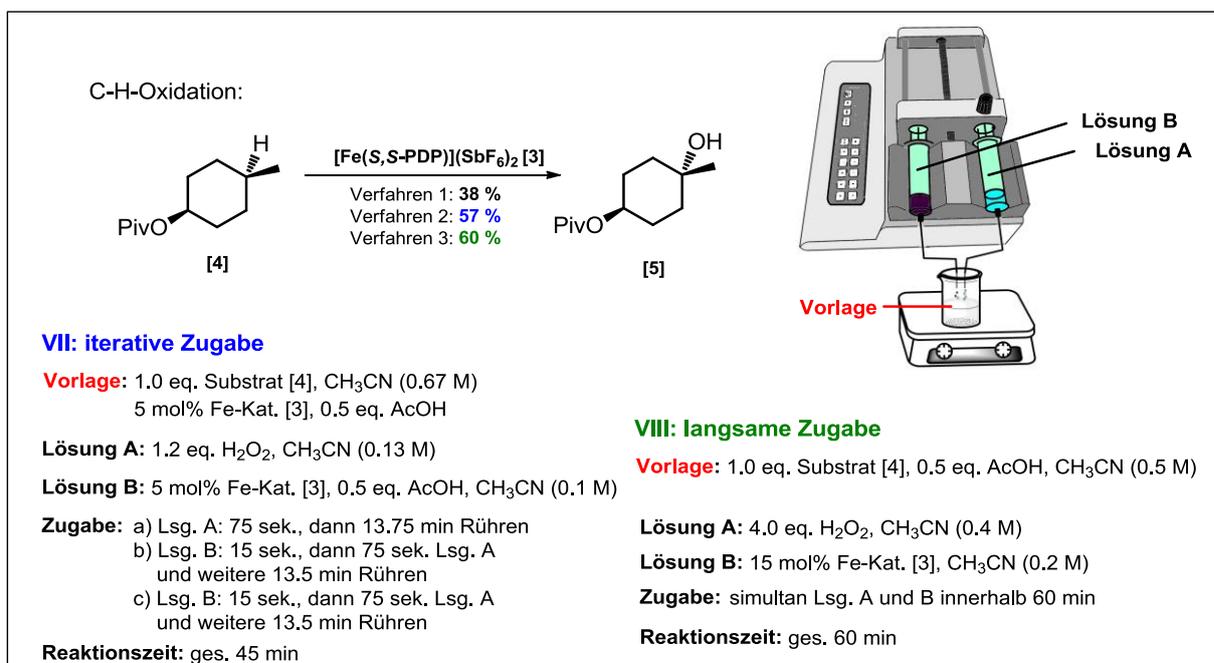
unter Standardbedingungen: Iterative Zugabe 3x im 15 min Intervall [5.0 mol% [Fe(PDP)](SbF₆)₂ [3], 50 mol% CH₃COOH, 1.2 eq. H₂O₂, CH₃CN, 45 min, RT; Optimierung: langsame und simultane Zugabe von 15 mol% [Fe(PDP)](SbF₆)₂ [3] und 4.0 eq. H₂O₂, 60 min, RT, 50 mol% CH₃COOH.

⁵⁵ M. Chen, M. C. White, *Science*, **2007**, *318*, 783-787.

⁵⁶ N. A. Vermeulen, M. S. Chen, M. C. White, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 3078-3084.

1. Einleitung

Die Arbeitsgruppe von *White* optimierte die C-H-Oxidation am Testsystem **4** unter Verwendung von Katalysator $[\text{Fe}(\text{S,S-PDP})](\text{SbF}_6)_2$ **3** soweit, dass eine Erhöhung der Ausbeute des Alkohols **5** von 38 % auf 60 % erreicht werden konnte. In Schema 12 ist das detaillierte Protokoll der eisenkatalysierten C-H-Oxidation angegeben.

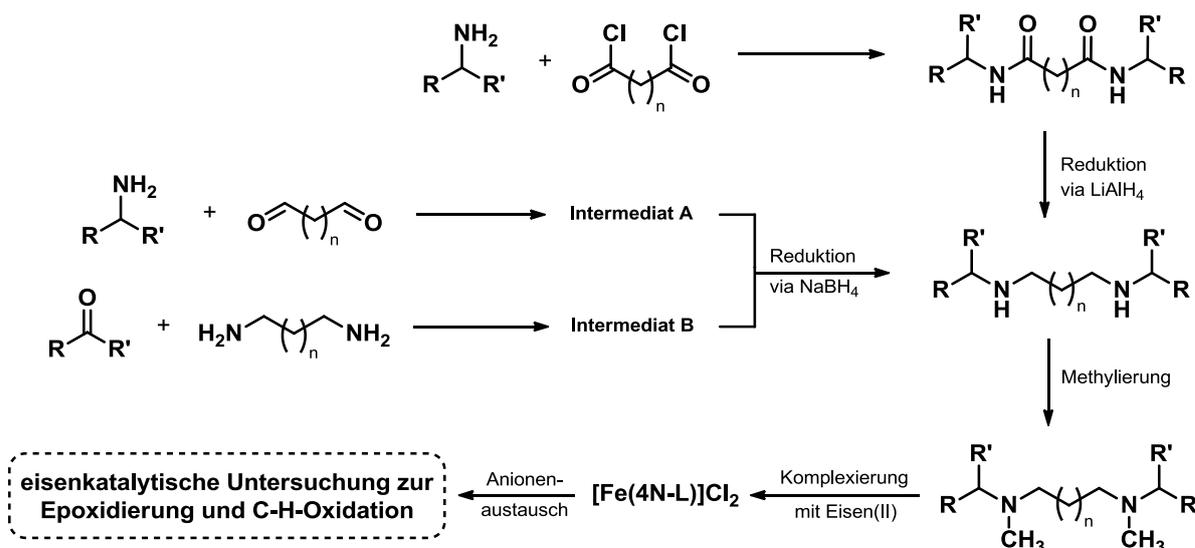


Schema 12: Optimiertes Verfahren zur C-H-Oxidation - iterative und langsame Zugabe

Hauptteil

2. Motivation und Zielstellung

Das Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend vom Motiv des Präkursor-Liganden BPMEN **10-3**, neuartige tetradentate Liganden mit [N/N]- und [S/N]-Donormuster zu synthetisieren. Die Ligandensynthesen sollten möglichst effizient und nach modularem Prinzip erfolgen. Dazu war geplant verschiedene Betrachtungen der Verknüpfungswege vorzunehmen und zu optimieren (Schema 13). Ausgehend von den synthetisierten Liganden sollten diese zu hochwertigen reinen Eisen(II)-Komplexen umgesetzt, isoliert und charakterisiert werden. Diese Komplexe sollten weiterhin möglichst kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Im Rahmen der oxidativen Katalyse war vorgesehen die verschiedenen Eisenkomplexe auf ihre katalytische Aktivität unter Verwendung nicht-kordinierender Anionen zu untersuchen. Hierbei beschränken sich die katalytischen Anwendungen auf Epoxidierungs- und C-H-Oxidationen ausgewählter Substrate, um eine strukturelle Abhängigkeit innerhalb der Eisen(II)-Systeme vergleichen zu können. Im Bezug auf eine Aufklärung der elektronischen Struktur und Geometrie der Koordinationssphäre, während und nach der Katalyse sollten verschiedene Röntgenkristallstruktur- und Elektronenspin-Resonanz Experimente einen Aufschluss über Zusammenhang zwischen (Fein-)Struktur und Reaktivität bzw. Selektivität der Katalysatoren liefern.



Schema 13: Schematische Projektbeschreibung ($n = 0,1$; $\text{R} = \text{Py}, \text{Th}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}$)

3. Ergebnisse

3.1 Synthese tetradentater Donorliganden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene modifizierte C_2 -symmetrische Stickstoff-Donorliganden, basierend auf dem Grundmotiv des BPMEN **10-3** (Abb. 15) von *Toflund et al.* synthetisiert. Die daraus folgenden Eisenkomplexe sollen anschließend in der katalytischen Oxidation von Alkenen und Alkanen untersucht werden. Hierbei spielten Modifikationen im Bereich des Rückgrats (Abb. 15 – rot), dem mittleren Ligandenarm (R' , blau) und in der Peripherie (R , grün) eine wichtige Rolle. Durch das Liganden-Design bzw. die gezielte Veränderung einzelner Abschnitte im Liganden lässt sich deren Einfluss auf die Aktivität bereits etablierter Katalysatoren untersuchen. Inwieweit die Modifikationen für die eigentliche Katalyse förderlich sind, soll die spätere Anwendung der Eisenkomplexe zeigen.

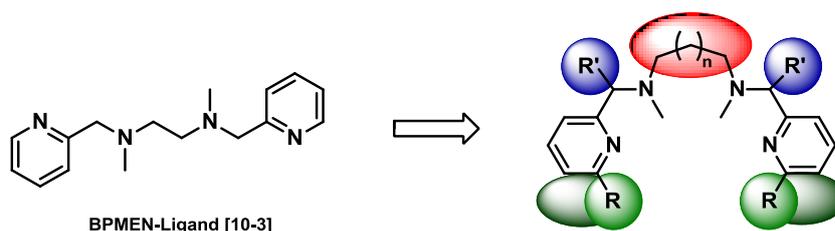


Abb. 15: Möglichkeiten zur Liganden-Modifikation ($n = 0, 1$; $R = H, CH_3$; $R' = H, CH_3, Ph$)

Die Variation der verknüpfenden 1,2-Diamine auf 1,3-Diamine sollte dem Liganden-Rückgrat eine gewisse konformative Flexibilität ermöglichen, um die Koordinationsanordnung der Liganden zum Eisen zu beeinflussen. Andererseits konnte durch Verwendung von cyclischen 1,2-Diaminen diese Flexibilität in Abhängigkeit der Ringgröße wieder eingeschränkt werden, denn cyclische 1,2-Diamine, wie 1,2-Diaminobenzol, -cyclopentan und -cyclohexan weisen keine frei drehbaren C-C-Bindungsachsen in der Ethylenverbrückung auf. Sie haben festgelegte Torsionswinkel zwischen den Donor-Aminozentren, welche sich ebenfalls auf die Koordinationsgeometrie auswirken können. Durch Einführung verschiedener Gruppen ($R' = H, CH_3, Ph$) im mittleren Ligandenarm könnten neben weiteren Modifikationen zusätzliche stereochemische Informationen eingefügt werden. Die Peripherie wurde soweit vergrößert, dass die spätere Koordinationssphäre des Eisens, ausgehend vom

3. Ergebnisse

Podanden, eine gewisse Abschirmung erfährt. Als wichtige Reste wurden in dieser Untersuchungsreihe Pyridin-2-yl, Quinolin-2-yl, 6-Methyl-pyridin-2-yl und Pyridin-3-yl verwendet. Das Pyridin-2-yl-Motiv im Liganden hat den Vorteil, dass es aufgrund seiner Oxidationsstabilität in der Redoxkatalyse eingesetzt werden kann. Neben der Vergrößerung der Peripherie wurde ebenfalls das Donoratom-Muster von Stickstoff-Stickstoff auf Stickstoff-Schwefel im Liganden verändert, um das Redoxpotential der Eisenkomplexe zu beeinflussen. Hierbei sollte die Verknüpfung der Komponenten im Liganden nach einem modularen Prinzip erfolgen.

In Abbildung 16 sind die auf Grundlage des Vorläufers **10-3** variierten tetradentaten Stickstoff-Donor-Ligandensysteme aufgelistet, welche in dieser Arbeit synthetisiert und als Eisen(II)-Komplexe in der Katalyse untersucht wurden.

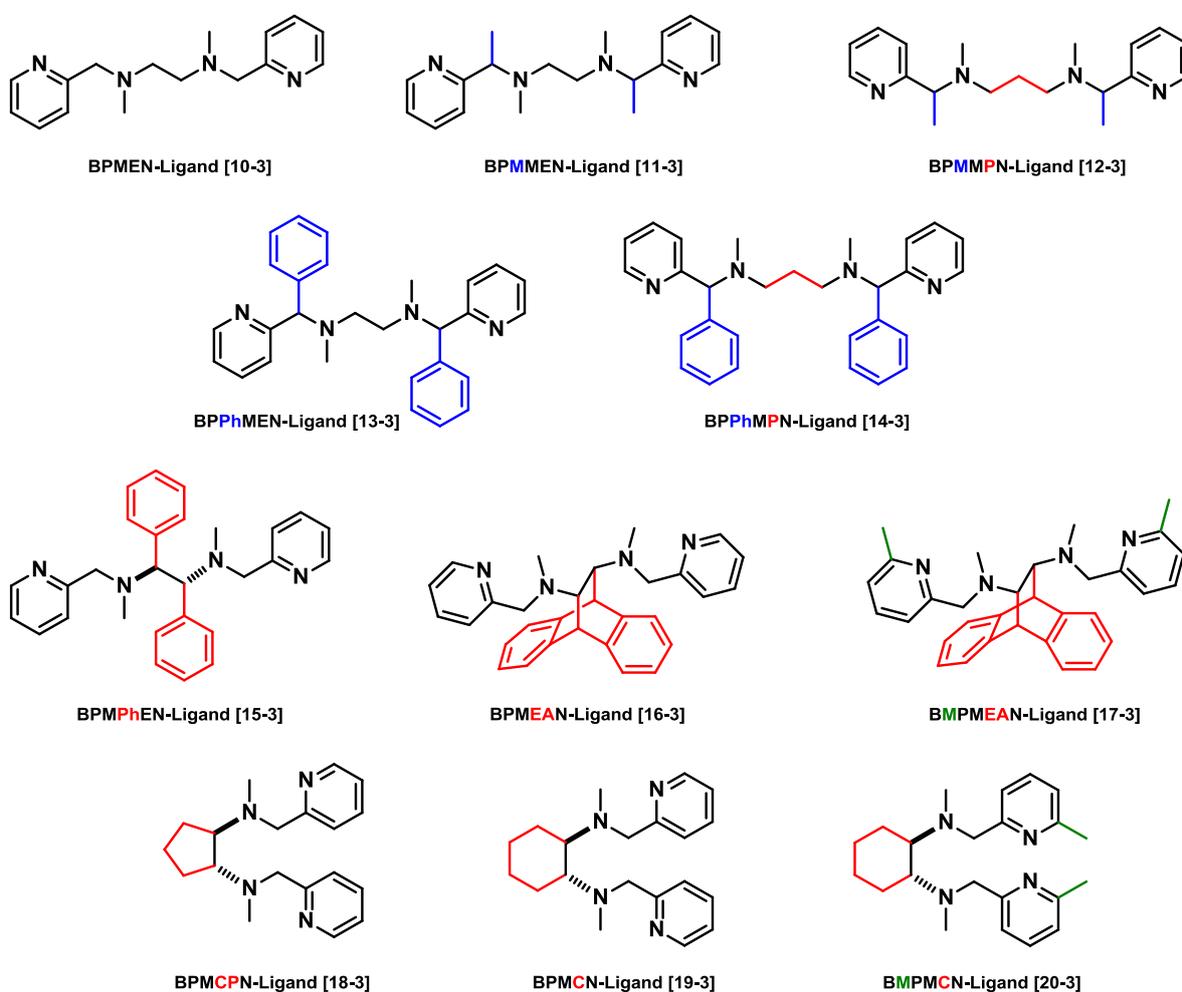
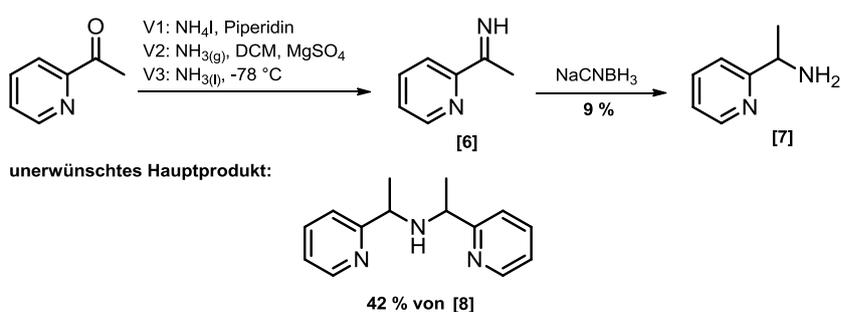


Abb. 16: Tetradentate Stickstoff-Donor Liganden

3. Ergebnisse

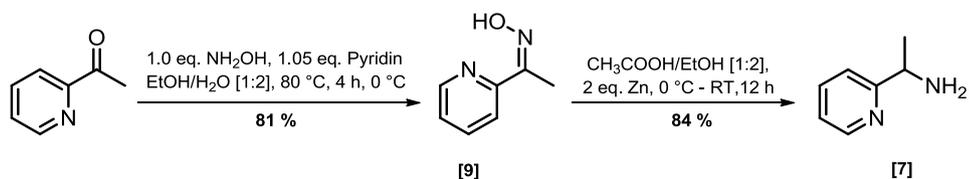
3.1.1 Synthese von Aminen für die Ligandenperipherie

Die Darstellung verschiedener nicht kommerziell erhältlicher Amine mit aromatischen Resten sollte die notwendigen Bausteine für die Modifizierung der Ligandenperipherie liefern⁵⁷. In dieser Arbeit konnte eine effektive Methode zur Synthese verschiedener Amine für die Ligandenperipherie (Abb. 15 – grün) etabliert werden. Basierend auf Arbeiten der Gruppe *Williamson*⁵⁸ wurden nicht isolierbare Imine über verschiedene Wege synthetisiert und unter milden Bedingungen reaktiv umgesetzt. Bei diesen Reaktionen konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung zum Imin **6** nicht optimal erfolgt und es zu Folgereaktionen nach anschließender *in situ* Reduktion mit nicht umgesetztem Ausgangsmaterial kommt (Schema 14). Es konnten unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur geringe Mengen 1-(Pyridin-2-yl)ethanamin **7** und als Hauptkomponente der tridentate Stickstoff-Donorligand **8** erhalten werden.



Schema 14: Nicht-effektive Synthese von Diamin [7]

Die Einführung von Stickstoff mittels Iminierungsreaktion musste somit effektiver gestaltet werden und sich notwendigerweise sauber vom Ausgangsmaterial unter Vermeidung einer Rückreaktion trennen lassen. Hierbei wurde eine Reihe von Untersuchungen zur Oximbildung durchgeführt. Dabei konnten die Reaktionsbedingungen soweit optimiert werden, dass die Intermediate unkompliziert und in reiner Form erhalten werden konnten (Schema 15).



Schema 15: Effektive Einführung von Stickstoff und erfolgreiche Synthese von Diamin [7]

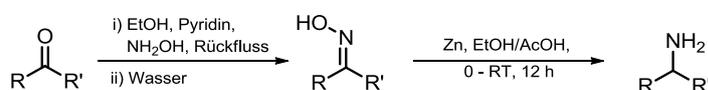
⁵⁷ T. C. Nugent, M. El-Shazly, *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, *352*, 753-819.

⁵⁸ B. Miriyala, J. S. Williamson, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 1463-1471.

3. Ergebnisse

Die Tendenz verschiedener aromatischer Monooxime in wässrigem Milieu auszufallen, ermöglicht einen effizienten und milden Zugang zu reinen Aminen durch anschließende Reduktion. Vergleicht man die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abb. 17) des Vorläufer-Oxims **9** und des zugehörigen Amins **7**, so ist eine hohe Reinheit dieser Produkte ohne komplizierte Reinigungsschritte ersichtlich. Diese sehr effektive und saubere Methode ließ sich im weiteren Verlauf auf eine Reihe weiterer Substrate anwenden. In Tabelle 1 sind die isolierten Ausbeuten verschiedener Oxime und deren entsprechende Amine angegeben.

Tabelle 1: Synthese verschiedener Amine über das zugehörige Monooxim



Eintrag	Monooxime	Ausbeute	Monoamine	Ausbeute
1	[21]	85 %	[22]	93 %
2	[23]	97 %	[24]	93 %
3	[9]	81 %	[7]	84 %
4	[25]	98 %	[26]	95 %
5	[27]	94 %	[28]	90 %
6	[29]	99 %	[30]	96 %

* Angaben isolierter Ausbeuten, säulenchromatographische Reinigung war nicht notwendig

3. Ergebnisse

In Abbildung 17 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des synthetisierten Oxims **9** gezeigt, welches durch Zugabe von kaltem Wasser aus der Reaktionslösung ausgefällt wurde. Die Reinheit des Oxims **9** konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ bestätigt werden. Es konnte ohne weiteres Umkristallisieren zum Amin **7** reduziert werden. Das Amin musste nicht säulenchromatographisch oder destillativ gereinigt werden, da es in hoher Reinheit durch Extraktion erhalten werden konnte. Diese Reinheit konnte ebenfalls durch $^1\text{H-NMR}$ bestätigt werden (Abb. 17 – rechts). In den Spektren ist zwischen 7.0 – 8.5 ppm das typische Aufspaltungsmuster der Pyridin-2-yl-Reste erkennbar.

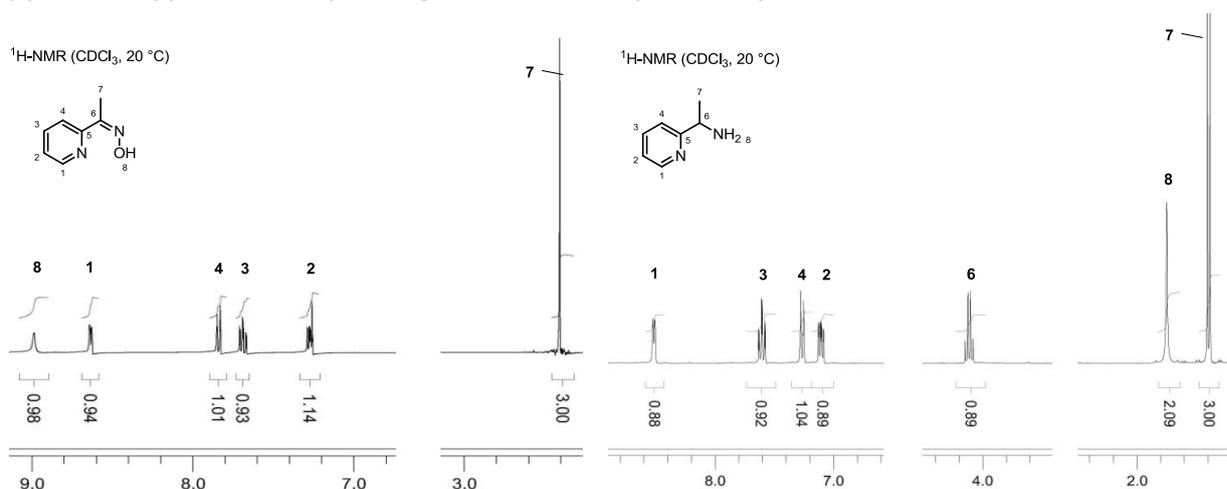


Abb. 17: $^1\text{H-NMR}$ [ppm] von 1-(Pyridin-2-yl)ethanonoxim [**9**] und 1-(Pyridin-2-yl)ethylamin [**7**]

Die Reduktion der Oxime mittels Zink bei 0 °C in essigsäurem Ethanol liefert verschiedene aromatische Amine in sehr guten Ausbeuten. Dabei darf die Reaktionszeit nicht länger als 12 h betragen, da es anschließend zur Acetylierung der gebildeten Amine kommen kann.

Die optimierten Bedingungen zur Herstellung der Oxime konnten ebenfalls zur Synthese verschiedener 1,2-Dioxime angewendet werden, welche im Vergleich zu den Monooximen allerdings geringere Ausbeuten lieferten (siehe Tab. 2). Wider Erwarten war eine Reduktion unter den genannten Bedingungen nicht erfolgreich, da das nicht reduzierte Dioxim mit Zink(II)-Ionen ein unlösliches Intermediat bildete. In dieser Arbeit wird darauf im Rahmen der Rückgrat-Modifikation mittels 1,2-Diaminen über die Dioxim-Stufe in Kap. 3.1.2 näher eingegangen.

3. Ergebnisse

Tabelle 2: *Synthese verschiedener Dioxime*

Eintrag	Dioxim ^a	Ausbeute	Eintrag	Dioxim ^a	Ausbeute
1	 [31]	16 %	2	 [32]	57 %
3	 [33]	61 %	4	 [34]	98 %
5	 [36]	72 %			

* Angaben isolierter Ausbeuten, säulenchromatographische Reinigung war nicht notwendig

3.1.2 Synthese von 1,2-Diaminen für die Rückgrat-Modifikation

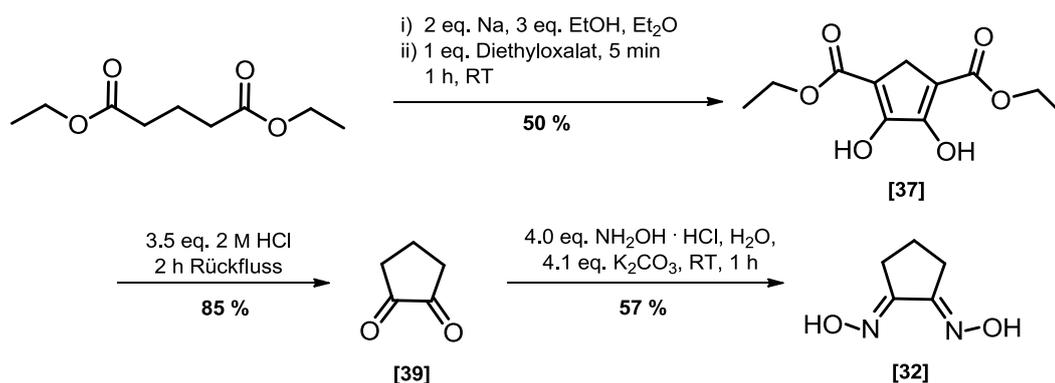
Es konnte eine geringe Anzahl von 1,2-Diaminen für die Rückgrat-Modifikation des Liganden (Abb. 15 - rot) kommerziell erhalten werden. Jedoch war es notwendig interessante symmetrische 1,2-Diamine zu synthetisieren, um das Liganden-Spektrum zu erweitern. Im Speziellen sollten die 1,2-Diamine unterschiedlichen sterischen Anspruch aufweisen und sich in den Diederwinkeln ($\text{NH}_2\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-NH}_2$) typischerweise unterscheiden.

3.1.2.1 *trans*-1,2-Diaminocyclopentan [43]

Neben dem kommerziell erhältlichen *trans*-1,2-Diaminocyclohexan **35** musste das CH_2 -kürzere *trans*-1,2-Diaminocyclopentan **43** synthetisiert werden. Im Jahre 1894 veröffentlichte *Dieckmann*⁵⁹ die erste Synthese von Cyclopentan-1,2-dion **39** durch Cyclisierung von Glutarsäurediethylester mit Oxalsäurediethylester. Die Synthese des Diethylesters **37** konnte reproduziert werden und lieferte nach dessen saurer Hydrolyse und anschließender thermischen Decarboxylierung das Cyclopentan-1,2-dion **39**. Die Reinigung mittels Feststoffdestillation lieferte bessere Ausbeuten als der in der Literatur angegebene Reinigungsprozess. Ausgehend vom hergestellten Cyclopentan-1,2-dion **39** konnte mittels Hydroxylamin Stickstoff im 1,2-Abstand eingeführt werden (Schema 16).

⁵⁹ W. Dieckmann, Chem. Ber., **1894**, 905; Chem. Ber., **1899**, 1931.

3. Ergebnisse



Schema 16: Synthese des Cyclopentan-1,2-Dioxims [32]

Das hergestellte 1,2-Dioxim **32** konnte röntgenkristallographisch charakterisiert werden (Abb. 18) und gibt Aufschluss über die Orientierung der Oximgruppen im Molekül.

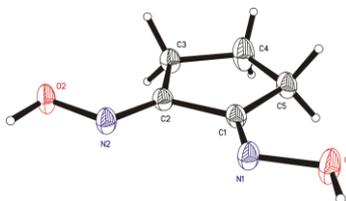
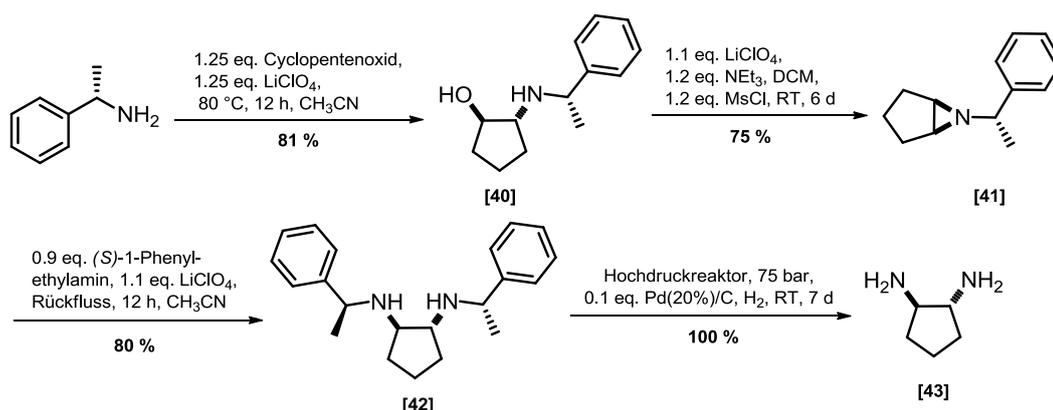


Abb. 18: Kristallstruktur von 1,2-Cyclopentandioxim⁶⁰ [32]

Jaeger und *Blumendal* untersuchten die Reduktion des Dioxims **32** zum 1,2-Diaminocyclopentan, jedoch lieferte nur die Reduktion mittels Natrium in Ethanol ein viel versprechendes Ergebnis. Es konnte festgestellt werden, dass das 1,2-Diaminocyclopentan **43** sowohl in der *trans*- als auch in der *cis*-Form erhalten wurde. In dieser Arbeit wurden ebenfalls Untersuchungen zur Reduktion von 1,2-Dioximen durchgeführt. Es konnte die Reduktion von 1,2-Dioximen zu 1,2-Diaminen nicht analog zu den Monooximen (Tabelle 1) mit Zink in essigsauren Ethanol durchgeführt werden, da die Dioxime sich primär mit den gebildeten Zink(II)-Ionen zu einem unlöslichen dimeren Zinkkomplex umsetzten. Daher wurden alternative Methoden zur Reduktion untersucht, welche eine Komplexierung des Eduktes bzw. des Produktes ausschließen. Eine milde Alternative mit sehr guten Ausbeuten war die Umsetzung mit 10 mol% Palladium auf Kohle in Methanol bei einem Wasserstoffdruck von 20 bar bei Raumtemperatur. Das Diamin konnte anschließend als Hydrochlorid isoliert und charakterisiert werden. Aufgrund der weniger atomökonomischen und im Vergleich zu anderen Strategien aufwendigen Synthese von Cyclopentan-1,2-dion **39** wurden zwei weitere bekannte Verfahren zur Darstellung von **43** untersucht.

⁶⁰ Kristalldaten von 1,2-Cyclopentan-1,2-diondioxim : P-1, a = 7.0253(10), b = 7.5593(8), c = 11.3030(19); β = 95.107(19), R1 = 0.042, wR2 = 0.105.

3. Ergebnisse



Schema 17: Synthese von *trans*-1,2-Diaminocyclopentan [43]⁶¹

Einerseits wurde ausgehend von Cyclopenten über eine stereoselektive Aziridinöffnung ein Vorläuferdiamin **42** synthetisiert, welches anschließend reaktiv zum *trans*-1,2-Diaminocyclopentan **43** umgesetzt wurde⁶¹. Dabei wurde im Unterschuss (*S*)-1-Phenylethylamin mit Cyclopentenoxid mittels Lithiumaktivierung zum 1,2-Aminol **40** umgesetzt. Anschließend wurde mittels Methansulfonsäurechlorid das Aziridin **41** durch Cyclisierung gebildet, welches nach einem zweiten Angriff von (*S*)-1-Phenylethylamin das Vorläufer-Diamin **42** bildete. Die Hochdruck-Reduktion des gereinigten Vorläufers zum 1,2-Diaminocyclopentan **43** erfolgte quantitativ. Hierbei konnte das verwendete Palladium auf Kohle re-isoliert und anschließend für die selbige Reduktion wieder verwendet werden. Die *trans*-Selektivität während der Reaktion konnte mittels Röntgenkristallstruktur bestätigt werden.

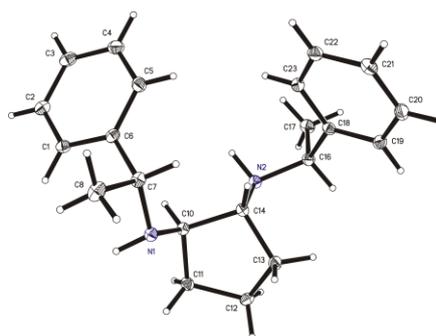


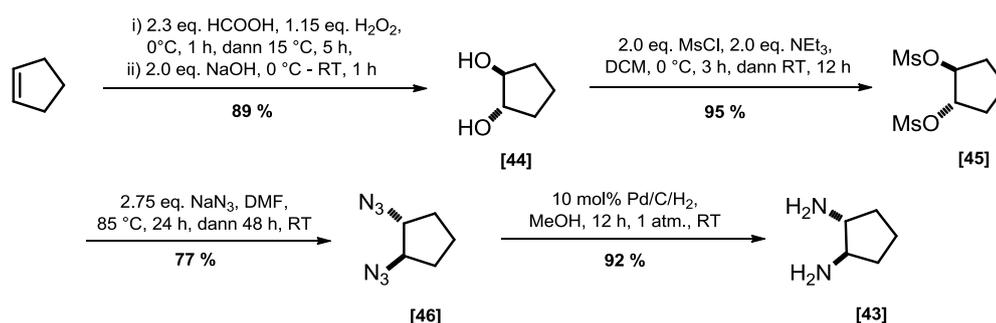
Abb. 19: Kristallstruktur des Vorläufer-Diamins⁶² [42]

Eine weitere Synthese des racemischen *trans*-1,2-Diaminocyclopentans **43** erfolgte über die Amino-Einführung mittels Natriumazid ausgehend vom *trans*-Cyclopentan-1,2-diol **44** (Schema 18)⁶³.

⁶¹ C. Anaya de Parrodi, P. J. Walsh, Synlett, **2004**, 2417-2420.

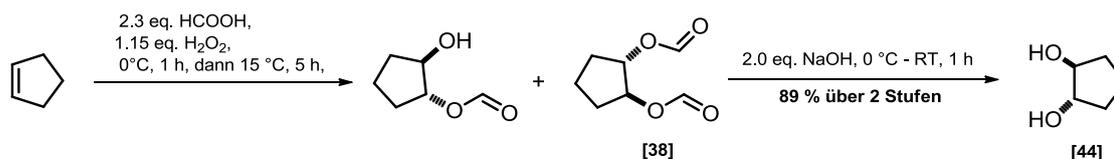
⁶² Kristalldaten von *trans*-*N,N'*-Bis((*R*)-1-Phenylethyl)cyclopentan-1,2-diamin: P-1, a = 7.0056(2), b = 11.0931(2), c = 13.0110(3); α = 71.911(1), β = 75.521(1), γ = 77.199(1); R1 = 0.052; wR2 = 0.139.

3. Ergebnisse



Schema 18: Synthese von *trans*-1,2-Diaminocyclopentan über das *trans*-Cyclopentan-1,2-diol [44]

Das *trans*-1,2-Diol **44** wurde nicht wie von *Gouin et al.*⁶³ beschrieben mittels *meta*-Chlorperbenzoesäure synthetisiert, sondern wurde mit *in situ* gebildeter Perameisensäure bei 15 °C erhalten. Bei dieser Reaktion bilden sich bevorzugt das Formiat- und das Diformiat **38**, welches durch anschließende alkalische Hydrolyse entfernt werden konnte (Schema 19). Somit konnte unter einfachen Bedingungen im großen Maßstab Cyclopentan-1,2-diol **44** synthetisiert werden.



Schema 19: Synthese des *trans*-1,2-cyclopentandiols im großen Maßstab

Nach Mesylierung des Diols **44** zu **45** wurde mittels S_N2-Reaktion das 1,2-*trans*-Diazid **46** unter Erhalt der relativen Konfiguration gebildet. Die quantitative Reduktion des Diazids **46** zu 1,2-Diaminocyclopentan **43** erfolgte mittels Palladium auf Kohle hydrogenolytisch bei einer Atmosphäre Wasserstoffdruck. Die Reduktion wurde mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Das erhaltene 1,2-Diaminocyclopentan **43** konnte ohne weitere Aufreinigung direkt nach Abtrennung des Palladiums auf Kohle weiter umgesetzt werden (siehe Kapitel 3.2.2).

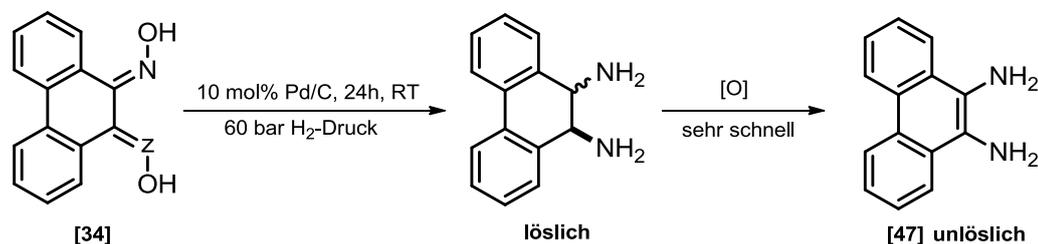
3.1.2.2 Phenanthren-9,10-diamin [47]

Die erfolgreiche Synthese des (*E,E*)-Phenanthren-9,10-dioxims **34** (Tabelle 2) lieferte genügend Ausgangsmaterial für die Studie zur Reduktion von aromatischen 1,2-Dioximen. Hierbei blieb die Reduktion, wie im Fall des Cyclopentan-1,2-dioxims, mit Zink in essigsauren Ethanol erfolglos. Die Reduktion mittels Palladium auf Kohle in

⁶³ S. G. Gouin, J. F. Gestin, K. Joly, A. Lousouarn, A. Reliquet, J. C. Meslin, D. Deniaud, *Tetrahedron.*, **2002**, *58*, 1131-1136.

3. Ergebnisse

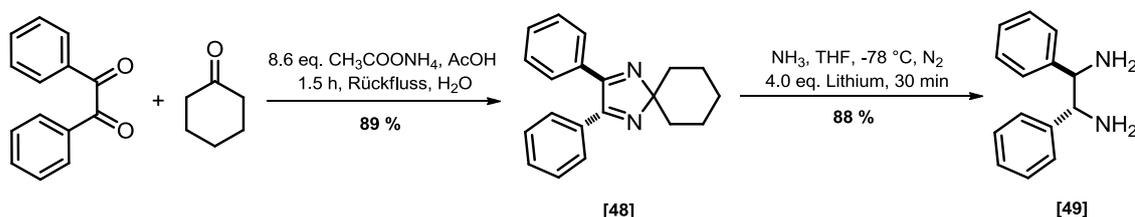
Methanol lieferte das unlösliche Phenanthren-9,10-diamin **47**, dessen löslicher Vorläufer an Luft unter vollständiger Aromatisierung oxidierte (Schema 20).



Schema 20: Hochdruck-Reduktion von (*E,E*)-Phenanthren-9,10-diondioxim [34]

3.1.2.3 *trans*-1,2-Diphenyl-1,2-diaminoethan [49]

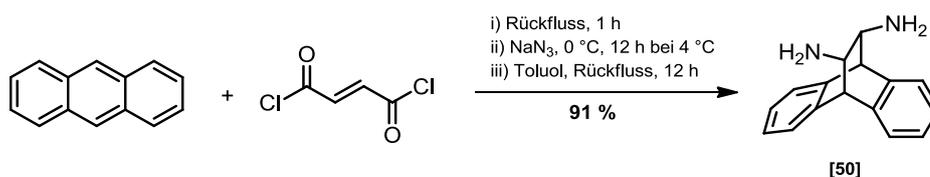
Ausgehend von Benzil und Cyclohexanon wurde in der Synthese der Titelverbindung **49** der Stickstoff mittels Ammoniumacetat eingeführt und das Produkt **48** anschließend über eine Birch-Reduktion zum 1,2-Diamin weiter umgesetzt⁶⁴. Das *trans*-1,2-Diphenyl-1,2-diaminoethan **49** wurde durch anschließende Aminal-Hydrolyse erhalten (Schema 21).



Schema 21 : Synthese des 1,2-Diphenyl-1,2-aminoethans [49]

3.1.2.4 *trans*-9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [50]

In Anlehnung an Arbeiten von *Trost* und *Allenmark* wurde, ausgehend von Anthracen und Fumarsäuredichlorid, *via* Diels-Alder-Reaktion die Vorstufe des aromatischen Ethyl-verbrückten Rückgrats⁶⁵ synthetisiert. Die anschließende Umsetzung mit Azid lieferte durch eine thermische Curtius-Umlagerung das racemische 1,2-Diamin **50**.



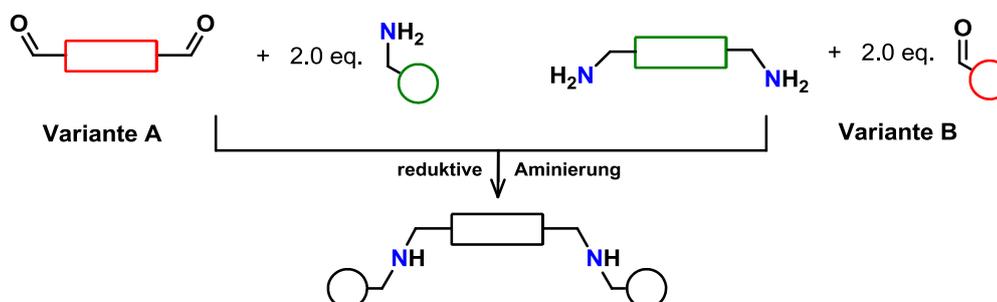
Schema 22: Synthese des *trans*-9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamins [50]

⁶⁴ S. Pikul, E. J. Corey, *Org. Syn. Coll.*, **1998**, *9*, 387-391.

⁶⁵ S. Allenmark, U. Skogsberg, L. Thunberg, *Tetrahedron Asymmetry*, **2000**, *11*, 3527-3534

3.2 Modulares Syntheseprinzip

Die Synthese der modifizierten tetradentaten Stickstoff-Donorliganden erfolgte nach einem modularen Prinzip. Die Einzelkomponenten können hierbei auf verschiedene Weise miteinander verknüpft werden (Schema 23).

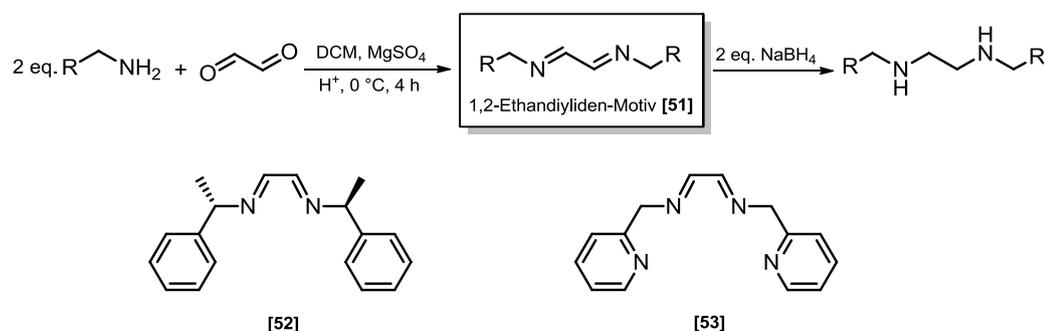


Schema 23: Verknüpfungsmöglichkeiten als erster Schritt des modularen Aufbaus von Tetraaminliganden

Es wurden sowohl Untersuchungen zur Verknüpfung von Dialdehyden (Glyoxal) mit verschiedenen Aminen aus Kap. 3.1.1 - Tab. 1 (Variante A) und von verschiedenen 1,2-Diaminen aus Kap. 3.1.2 mit Carbonylen (Variante B) durchgeführt.

3.2.1 Variante A - Synthese über das 1,2-Ethandiyliden-Motiv

Die Verknüpfung von Aminen mit Glyoxal über das Bisimin-Motiv **51** (Schema 24) und anschließende Reduktion ist ein effizienter Zugang zu Diaminen⁶⁷ mit C₂-Abstand. Ausgehend vom 1,2-Ethandiyliden-Motiv **51** des *N,N'*-Bis(1-phenyl-ethyl)-ethandiimin **52** wurde dieser bekannte Syntheseweg auf das 2-(Amino-methyl)pyridin übertragen. Während die Bildung von **52** mit 87%iger Ausbeute erfolgreich durchgeführt werden konnte, erfolgte bei der Verwendung eines weiteren Stickstoff-Donors im Aromaten keine Umsetzung zum gewünschten Diimin **53**.

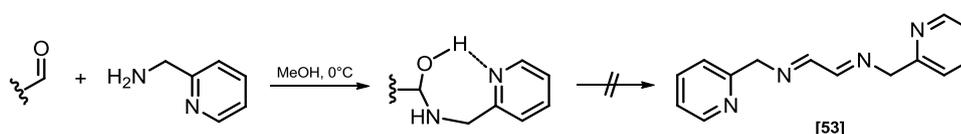


Schema 24: Modulares Prinzip über das 1,2-Bisimin **[51]**⁶⁶

⁶⁶ A. Alexakis, G. Bernardinelli, Angew. Chem. Int. Ed., **2000**, *39*, 4093-4095; H. Dieck, J. Dietrich, Chem. Ber., **1984**, *117*, 694.

3. Ergebnisse

Die Reaktion von 2-(Aminomethyl)pyridin mit 37%iger Glyoxal-Lösung bei 0 °C in Dichlormethan lieferte kein isolierbares 1,2-Diimin **53**. Bei Erhöhung der Temperatur kommt es lediglich zu einer bathochromen Verschiebung im sichtbaren Absorptionsspektrum unter Bildung eines farbigen Intermediats. Wird die Reaktion sogar bei Raumtemperatur durchgeführt, bildet sich anfänglich eine gelbe Lösung, welche anschließend nach rot umschlägt. Dieses Intermediat wurde im weiteren Versuchverlauf nicht weiter charakterisiert. Aufgrund der Tatsache, dass das 1,2-Diimin **54** ohne Stickstoff im Aromaten gebildet wird, kann man annehmen, dass möglicherweise intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen im intermolekularen Halbaminale die Diiminbildung von **53** verhindern (Schema 25).



Schema. 25: Mögliche Ursache zur erfolglosen Bildung des 1,2-Diimins [53]

Die Untersuchungen zu Reaktionen von 2-(Aminomethyl)pyridin mit verschiedener 1,2-Dicarbonylen lieferten kein Produkt. Es konnte die Verknüpfung bidentater Stickstoff-Donorliganden nach Variante A mit dem „1,2-Diyliden-Motiv“ nicht auf die Synthese tetradentater Stickstoff-Donorliganden (Tab. 3) angewendet werden.

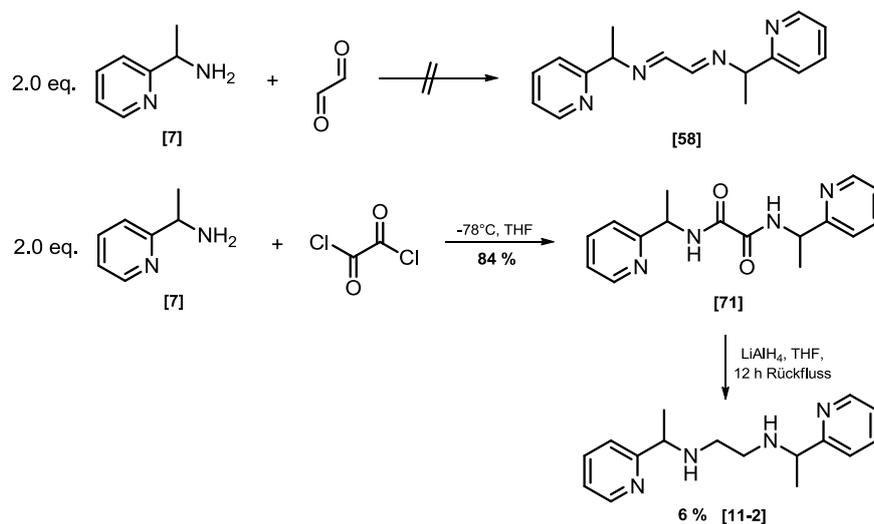
Tabelle 3: Test-Zielsysteme der Diiminierung mittels Glyoxal, Butandion und 1,2-Pentandion

Eintrag	Zielverbindung ^a	Ausbeute	Zielverbindung ^b	
1	 [54]	78 %	5 [53]	nicht erfolgreich
2	 [55]	26 %	6 [57]	nicht erfolgreich
3	 [52]	97 %	7 [58]	nicht erfolgreich
4	 [56]	nicht erfolgreich	8 [59]	nicht erfolgreich

Reaktionsbedingungen: ^a DCM, 0 °C, HCOOH, 2 h, MgSO₄, ^b DCM, MgSO₄, HCOOH, 4 h

3. Ergebnisse

Der ursprüngliche Kern dieser Untersuchung, die Synthese von Aminen mit unterschiedlichster heteroaromatischer Peripherie und deren Verknüpfung mit Dicarboxylen (Bsp. Glyoxal) zu tetradentaten Liganden konnte somit nicht erfüllt werden. Es wurden in diesem Zusammenhang weitere Untersuchungen zur Verknüpfung durchgeführt, die vom 2-(Aminomethyl)pyridin ausgingen. Es wurde z.B. das Amin **7** mittels Oxalsäuredichlorid zum Bisamid **71** umgesetzt und anschließend reduziert. Wider Erwarten gestaltete sich die Reduktion mittels LiAlH₄ oder Superhydrid als besonders schwierig, da die Reduktion in THF bei 0 °C und Raumtemperatur erfolglos blieb. Die Reduktion unter Rückfluss lieferte ausgehend vom Bisamid **71** geringe Mengen des 1,2-Diamins **11-2** (Schema 26). Ein weiteres großes Problem war die säulenchromatographische Reinigung der gebildeten Tetra-Amine mit zwei Pyridin-einheiten. Diese führt durch die schlechte Elution zur weiteren Verringerung der Ausbeuten.

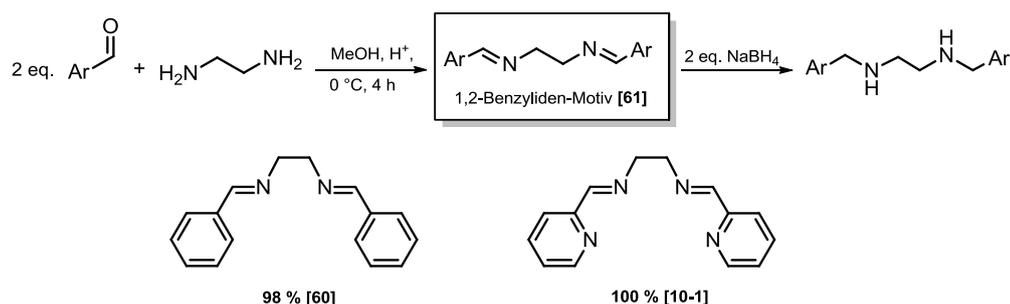


Schema 26: Alternative zur symmetrischen Verknüpfung peripherer Amine

3.2.2 Variante B - Synthese über das Dibenzyliden-Motiv

Die periphere Verknüpfung heteroaromatischer Amine mittels Glyoxal erwies sich als besonders schwierig. Durch Umkehrung der Strategie (Variante B, Schema 27) konnte die Verknüpfung realisiert werden. Hierbei wurden die Komponenten ausgehend von heteroaromatischen Carbonylen mit 1,2- oder 1,3-Diaminen durch reduktive Aminierung verbunden. Die Diiminierung mit 1.95 Äquivalenten Benzaldehyd und 1,2-Diaminoethan in Dichlormethan bei 0 °C lieferte das ölige Dibenzyliden-1,2-diaminoethan **60**. Hierbei wurden die Edukte vollständig umgesetzt und das Produkt in sehr guten Ausbeuten isoliert.

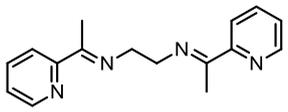
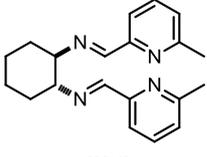
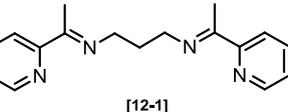
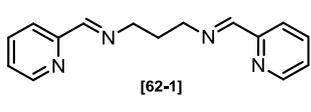
3. Ergebnisse



Schema 27: Modulares Prinzip über das Motiv [61]

Die Verknüpfung ausgehend von 1,2-Diaminoethan mit Benzaldehyd in Dichlormethan bei 0 °C zum Diimin **60** war die Grundlage dieser Synthesestrategie. Die Umsetzung mit 2-Pyridincarboxaldehyd lieferte unter den gleichen Bedingungen ebenfalls eine sehr gute Ausbeute. Im Vergleich zu Synthesevariante A (Schema 24) lässt sich die Iminierung in guten Ausbeuten realisieren. Aufgrund des zusätzlichen nukleophilen Donoratoms im aromatischen Ring kommt es hier bei Temperaturen von größer 40 °C zu unerwünschten Nebenreaktionen. Aus diesem Grund wurden die Reaktionsbedingungen soweit optimiert, dass die Reaktion zum Diimin in hoher Reinheit erfolgte, damit die anschließende Reduktion quantitativ und ohne nachfolgende säulenchromatographische Reinigung erfolgen konnte. Es stellte sich heraus, dass die C₂-Diimine mit Pyridin- oder Thiophen-Peripherie als farblose Feststoffe während der Synthese in Methanol bei 0 °C als (*E,E*)-Diimine ausfallen bzw. auskristallisieren. Diese Reaktionsbedingungen der Diiminierung wirkten sich zwar bei der Synthese negativ auf die Ausbeute aus (Tabelle 4), lieferten jedoch nur ein Stereoisomer in sehr hoher Reinheit.

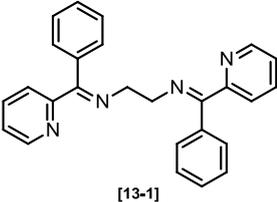
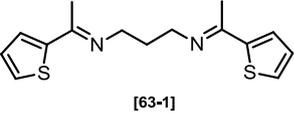
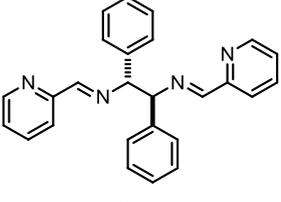
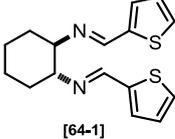
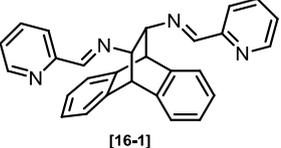
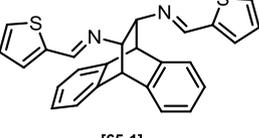
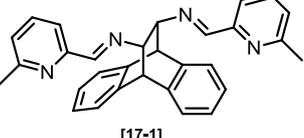
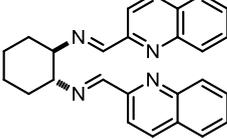
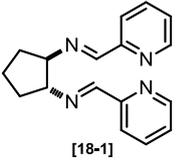
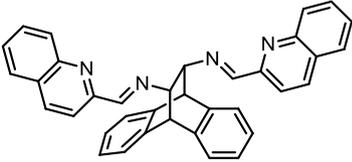
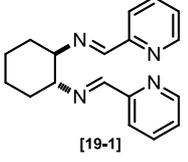
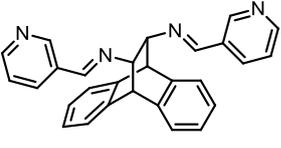
Tabelle 4: Diimin-Strukturen und Ausbeuten

Eintrag	Diimin-Strukturen	Ausbeute	Eintrag	Diimin-Strukturen	Ausbeute
1	 [11-1]	25 %	9	 [20-1]	43 %
2	 [12-1]	99 %*	10	 [62-1]	100 %*

Reaktionsbedingungen: Methanol, 0 °C, 1.0 eq. 1,2-Diamin, 1.95 eq. Aldehyd/Keton; *kein Feststoff, sondern öliges Diimin

3. Ergebnisse

Fortsetzung Tabelle 4: Diimin-Strukturen und Ausbeuten

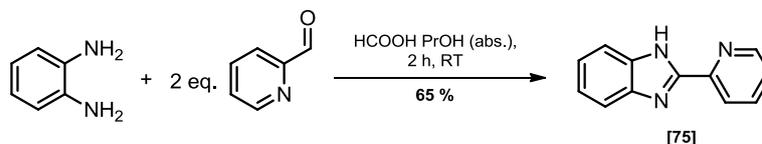
Eintrag	Diimin-Strukturen	Ausbeute	Eintrag	Diimin-Strukturen	Ausbeute
3		81%	11		90 %*
4		84 %	12		75 %
5		95 %	13		44 %
6		92%	14		84 %
7		87 %	15		44 %
8		62 %	16		55 %

Reaktionsbedingungen: Methanol, 0 °C, 1.0 eq. 1,2-Diamin, 1.95 eq. Aldehyd/Keton; *kein Feststoff, sondern öliges Diimin

Die Diiminierung ausgehend von 2-Pyridincarboxaldehyd mit vorwiegend rotations-eingeschränkten 1,2-Diaminen lieferte durch Cyclisierung nicht immer die gewünschten Produkte. Am Beispiel von 1,2-Diaminobenzol und bei Substraten mit geringerem Diederwinkel konnte gezeigt werden, dass aufgrund des niedrigen Diederwinkels zwischen den 1,2-Diaminozentren sich bevorzugt Aminale als Produkte

3. Ergebnisse

bilden. Im konkreten Fall des 1,2-Diaminobenzol-Substrates entstand Benzimidazol **75** (Schema 28).



Schema 28: Nebenreaktion bei der Diiminierung von 1,2-Diaminobenzol

Für die Synthesestrategie wurde anfänglich eine *in situ* Reduktion der entsprechenden 1,2-Diimine gewählt. Da verschiedene 1,2-Diamine mit unterschiedlichsten Abständen und Orientierungen gewählt wurden, kam es in vielen Fällen zur Cyclisierung (Schema 28), welche NMR-spektroskopisch bestätigt werden konnten. Im Fall des Phenanthren-9,10-diamins **47** konnte eine solche Cyclisierung und Oxidation zum Iminium-Kation röntgenkristallographisch charakterisiert werden (Abb. 20).

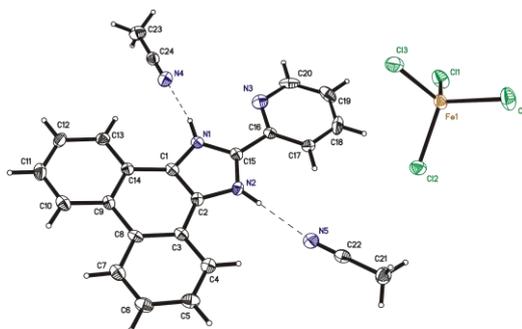
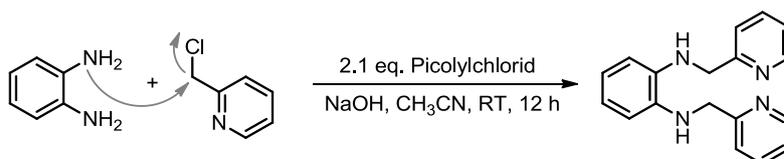


Abb. 20: Kristallstruktur eines intramolekularen Diiminiumferrats(III)⁶⁷

Aufgrund dieser unerwünschten Nebenreaktionen musste die Verknüpfung von 1,2-Diaminen mit geringem Diederwinkel und eingeschränkter Rotation durch S_N2 -Reaktion mit 2-Chlorpicolin nach *Herandez et al.* durchgeführt werden⁶⁸ (Schema 29). Für 1,2-Diamine mit uneingeschränkter Rotation zwischen den beiden Aminozentren konnte die Strategie durch das Ausfällen der gewünschten Diimine aus Methanol beibehalten werden. Für folgende 1,2-Diamine wurde die Verknüpfung mittels S_N2 -Reaktion gewählt: 1,2-Diaminobenzol, Phenanthren-9,10-diamin und *trans*-1,2-Diamino-1,2-diphenylethan.



Schema 29: Alternative Verknüpfung von 1,2-Diaminen mit geringem Diederwinkel

⁶⁷ Kristalldaten: $P2_1/c$, $a = 7.4981(5)$, $b = 14.626(1)$, $c = 23.837(1)$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94.154(6)^\circ$, $R_1 = 0.044$.

⁶⁸ H. J. Guadalupe Hernandez, S. Bernes, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 1-12.

3. Ergebnisse

3.2.3 Reduktion – der zweite Schritt des modularen Prinzips

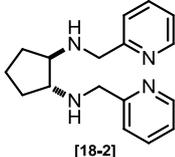
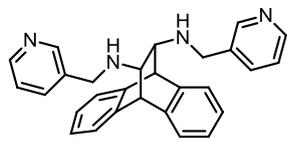
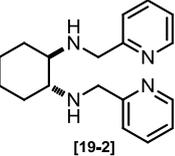
Sekundäre 1,2-Diamine mit zwei zusätzlichen Pyridinresten säulenchromatographisch zu reinigen erwies sich als besonders schwierig. Die Reinigung hatte Ausbeuteverluste zur Folge. Dieses Problem konnte umgangen werden durch die quantitative Reduktion des feinkristallin erhaltenen 1,2-Diimins (Tab. 4) mittels Natriumborhydrid in Methanol bei 0 °C. Die so erhaltenen „sekundären Diamine“ konnten ohne weitere säulenchromatographische Reinigung weiter umgesetzt werden. In Tabelle 5 sind die Ausbeuten der sekundären Diamine angegeben.

Tabelle 5: sekundäre Diamin-Strukturen und Ausbeuten

Eintrag	Diamin-Struktur	Ausbeute	Eintrag	Diamin-Struktur	Ausbeute
1		96 %	10		84 %
2		89 %	11		96 %
3		94 %	12		87%
4		67 %	13		92 %
5		97 %	13		95 %
6		98 %	14		90 %
7		99 %	15		90 %

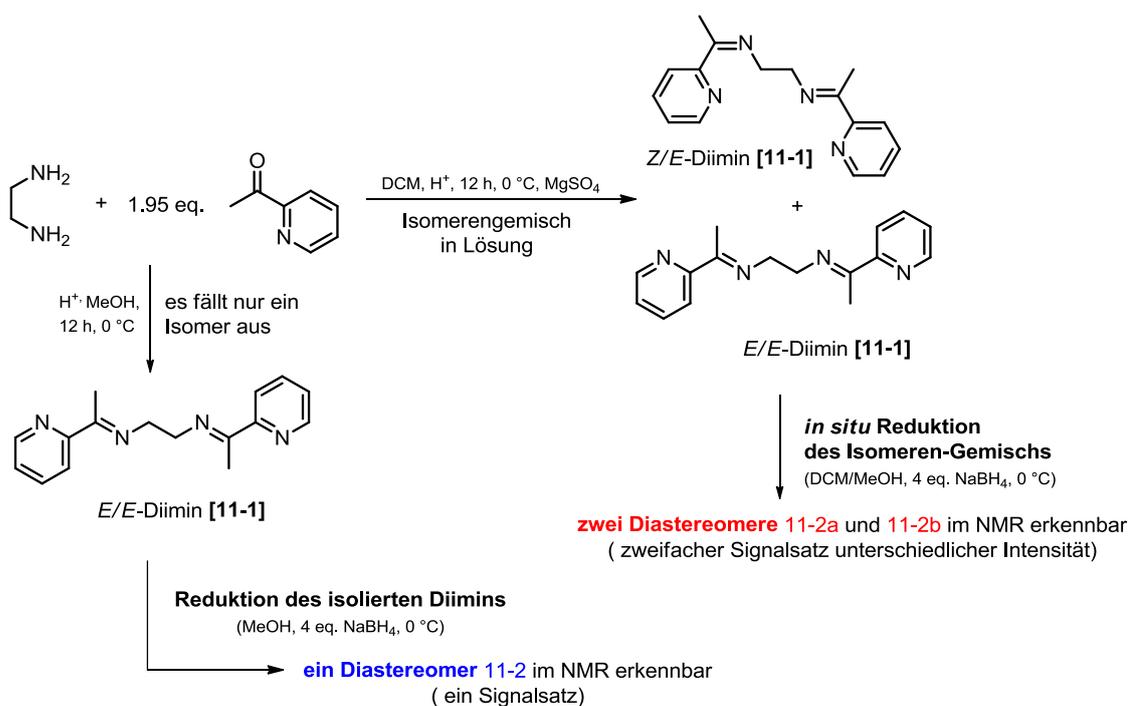
3. Ergebnisse

Fortsetzung Tabelle 5: sekundäre Diamin-Strukturen und Ausbeuten

Eintrag	Diamin-Struktur	Ausbeute	Eintrag	Diamin-Struktur	Ausbeute
8	 [18-2]	99 %	16	 [68-2]	92 %
9	 [19-2]	99 %			

Reaktionsbedingungen: MeOH, 4.0 eq. NaBH₄, 0 °C - RT, 0.5 – 12 h,

Die Reaktionszeiten der Reduktionen wurden für jedes angegebene Substrat optimiert. Für die sterisch anspruchsvollen Liganden **13-2** und **15-2** mussten die Reaktionstemperaturen von 0 °C auf 70 °C erhöht werden, da sonst keine vollständige Reduktion erfolgte. Die Reduktion isolierter *E,E*-Diimine mit prochiralen Zentren führten zur Bildung von nur einem Diastereomer. Im NMR-Spektrum ist nur ein einfacher Signalsatz zu finden. In einem Kontrollexperiment wurde die Diiminierung ohne Trennung des Diimins **11-1** mit anschließender Reduktion zu **11-2** durchgeführt. Das direkt reduzierte Diamin **11-2** zeigte im NMR-Spektrum einen zweiten Signalsatz geringer Intensität.

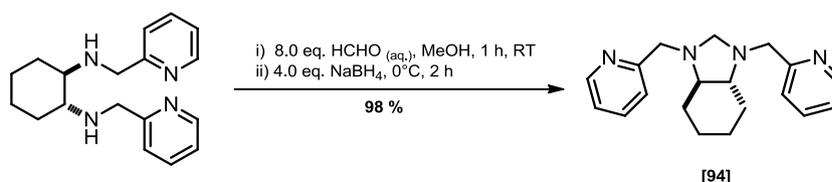


Schema 30 – Kontrollexperiment der *in situ*-Reduktion des gebildeten Diimin-Gemisch und separate Reduktion des isolierten Diimins **11-1**

3. Ergebnisse

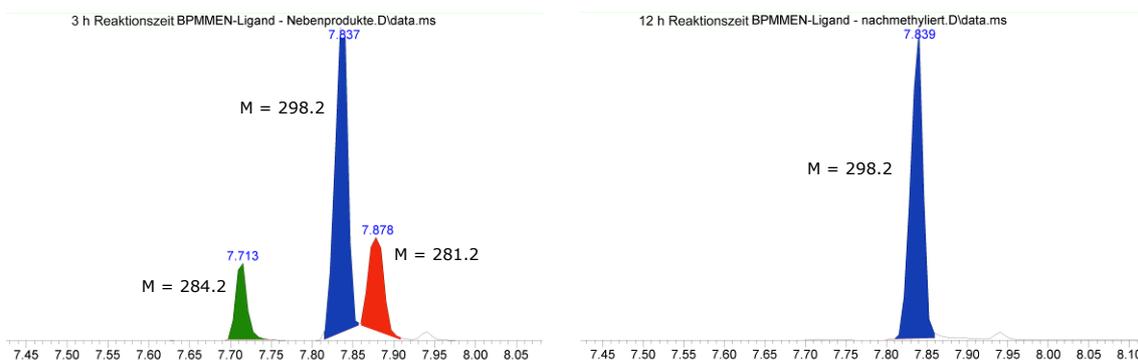
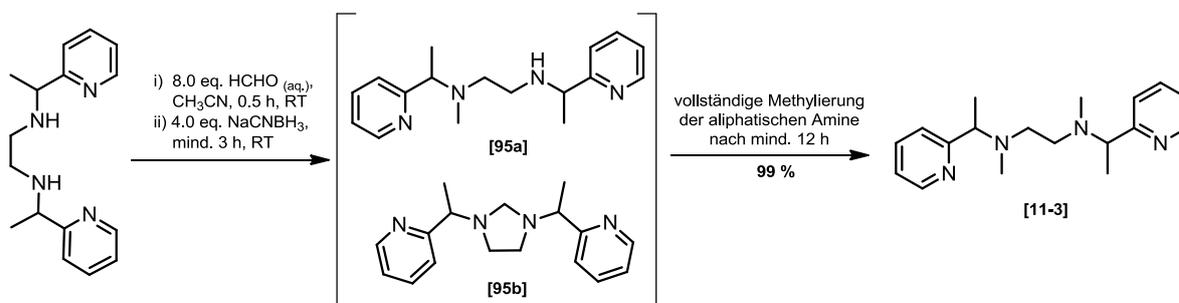
3.2.4 Dimethylierung zum fertigen Liganden

Die Dimethylierung sekundärer Diamine erfolgt durch reduktive Aminierung mittels Formaldehyd-Lösung und Natriumcyanoborhydrid in Acetonitril. Bei Verwendung eines stärkeren Reduktionsmittels wie Natriumborhydrid wurde nicht vollständig dimethyliert, denn es führt zur Bildung cyclischer Aminale **94** (Schema 31).



Schema 31: Methylen-verbrücktes Intermediat **[94]**

Bei der Verwendung von mittelstarken Reduktionsmitteln, wie Natriumcyanoborhydrid, kommt es primär zur Bildung der Imminiumspezies und anschließend zu deren Reduktion. Der übrige Formaldehyd bleibt somit unter den optimierten Reaktionsbedingungen für weitere Imminiumreaktionen erhalten. Untersuchung zur Dimethylierung von 1,2-Diaminen am Beispiel des BPMMEN-Liganden **11-3** konnte die Bildung des Monomethylierungsprodukts **95a** und des methylenverbrückten Aminals **95b** nachweisen. Der Vorteil dieser 1,2-Diamin-Zwischenstufen ist die direkte Umsetzung zum Liganden BPMMEN **11-3** (Schema 32).



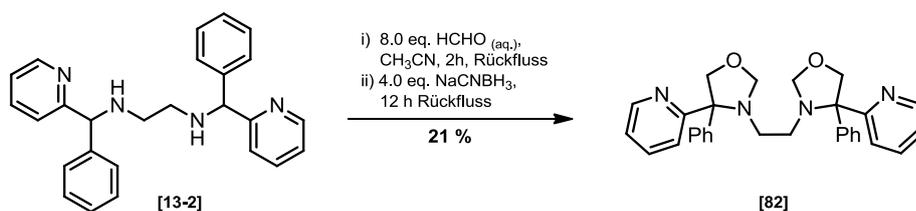
Schema 32: Nachweis der Bildung und Verbrauch des Monomethylierungsprodukt **[95a]** und methylenverbrücktes Aminal **[95b]** während der Dimethylierung mittels GC

(Legende: grün = Monomethylierungsprodukt **[95a]**, blau = Ligand **[11-3]**, rot = methylen-verbrücktes Aminal **[95b]**)

3. Ergebnisse

Der Nachteil bei der Dimethylierung von 1,3-Diaminen ist die Bildung des methylenverbrückten Diamins. Diese sechs-gliedrige Zwischenstufe wird während der Dimethylierungsreaktion nicht vollständig verbraucht. Es lässt sich vermuten, dass diese Aminoal-Zwischenstufe **80** stabil ist und somit als Nebenprodukt vom Liganden getrennt werden muss. Im Fall des Liganden BPPHMPN **13-3** konnte das cyclische Aminoal röntgenkristallographisch nachgewiesen werden (Abb. 21, rechts).

Die Methylierungsreaktionen für die in Tabelle 6 angegebenen Systeme wurden soweit optimiert, dass keine Nebenreaktionen auftreten. Es ist zum Beispiel notwendig, dass das sterisch anspruchsvolle System **13-2** unter Rückfluss bei 70 °C dimethyliert wird, da sonst bei Raumtemperatur auch hier nur Monomethylierungsprodukt gebildet wird. Dabei darf die Reaktionszeit der Dimethylierung unter Rückfluss nicht länger als fünf Stunden betragen, da sonst ein Oxazolidin-Nebenprodukt **82** entsteht. Dieses Nebenprodukt (Schema 33) fällt als unlöslicher Feststoff aus Acetonitril während der Reaktion aus. Dieses Oxazolidin **82** konnte röntgenkristallographisch charakterisiert werden (Abb 21 – links).

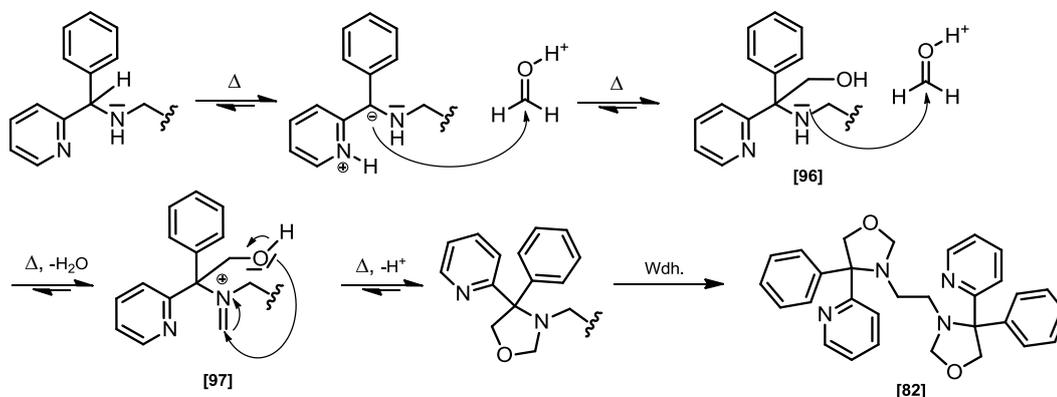


Schema 33: Oxazolidinbildung von tetradentaten Stickstoffdonorsystem **[13-2]**

In Schema 34 ist ein möglicher Mechanismus zur Bildung des Bisoxazolidins **82** angegeben. Im ersten Schritt bildet sich thermo-induziert unter Einfluss des basischen Pyridinstickstoffs an benzylicher Position das Carbanion. Ausgehend vom Carbanion wird der positiv polarisierte Carbonylkohlenstoff des Formaldehyds nucleophil angegriffen und liefert das Intermediat **96**. Durch den basischen Stickstoff im Pyridinrest des Substrats kommt es zur Stabilisierung der gebildet Hydroxylgruppe mittels Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung. Die Eliminierung von Wasser bleibt im Intermediat **96** aus. Im zweiten Schritt wird ein weiteres Äquivalent Formaldehyd durch einen nukleophilen Angriff des Stickstoffs der Ethylenbrücke verbraucht. In diesem Fall wird Wasser eliminiert und es kommt zur Bildung der Iminium-Zwischenstufe **97**. Im letzten Schritt greift der nucleophile Sauerstoff der gebildeten Hydroxygruppe die terminale CH₂-Gruppe des Iminiumkations an. Durch die endo-Cyclisierung wird die positive Ladung des Iminiumkations kompensiert und das Oxazolidin-Fragment gebildet. Durch die Wiederholung der Reaktion wird das Monooxazolidin zum

3. Ergebnisse

Bisoxazolidin umgesetzt. Es konnte das Monooxazolidin und das Bisoxazolidin **82** massenspektrometrisch charakterisiert werden.



Schema 34: Vorgeschlagener Mechanismus zur Oxazolidinbildung

Aufgrund der Schwierigkeiten, sekundäre Diamine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten quantitativ mittels reduktiver Aminierung zu methylieren wurde alternativ mit Natriumhydrid und äquimolaren Mengen Iodmethan der Zugang zu den dimethylierten Liganden untersucht.

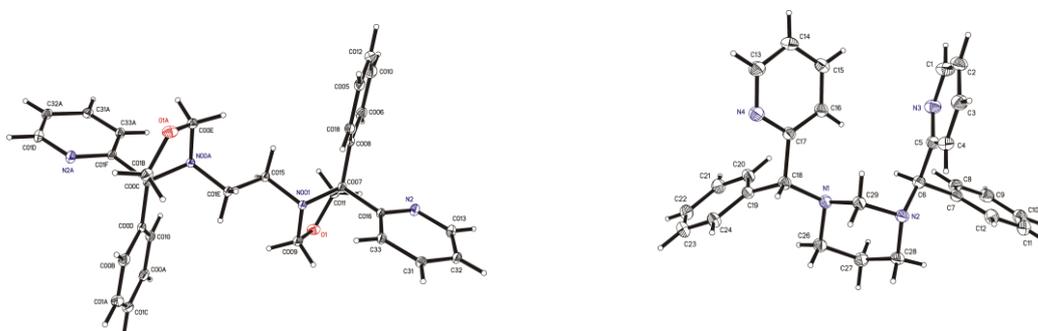
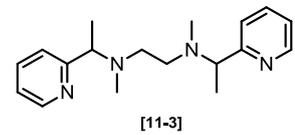
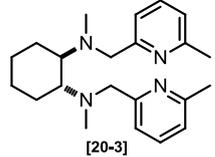
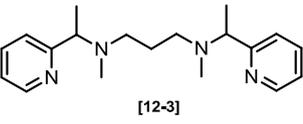
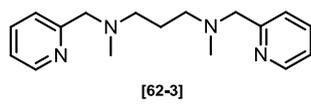
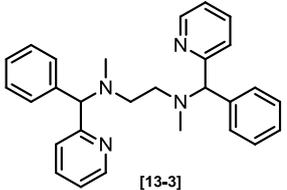
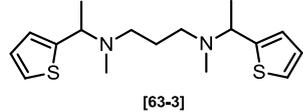
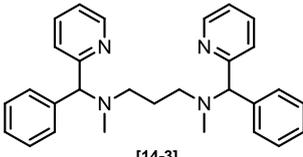
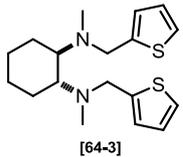
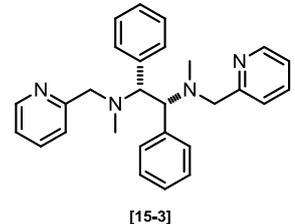
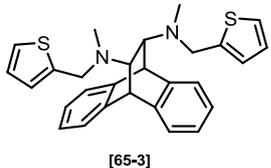
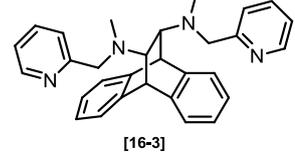
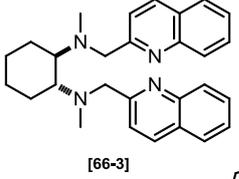
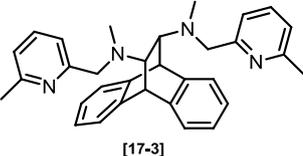
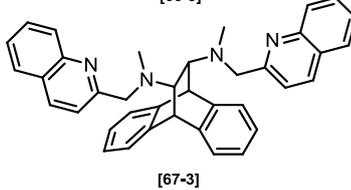
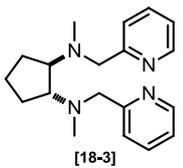
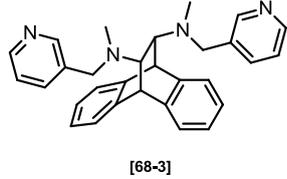
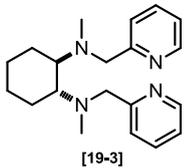


Abb. 21: Kristallstruktur des Nebenprodukts Oxazolidin [82] (links) und des Methylene-verbrückten 1,3-Diamins [80] (rechts)

3. Ergebnisse

Tabelle 6: Liganden-Strukturen und Ausbeuten

Eintrag	Diamin-Struktur	Ausbeute	Eintrag	Diamin-Struktur	Ausbeute
1	 [11-3]	99 %	10	 [20-3]	98 %
2	 [12-3]	75 %	11	 [62-3]	95 %
3	 [13-3]	77 % / 83 % ^a	12	 [63-3]	24 %
4	 [14-3]	70 %	13	 [64-3]	98 %
5	 [15-3]	69 % / 75 % ^a	13	 [65-3]	18 %
6	 [16-3]	99 %	14	 [66-3]	15 %
7	 [17-3]	97 %	15	 [67-3]	n. isol.
8	 [18-3]	98 %	16	 [68-3]	90 %
9	 [19-3]	98 %			

3.2.5 Zweiwertige Eisenkomplexe mit tetradentaten Stickstoffdonorliganden

Die im Rahmen des modularen Prinzips erfolgreich synthetisierten Stickstoffdonorliganden wurden im weiteren Verlauf mit Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat (99.98 % Reinheit) umgesetzt. Die Umsetzung der tetradentaten Stickstoff-/Schwefel-Donor-Liganden auf Basis des Thiophens (Bsp.: **63-3**, **64-3**, **65-3**) lieferten keine luft-stabilen Eisen(II)-Komplexe und wurden in dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Ein Schwerpunkt war die Umsetzung der tetradentaten Stickstoffliganden auf Basis von Pyridin. Voraussetzungen für eine optimale Umsetzung waren Liganden ohne Verunreinigung. Geringe Spuren von methylenverbrücktem (Bsp. **94**) oder monomethyliertem Ligand (Bsp. **95**) führten bei der Eisenkomplexbildung zu einem negativen Ergebnis. Werden diese Nebenprodukte nicht vollständig abgetrennt, kommt es bei der Komplexbildung von Eisen(II)chlorid zur Bildung von schwarzen Reaktionsprodukten. Zusätzlich ist es notwendig, dass das verwendete Acetonitril frisch destilliert und mit Argon entgast wurde. In einer Reihe von Versuchen ohne Entgasung konnte die Oxidation des Eisens in Lösung während der Komplexbildung festgestellt werden. Deshalb wurde die Synthese der Komplexe soweit optimiert, dass in Abhängigkeit von der Konzentration des entgasten Lösungsmittels der entsprechende Eisen(II)komplex als gelber Feststoff sauber erhalten werden konnte. Ein weiteres Nach- bzw. Ausfällen durch Zugabe von Diethylether ist hierbei zu vermeiden, da bei dieser Methode sämtliche Verunreinigungen ebenfalls ausfallen und sich negativ auf die spätere Katalyse auswirken. Die Ausbeuten, die Strukturen der Komplexe und Fotos der kristallinen Produkte sind in Abb. 22 wiedergegeben.

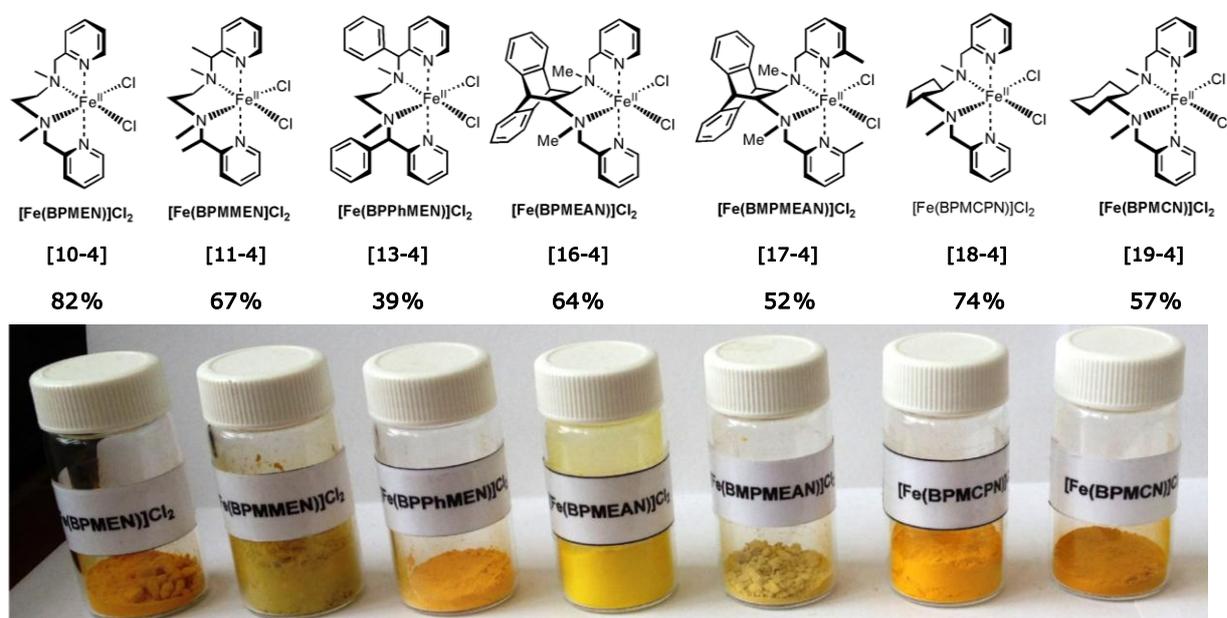


Abb. 22: Struktur, Ausbeute und Farbe ausgewählter Eisenkomplexe

3. Ergebnisse

Die Synthese der Eisenkomplexe mit C₃-Verbrückung und geringer Substitution wie im Fall BPMMPN **12-3** lieferte Eisen(II)-Komplexe mit sehr guter Löslichkeit in Acetonitril. Durch starkes Aufkonzentrieren bei Raumtemperatur konnte der Komplex [Fe(BPMMPN)]Cl₂ **12-4** mit einer Ausbeute von 15 % erhalten werden. Im Fall des Phenyl-substituierten BPhMPN **15-3** wurde nach Umsetzung mit Eisen(II)chlorid ein grün-gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 54 % erhalten. In Abbildung 23 sind die isolierten Eisen(II)-Komplexe mit C₃-verbrückten Liganden angegeben. Die Komplexe wurden kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Kristallisation des Komplexes [Fe(BPMMPN)]Cl₂ **12-4** konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die röntgenkristallographische Untersuchung von **12-4** lieferte wichtige Informationen über die Anordnung des Liganden **12-3** zum Eisen und wird in Kapitel 3.3.1 näher diskutiert.

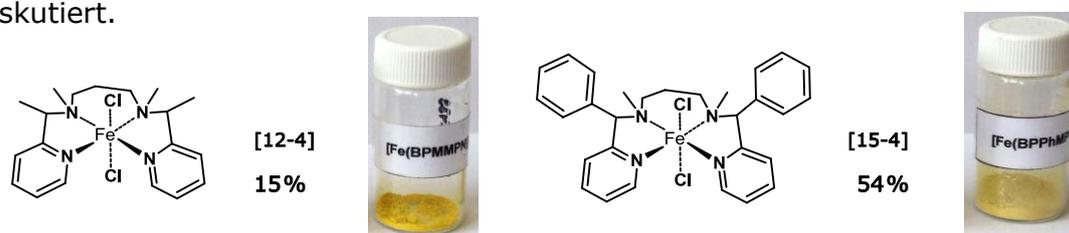
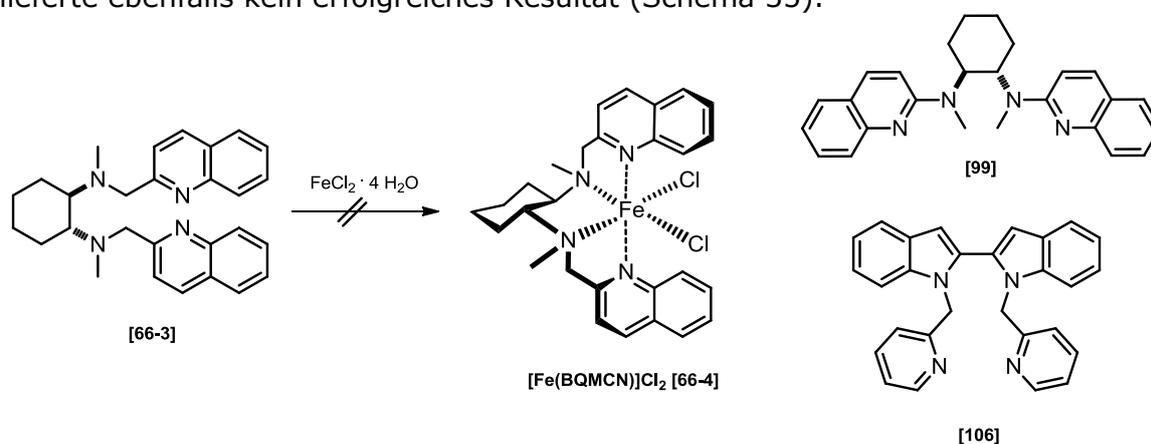


Abb. 23: Strukturen, Ausbeute und Farbe ausgewählter Eisenkomplexe

Im Rahmen der Arbeit wurden ebenfalls tetradentate Liganden synthetisiert, deren Eisenkomplexe sich in der homogenen Katalyse als ungeeignet herausstellten. Im Fall des Liganden BQMCN **66-3** lieferte die Umsetzung mit Eisen(II)chlorid einen unlöslichen braunen Feststoff mit einer Ausbeute von 17 %. Dieser Komplex konnte massenspektrometrisch nicht als der Komplex **66-4** charakterisiert werden. Es konnte im Massenspektrum keine für diesen Komplex typischen Massepeaks gefunden werden (kein Massepeak: [Fe(BQMCN)Cl]⁺). Die Komplexbildung der Liganden **99** und **106** lieferte ebenfalls kein erfolgreiches Resultat (Schema 35).

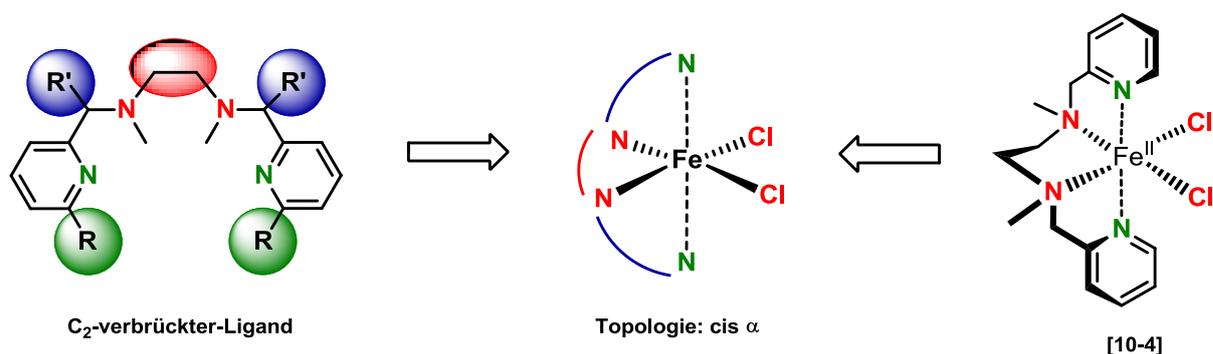


Schema 35: Nicht erfolgreiche Komplexbildung von Liganden [66-4], [99] und [106]

3.3 Strukturuntersuchungen

3.3.1 Strukturuntersuchung ausgewählter Dichloro-Eisenkomplexe

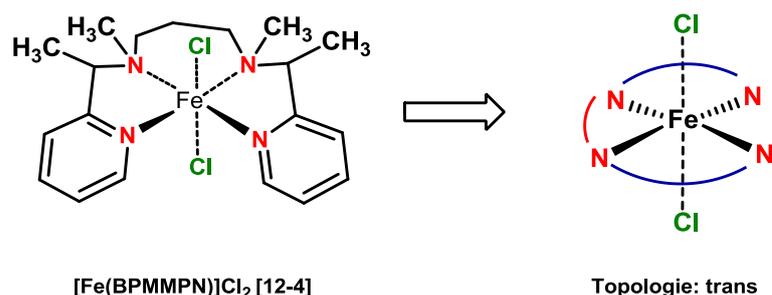
Es konnten nach erfolgreicher Synthese der Eisenkomplexe einige Vertreter mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Dabei wurden folgende Eisensysteme mithilfe der Abdampfmethode kristallisiert: $[\text{Fe}(\text{BPhMEN})\text{Cl}_2]$ **13-4**, $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})]\text{Cl}_2$ **16-4**, $[\text{Fe}(\text{BPMCN})]\text{Cl}_2$ **19-4**, $[\text{Fe}(\text{BPMCPN})]\text{Cl}_2$ **18-4** und das C_3 -verbrückte $[\text{Fe}(\text{BPMMPN})]\text{Cl}_2$ **12-4**. Die Strukturparameter sind in Tabelle 6 gegenüber gestellt. Die tetradentaten Liganden mit C_2 -Verbrückung komplexieren das zweiwertige Eisen oktaedrisch unter Koordination der zwei Chlorid-Anionen. Die Anordnung der Stickstoffatome des Liganden verbleibt hierbei konstant. Der Pyridin-Stickstoff koordiniert das Eisen immer diaxial (Schema 36: grün) im Oktaeder. Die Amidondoratome der Ethylbrücke und die Dichloride sind im Komplex äquatorial (Schema 36: rot) angeordnet. Es lässt sich daher für die genannten C_2 -verbrückten Systeme ein allgemein gültiges Koordinationsmuster mit der *cis- α* -Topologie festlegen.



Schema 36: allgemeines Koordinationsmuster für C_2 -verbrückte Liganden

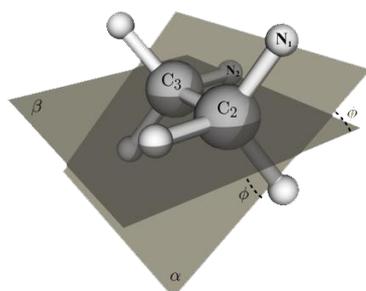
Das Koordinationsmuster des Eisenkomplexes im Fall des C_3 -verbrückten Liganden BPMMPN **12-3** ist ein grundlegend anderes. Es wurde bei dem Komplex **12-4** aufgrund der höheren Flexibilität der Propylen-Diamin-Kette eine weitere Anordnung des Liganden bei gleichbleibender oktaedrischer Koordinationsgeometrie gefunden. Hierbei koordinieren die beiden Chlorid-Anionen (Schema 37: grün) das Eisen diaxial, und die Stickstoffdonor-Atome des vierzähligen Liganden besetzen die vier äquatorialen Positionen im Komplex (Schema 37: rot). Diese Topologie wird als *trans*-Komplexierung bezeichnet. In Kapitel 3.4.2 wird auf die Reaktivität in Abhängigkeit von der Ligandenanordnung im Eisenkomplex näher eingegangen.

3. Ergebnisse



Schema 37: Koordinationsmuster des C₃-verbrückte Liganden BPMMPN [12-3]

Die unterschiedlichen Gerüste des Liganden-Grundmotivs BPMEN **10-3** haben verschiedene Auswirkungen auf die Komplexierung bzw. die Struktur der Eisenkomplexe. Wie bereits erwähnt, koordinieren C₂-verbrückte Tetraamin-Liganden mit Eisen(II)chlorid in der *cis*-Form und C₃-verbrückte Liganden in der *trans*-Form. Voraussetzung hierfür ist der gleichbleibende Abstand zwischen dem Ethylen-Stickstoff und dem Pyridin-Stickstoff. Ein entscheidender Aspekt der Struktur-untersuchung ist die resultierende Verzerrung der Koordinationssphäre durch das variierte Rückgrat im Liganden. Im Fall der Liganden BPMEAN **16-3**, BPMCPN **18-3** und BPMCN **19-3** liegt zwischen den beiden Ethylen-Stickstoff-Atomen eine eingeschränkte Rotation entlang der Kernbindungsachse (N₁-C₁-C₂-N₂) vor. Diese Einschränkung hat einen enormen Einfluss auf die Komplexierung des Liganden zum Eisen, denn die Komplexe weisen eine verzerrte Koordinationssphäre auf. In Abbildung 24 sind die röntgenkristallographisch ermittelten Torsionswinkel verschiedener Eisensysteme angegeben. Diese Torsionswinkel ergeben sich durch die Struktur der Liganden und deren resultierende Spannung bei der Koordination. Diese Werte wurden im kristallinen Festkörper ermittelt und können in Lösung verschieden sein.



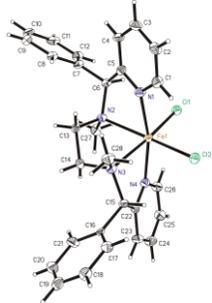
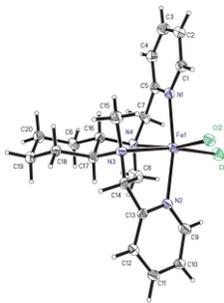
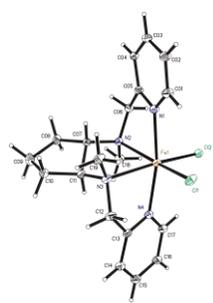
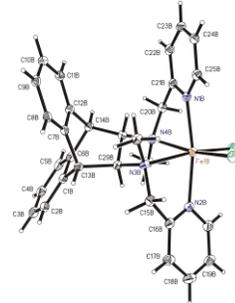
Eisenkomplex	Chiffre	Diederwinkel
[Fe(BPMEAN)]Cl ₂	[16-4]	69.5(1)°
[Fe(BPPhMEN)]Cl ₂	[13-4]	61.3(6)°
[Fe(BPMCPN)]Cl ₂	[18-4]	59.7(2)°
[Fe(BPMCN)]Cl ₂	[19-4]	52.8(1)°

Abb. 24: Unterschiedliche Torsionswinkel in Dichloroisenkomplexe

In der Tabelle 7 sind ausgewählte kristallographische Daten der Dichloroisen(II)-Komplexe angegeben.

3. Ergebnisse

Tabelle 7: Strukturparameter der Dichloro-Eisenkomplexe⁶⁹

Chiffre des Komplex	[Fe(BPPHMEN)]Cl ₂	[Fe(BPMC�)]Cl ₂	[Fe(BPMCPN)]Cl ₂	[Fe(BPMEAN)]Cl ₂	[Fe(BPMMPN)]Cl ₂
Struktur					
Summenformel	C ₃₀ H ₃₃ N ₅ FeCl ₂	C ₂₀ H ₂₈ N ₄ FeCl ₂ · H ₂ O	C ₁₉ H ₂₆ N ₄ FeCl ₂	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ FeCl ₂ · H ₂ O	C ₁₉ H ₂₈ N ₄ Cl ₂ Fe
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /n	Pn2a/1	P2 ₁ /c	P-1
Zellparameter	$a = 13.7876(22)$, $b = 15.1081(24)$, $c = 16.450(26)$, $\alpha = 95.572(2)$, $\beta = 110.145(2)$, $\gamma = 112.367(2)$	$a = 16.3270(0)$, $b = 14.7460(0)$, $c = 8.8090(0)$, $\alpha = 90.000(0)^\circ$, $\beta = 90.000(0)^\circ$, $\gamma = 90.000(0)^\circ$	$a = 16.0308(3)$, $b = 14.6291(2)$, $c = 8.5061(1)$, $\alpha = 90.000(0)^\circ$, $\beta = 90.000(0)^\circ$, $\gamma = 90.000(0)^\circ$	$a = 17.3686(4)$, $b = 18.9170(3)$, $c = 17.7188(3)$, $\alpha = 90.000(0)^\circ$, $\beta = 107.747(2)$, $\gamma = 90.000(0)^\circ$	$a = 7.7761(1)$, $b = 11.2767(2)$, $c = 12.2857(2)$, $\alpha = 95.572(1)$, $\beta = 99796(0)$, $\gamma = 108.764(0)$,
Gütefaktoren	R1 = 0.063, wR2 = 0.184	R1 = 0.0514, wR2 = 0.137	R1 = 0.0273, wR2 = 0.1267	R1 = 0.042, wR2 = 0.112	R1 = 0.03, wR2 = 0.086
Restelektronendichte	$\rho_{\text{el(max)}} = 2.13 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el(min)}} = -0.429 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$	$\rho_{\text{el(max)}} = 1.10 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el(min)}} = -0.49 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$	$\rho_{\text{el(max)}} = 0.76 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el(min)}} = -0.22 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$	$\rho_{\text{el(max)}} = 1.493 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el(min)}} = -0.491 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$	$\rho_{\text{el(max)}} = 0.596 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el(min)}} = -0.286 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$
Diederwinkel N1-C1-C2-N2	61.3(6)°	51.8(2)°	59.7(2)	69.5(1)	

⁶⁹ SHELX-97: G. M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, 1997, 97-2.

3. Ergebnisse

Die Eisensysteme mit dem in Schema 36 angegebenen Koordinationsmuster wurden EPR-spektroskopisch untersucht. Generell liegt in oktaedrischen Fe(II)-Komplexen der *low-spin*-Zustand energetisch nur wenig unterhalb des *high-spin*-Zustandes, sodass nur geringe Änderungen im Liganden ausreichen, um einen Übergang von *low-spin* zu *high-spin* zu erreichen. Ein zentrales Interesse lag in der Klassifizierung der Eisenkomplexe und darin nachzuweisen, ob diese dia- oder paramagnetisch sind. In der Tabelle 8 sind die Spinzustände bzw. Magnetisierungen ausgewählter Dichloro-eisen(II)-Komplexe angegeben. Die Komplexe **13-4** und **16-4** mit dem d^6 -System sind diamagnetisch und somit EPR-spektroskopisch nicht von Bedeutung. Es lässt sich im Zusammenhang mit der Koordinationsgeometrie durch röntgenkristallographische Strukturaufklärung feststellen, dass diese diamagnetischen d^6 -Komplexe in einem *low-spin* Zustand vorliegen. Bei den Eisenkomplexen **11-4**, **14-4**, **17-7** und **18-4** handelt es sich um paramagnetische Verbindungen im d^6 -*high-spin*-Zustand. Aufgrund der relativen Häufigkeit von 2.15 % des Eisenisotops ^{57}Fe mit einem Kernspin von $\frac{1}{2}$ lassen sich die EPR-Spektren nicht optimal auswerten. Deswegen wurde in dieser Arbeit nicht näher auf die EPR-spektroskopische Untersuchung der Eisenkomplexe eingegangen. Es konnten im Zusammenhang mit UV-spektroskopischen Messungen die Komplexe entsprechend ihrer Magnetisierung eingestuft werden. Die oktaedrischen *high-spin*-Fe(II)-Komplexe haben einen Spin-erlaubten Übergang (d - d -Absorption $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$) im nahezu sichtbaren Bereich ($\lambda \sim 910 \text{ nm}$) und die *low-spin*-Komplexe haben zwei d - d -Absorptionen ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$) im nicht-sichtbaren Bereich. Sofern die Metall-Ligand-Charge-Transfer-Absorptionen die d - d -Absorptionen nicht überlagern, unterstützen UV-spektroskopische Analysen die Einstufung der Magnetisierung.

Tab. 8 – Magnetisierung der Eisenkomplexe

[Fe(BPM MEN)]Cl ₂	[11-4]	paramagnetisch	d^6 - <i>high-spin</i> -Komplex
[Fe(BPP h MEN)]Cl ₂	[13-4]	diamagnetisch	d^6 - <i>low-spin</i> -Komplex
[Fe(BPMEAN)]Cl ₂	[16-4]	diamagnetisch	d^6 - <i>low-spin</i> -Komplex
[Fe(BMPMEAN)]Cl ₂	[17-4]	paramagnetisch	d^6 - <i>high-spin</i> -Komplex
[Fe(BPMCPN)]Cl ₂	[18-4]	diamagnetisch	d^6 - <i>low-spin</i> -Komplex
[Fe(BPMC N)]Cl ₂	[19-4]	paramagnetisch	d^6 - <i>high-spin</i> -Komplex

Messbedingungen: Messung als Feststoff, Raumtemperatur, 5G

3. Ergebnisse

Aufgrund der unterschiedlichen Ausprägungsform des Magnetismus (Tab. 8) in den Eisen(II)-Komplexen lässt sich kein direkter Zusammenhang zur Koordinationsgeometrie der unterschiedlichen Liganden zum Eisen feststellen. Theoretisch begründet sich die Gemeinsamkeit der Magnetisierung durch die ähnliche Ligandenfeldaufspaltung z.B. der C₂-verbrückten Liganden mit identischem Donoratom-Muster (N,N,N_{ar},N_{ar};Cl,Cl). Bei gleichbleibender Wertigkeit des Eisens (+II) sollten die D_q-Werte der Aufspaltung der d-Orbitale ähnlich ausgeprägt sein. Jedoch sind Liganden wie das BPMCN **19-3** in ihrer Konformation starr und unflexibel, so dass die resultierende Verzerrung der Koordinationssphäre eine geringere Aufspaltung zur Folge hat. Diese geometriebedingte energetische Anhebung der t_{2g}-Orbitale und Absenkung der e_g-Orbitale führt zur Verringerung der gesamten Aufspaltungsenergie ΔE zwischen den besetzten und den unbesetzten d-Orbitalen⁷⁰. Ist der Energieunterschied ΔE signifikant kleiner als die Spinpaarungsenergie (Δ << P), so werden sowohl die t_{2g}- als auch die energetisch höher liegenden e_g-Orbitale zunächst einfach besetzt, bevor es zur Spinpaarung in den t_{2g}-Orbitalen kommt. Es handelt sich dann um einen *high-spin* Komplex, welcher somit EPR-spektroskopisch aktiv ist. Im umgekehrten Fall (Δ >> P) werden zuerst die energetisch tiefer liegenden t_{2g}-Orbitale unter Spinpaarung vollständig besetzt, und der Komplex liegt im *low-spin* Zustand vor. In Abbildung 25 ist beispielhaft eine schematische Übersicht über die mögliche Elektronenkonfiguration des d⁶-Eisenions mit oktaedrischer Komplex-symmetrie dargestellt.

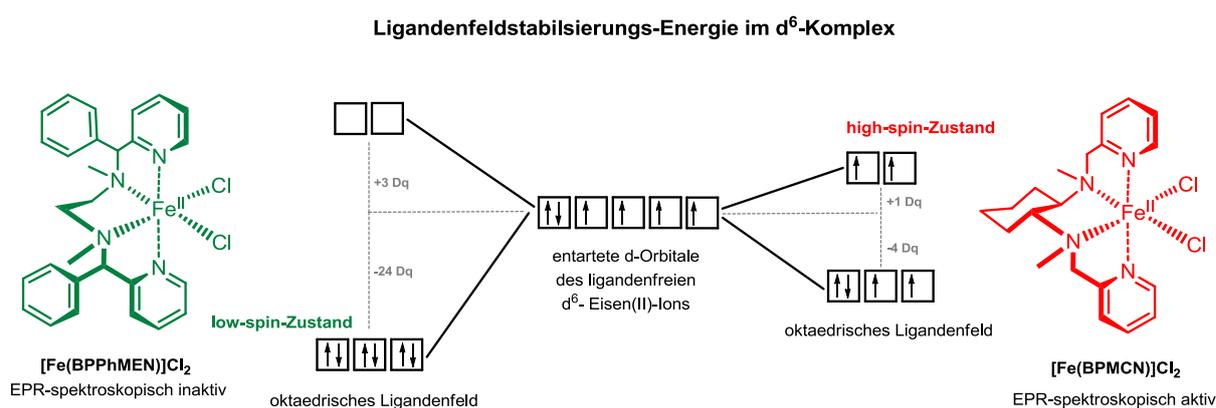
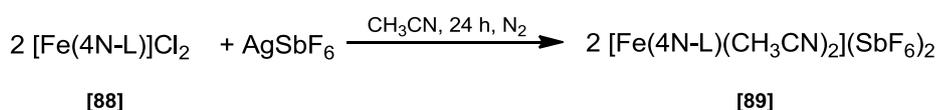


Abb. 25: Ligandenfeldstabilisierungs-Energien im d⁶-*low-spin*- und d⁶-*high-spin* Komplex

⁷⁰ A.Holleman, E.Wiberg, N.Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin; New York, 1995; S.Kettle, Physical Inorganic Chemistry, Spektrum, Oxford, 1996.

3.3.2 Strukturuntersuchung ausgewählter Eisenkomplex-Hexafluoroantimonate

Es konnten für die Röntgenstrukturanalyse brauchbare Kristalle der Eisenkomplexe mit nicht-kordinierenden Anionen des Typs $[\text{Fe}(4\text{N-L})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ **89** mittels Diffusionsmethode erhalten werden. In Kapitel 3.4.1 ist die Notwendigkeit für die Verwendung nicht-kordinierender Anionen für Oxidationskatalyse ausführlich beschrieben. In Tabelle 10 sind die kristallographischen Daten und visualisierten Strukturen ausgewählter prä-aktiver Katalysatoren für die Oxidationskatalyse angegeben.

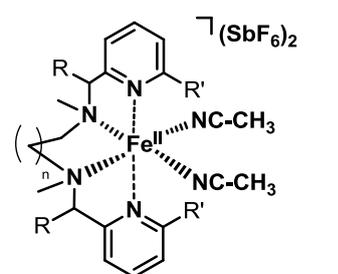


Schema 38: Anionenaustausch mittels AgSbF_6

Der Anionenaustausch erfolgte mittels des Silbersalzes des nicht-kordinierenden Hexafluoroantimonats (SbF_6) in Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre. Das gebildete Silberchlorid konnte hierbei ohne weitere Probleme entfernt werden. Die Hexafluoroantimonat-Eisen(II)-Komplexe konnten in sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 9).

Tab. 9 – Ausbeuten des Anionenaustauschs^a

$[\text{Fe}(\text{BPMEN})](\text{SbF}_6)_2$	[10-5]	99 %
$[\text{Fe}(\text{BPMMEN})](\text{SbF}_6)_2$	[11-5]	96 %
$[\text{Fe}(\text{BPMMPN})](\text{SbF}_6)_2$	[12-5]	98 %
$[\text{Fe}(\text{BPPPhMEN})](\text{SbF}_6)_2$	[13-5]	94 %
$[\text{Fe}(\text{BPPPhMPN})](\text{SbF}_6)_2$	[14-5]	96 %
$[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$	[16-5]	89 %
$[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$	[17-5]	91 %
$[\text{Fe}(\text{BPMCPN})](\text{SbF}_6)_2$	[18-5]	96 %
$[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$	[19-5]	93 %



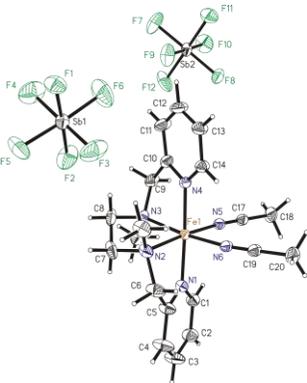
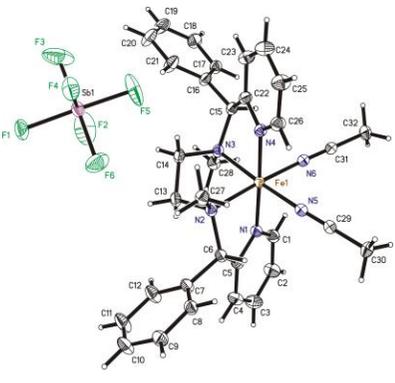
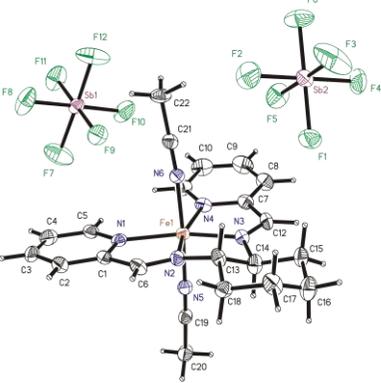
allgem. Komplexstruktur
($n = 1, 2$; $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}$; $R' = \text{H}, \text{CH}_3$)

a) der vollständige Anionenaustausch wurde massenspektrometrisch verfolgt

Durch die Verwendung der Silbersalze werden die ursprünglich direkt am Eisen gebundenen zwei Chloride stöchiometrisch mit den nicht-kordinierenden Hexafluoroantimonaten ausgetauscht. Durch die Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel koordiniert dieses schwach als Co-Ligand an der ursprünglichen Koordinationsstelle der Chloride. Die ursprüngliche *cis*- α Koordinationsgeometrie des Liganden bleibt durch den Anionenaustausch erhalten.

3. Ergebnisse

Tabelle 10: Strukturparameter der Eisenkomplex-Hexafluoroantimonate⁷¹

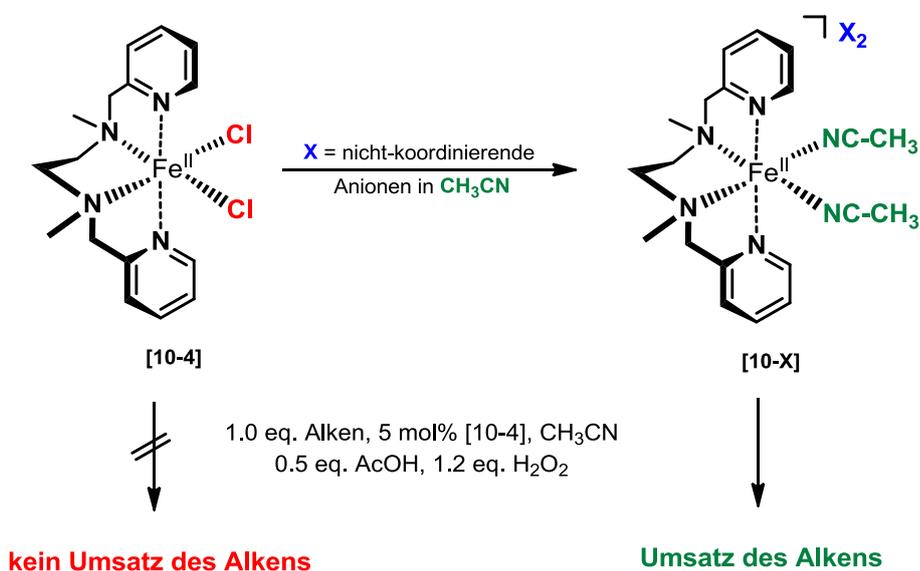
Chiffre des Komplex	[Fe(BPMEN)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂	[Fe(BPPHMen)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂	[Fe(BPBI)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂
Struktur			
Summenformel	C ₂₀ H ₂₈ N ₆ FeSb ₂ F ₁₂	C ₃₂ H ₃₆ N ₆ FeSb ₂ F ₁₂	C ₂₂ H ₂₆ F ₁₂ FeN ₆ Sb ₂
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Pbcn	Cc
Zellparameter	$a = 17.418(3)$ $b = 20.415(4)$ $c = 17.204(3)$ $\alpha = 90.00(0)^\circ$ $\beta = 91.91(3)^\circ$ $\gamma = 90.00(0)^\circ$	$a = 21.4235(2),$ $b = 10.9622(1),$ $c = 16.423(1),$ $\alpha = 90.000(0)^\circ$ $\beta = 90.000(0)^\circ$ $\gamma = 90.000(0)^\circ$	$a = 8.9737(2)$ $b = 23.5064(6)$ $c = 16.3294(4)$ $\alpha = 90.000(0)^\circ$ $\beta = 103.746(2)$ $\gamma = 90.000(0)^\circ$
Gütefaktoren	R1 = 0.067, wR2 = 0.092	R1 = 0.044, wR2 = 0.0762	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0517
Restelektronendichte	$\rho_{\text{el(max)}} = 2.39 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3},$ $\rho_{\text{el(min)}} = -1.51 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$	$\rho_{\text{el(max)}} = 1.28 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$ $\rho_{\text{el(min)}} = -1.19 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$	$\rho_{\text{el(max)}} = 0.642 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3},$ $\rho_{\text{el(min)}} = -0.625 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$
Diederwinkel N1-C1-C2-N2	57.6(1) ^o	56.7(2) ^o	41.7(2) ^o

⁷¹ SHELX-97: G. M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, 1997, 97-2.

3.4 Eisenkatalysierte Oxidationsreaktionen

3.4.1 Störfaktor - koordiniertes Chlorid

Die Grundlage für die eisenbasierte Epoxidierungskatalyse waren Untersuchungen von *Jacobsen et al.* mit Komplexen des Typs $[\text{Fe}(4\text{N-L})]\text{X}_2$, deren Anionen X nicht-koordinierende Eigenschaften haben (Bsp. für $\text{X} = \text{PF}_6^-$, ClO_4^- , BPh_4^- , SbF_6^- , BARf^-). Anfänglich wurde $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ **10-4** als Perchlorat und Hexafluoroantimonat auf seine katalytische Aktivität hin untersucht. Diese nicht-koordinierenden Anionen erwiesen sich als notwendig in der Katalyse und wurden auch in diesem *Screening* variiert. Kontrollexperimente zeigten, dass reines FeCl_2 allein oder als Komplex $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ **10-4** mit Wasserstoffperoxid keine Alkene epoxidiert (Schema 39).

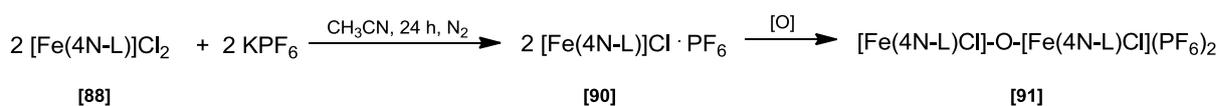


Schema 39: Umsatzvergleich zwischen $[\text{Fe}(4\text{N-L})]\text{Cl}_2$ und Präkatalysator

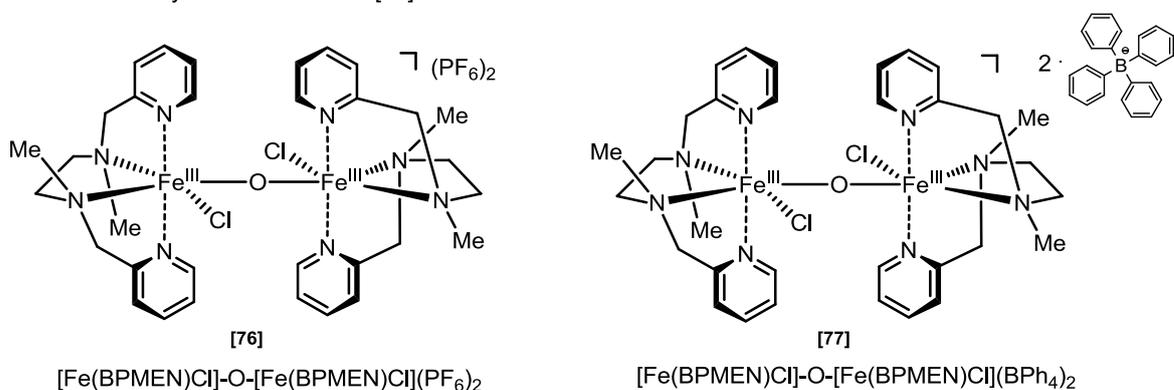
Die Austauschreaktionen mit nicht-koordinierenden Anionen lieferten Komplexe, die in Epoxidierungen katalytisch aktiv sind. Auf dieser Basis wurden verschiedene nicht-koordinierende Anionen als Silbersalze synthetisiert. Erste Experimente zum Austausch der zwei Chloride im System $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ **10-4** wurden mit Alkali-metall-Salzen der gewünschten Anionen (KPF_6 , NaBPh_4 , NaBARf) durchgeführt. Der Austausch mit Alkalimetall-Salzen führte allerdings nicht zur vollständigen Entfernung des Chlorids. In Schema 39 ist gezeigt, welches Intermediat sich bei der Verwendung von KPF_6 oder NaBPh_4 unter Sauerstoffeinwirkung bildet. Der nicht vollständige Chloridaustausch lieferte das Intermediat **90**, welches in Lösung unter Stickstoffatmosphäre und isoliert als Feststoff stabil ist. Unter Einwirkung von Sauerstoff

3. Ergebnisse

oxidierte das Eisen(II)-Intermediat **90** zu einen μ -oxo-verbrückten binuklearen Eisen(III)-Komplex **91**, in dem an jedem Eisenzentrum je ein Chlorid koordinativ gebunden bleibt. Es wurden Untersuchungen zu Anionenaustauschreaktionen auf Basis von Alkalimetall-Salzen mit $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ **10-4** und $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})]\text{Cl}_2$ **16-4** durchgeführt. In allen Fällen wurden die Intermediate analog des allgemeinen Motivs **90** massenspektrometrisch nachgewiesen. Nach anschließender Kristallisation unter Anwesenheit von Sauerstoff wurden die linear μ -oxo-verbrückten binuklearen Eisen(III)-Komplexe **76**, **77** und **84** röntgenkristallographisch charakterisiert.



μ -oxo-verbrückte Systeme nach Motiv [90]



Schema 40: Anionenaustauschreaktionen mit NaBPh_4 und KPF_6 unter Einfluss von Sauerstoff

In der Abbildung 26 sind die Kristallstrukturen der Intermediate des Typs **90** gezeigt, welche ausgewählt mit Alkalimetall-Salzen umgesetzt wurden.

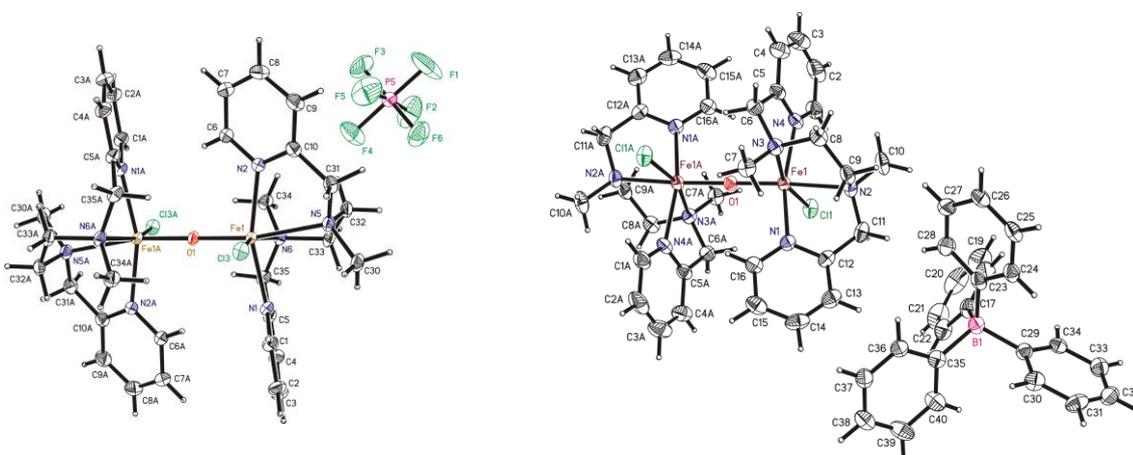


Abb. 26: Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ [76] (links) und $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}](\text{BPh}_4)$ [77] (rechts)

3. Ergebnisse

Nicht nur die Komplexe des BPMEN-Liganden **10-3**, sondern auch Eisenkomplexe mit BPMEAN-Liganden **16-3** oxidieren unter diesen Austauschbedingungen zu Komplexen des Typs **91**. In der Abbildung 27 ist die Kristallstruktur des linear μ -oxo-verbrückten BPMEAN-Systems gezeigt. Auffällig in dieser Struktur ist der sp-hybridisierte Sauerstoff, der die beiden Eisenkerne linear miteinander verknüpft. Dabei sind die vorhandenen Chloride Cl1 und Cl1A im Komplex *trans*-ständig zueinander angeordnet.

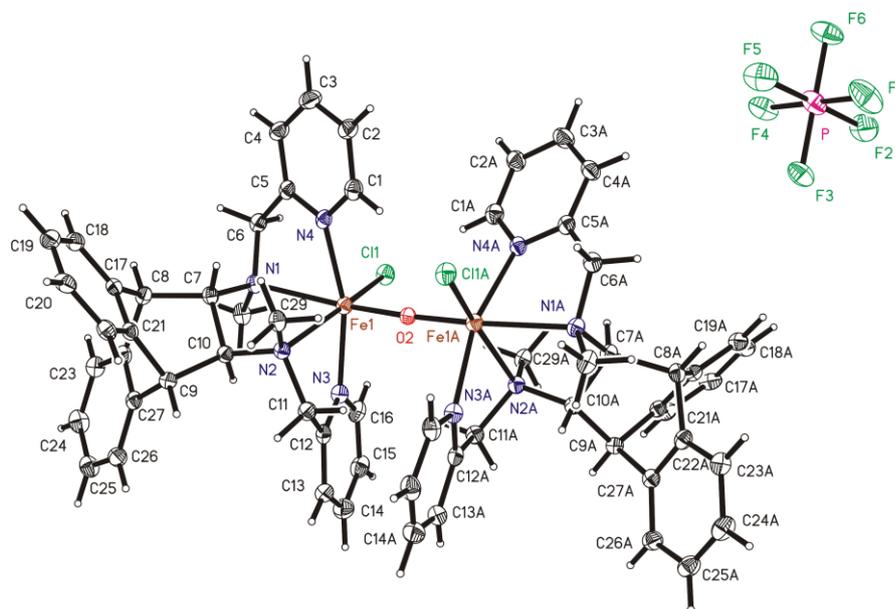


Abb. 27: Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ [84]

Diese linear verknüpften μ -oxo-Komplexe sind nicht katalytisch aktiv. In einem *Screening* zur Epoxidierung von Cyclohepten mittels binuklearer Komplexe **76**, **77** und **84** konnte kein Oxidationsprodukt erhalten werden (Tab. 12). Diese Ergebnisse sind maßgeblich für eine erfolgreiche eisenkatalysierte Oxidationsreaktion. Es ist offensichtlich grundlegend notwendig, dass die prä-aktiven Komplexe kein Chlorid mehr enthalten. Es muss gewährleistet sein, dass der Anionenaustausch vollständig erfolgt und die Lösung chloridfrei bleibt. Somit wurden anschließend nur Anionenaustausch-Reaktionen mit Silbersalzen nicht koordinierender Anionen, wie AgSbF_6 , AgPF_6 , AgBPh_4 und AgBARf , durchgeführt. Die Austauschzeiten mit den Silbersalzen mussten für jedes Eisensystem $[\text{Fe}(4\text{N-L})]\text{Cl}_2$ optimiert werden. Dabei wurde der Chlorid-Austauschprozess massenspektrometrisch verfolgt und das gebildete Silberchlorid quantifiziert. In Abbildung 28 sind die Massenspektren des Ionenaustauschs von $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})]\text{Cl}_2$ mit SbF_6^- gezeigt. Es sind keine binuklearen Systempeaks aufgrund des Ausschlusses von Sauerstoff während des Ionenaustauschs erkennbar. Wird der Anionenaustausch nicht unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, werden im Massenspektrum des erhaltenen Produkts immer die

3. Ergebnisse

binuklearen Systempeaks des Typs $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]\text{-OH-}[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]^+$ mit einer Masse von 1091.4 detektiert. Für die anderen Liganden konnte dieser Effekt ebenfalls beobachtet werden. Diese Anzeichen sprechen für eine mögliche Oxidation während des Austauschprozesses durch Luftsauerstoff. Diese gebildeten μ -oxo-verbrückten binuklearen Produkte beeinflussen die oxidative Katalyse. Deshalb ist es absolut notwendig, das verwendete Acetonitril frisch destilliert und mit Argon entgast zu verwenden. Die Katalysatoren mit nicht-koordinierenden Anionen müssen unter Inertgas-Technik hergestellt werden. Sie können aber nach Separation des Silberchlorids und Entfernung des Lösungsmittels ohne weitere Probleme als Feststoff an Luft gelagert werden.

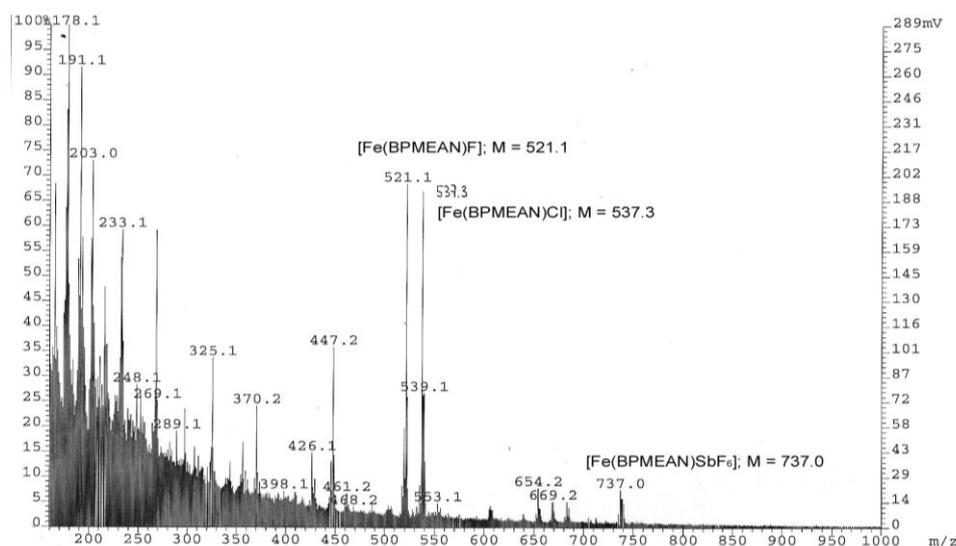


Abb. 28: Anionenaustausch von [16-4] mit 2.0 eq. AgSbF_6 nach 7 h unter Sauerstoffausschluss

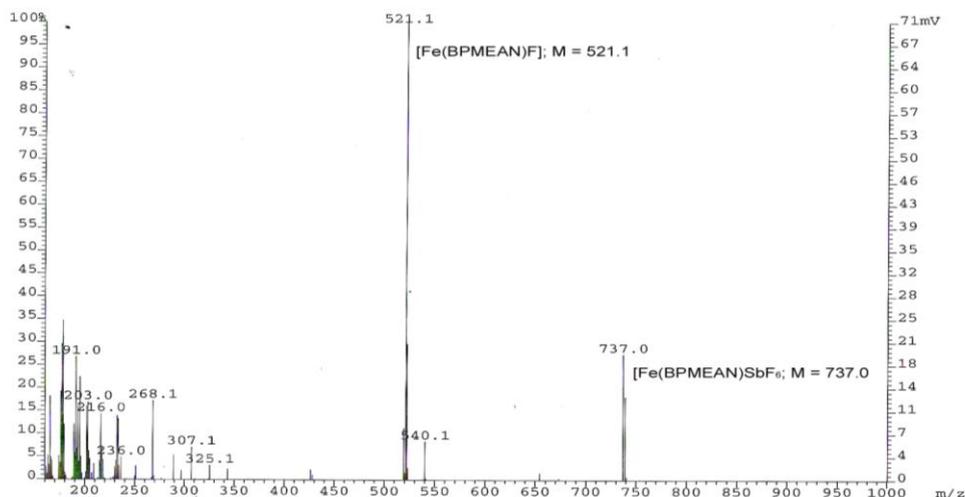


Abb. 29: Anionenaustausch von [16-4] mit 2.0 eq. AgSbF_6 nach 12 h unter Sauerstoffausschluss

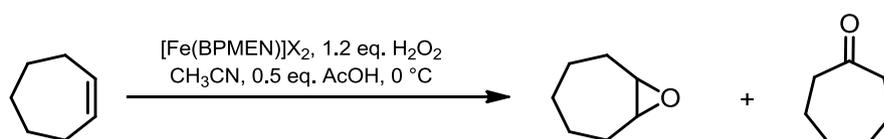
3. Ergebnisse

3.4.2 Eisenkatalysierte Epoxidierung

3.4.2.1 Untersuchungen zur Produktivität der Eisenkatalysatoren

Die ersten Schritte zu Aktivitätsuntersuchungen in der Oxidationskatalyse waren die Anwendungen vom Eisen-Ligand-System $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{X}_2$ mit verschiedenen nicht-kordinierenden Anionen X^- . Bei den im Zuge dieser Arbeit untersuchten nicht-kordinierenden Anionen handelt es sich um Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetraphenylborat und Tetrakis(3,5-(trifluormethyl)benzen)borat, welche als Silbersalze für den Anionenaustausch verwendet wurden. Als Testsubstrat wurde Cyclohepten unter den in Tabelle 11 gezeigten Bedingungen mit verschiedenen Komplexen epoxidiert.

Tab. 11: Aktivitätsuntersuchungen in Abhängigkeit der Anionen



Entry ^a	Katalysator	Kat.-Beladung (mol%)	Edukt (%)	Ausbeute (%) ^b [Epoxid] [Keton]
1	kein	0	100	0 0
2	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	5	100	0 0
3	$[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$	10-4	5	100 0 0
4	$[\text{Fe}(\text{BPMEN})](\text{SbF}_6)_2$	10-5	5	0 95 5
5	$[\text{Fe}(\text{BPMEN})](\text{PF}_6)_2$	10-6	5	19 77 4
6	$[\text{Fe}(\text{BPMEN})](\text{BPh}_4)_2$	10-7	5	100 0 0
7	$[\text{Fe}(\text{BPMEN})](\text{BARf})_2$	10-8	5	100 0 0
8	$[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]_{2-\text{O}}](\text{PF}_6)_2$	77	5	100 0 0
9	$[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]_{2-\text{O}}](\text{BPh}_4)_2$	76	5	100 0 0
10	$[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]_{2-\text{O}}](\text{BARf})_2$	78	5	100 0 0
11	$[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]_{2-\text{O}}](\text{PF}_6)_2$	84	5	100 0 0
12	$[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]_{2-\text{O}}](\text{BPh}_4)_2$	85	5	100 0 0

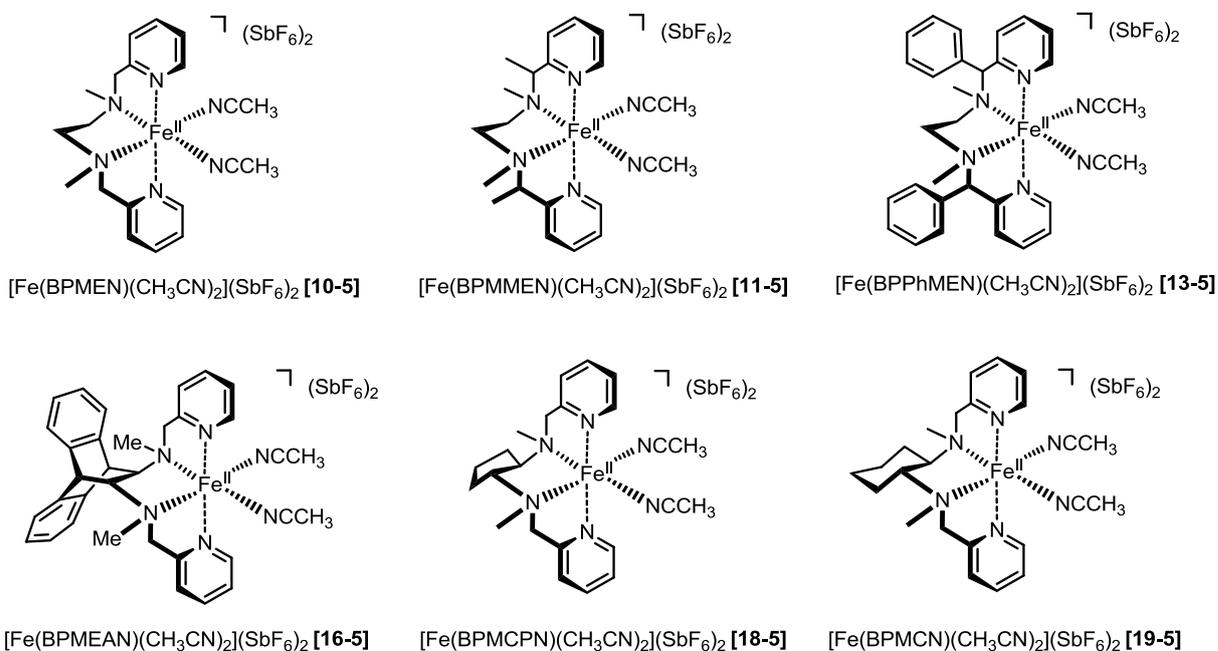
^a Reaktionsbedingungen: Eisenkomplex (5 mol-%), 1.0 mmol Cyclohepten, 0.5 eq. AcOH , 8.7 mL CH_3CN , dann 1.2 eq. H_2O_2 in CH_3CN innerhalb 45 Sekunden konstant zutropfen und 4.25 min rühren

^b GC Ausbeuten

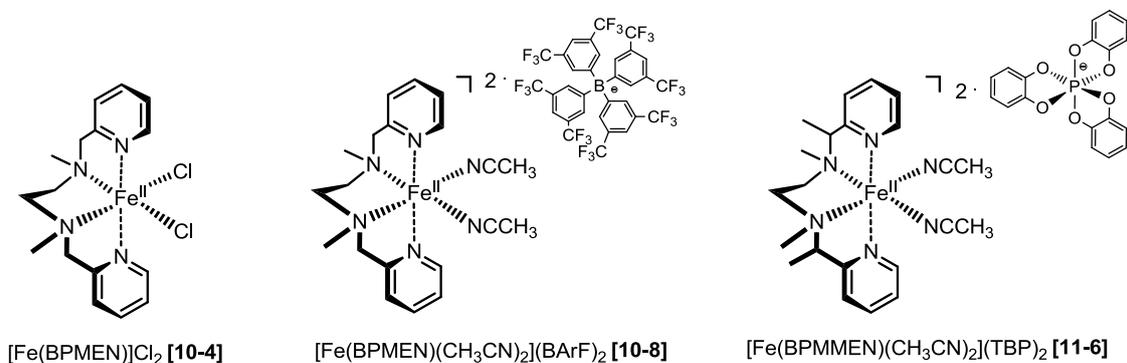
In diesem ersten *Screening* konnte gezeigt werden, dass das Eisen-Ligand-System nur mit den Anionen Hexafluoroantimonat und -phosphat katalytische Aktivität besitzt. Das Kontrollexperiment mit katalytischen Mengen Eisen(II)dichlorid, dem $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ **10-4** und ohne Eisenkatalysator lieferten keinen Umsatz von Cyclohepten zum entsprechenden Epoxid. Die in Kapitel 3.4.1 beschriebenen linear verbrückten μ -oxo-Eisenkomplexe **77** und **76** lieferten ebenfalls keinen Umsatz. Sie

3. Ergebnisse

sind aufgrund ihrer strukturellen Beschaffenheit katalytisch inaktiv (Übersicht II). Die postulierten Eisenkomplexe **10-7** und **10-8** zeigten in massenspektrometrischen Untersuchungen das Vorhandensein von $[\text{Fe}(4\text{N-L})]\text{Cl}^+$ -Ionen und die zugehörigen Massen der Anionen. Daraus lässt sich schließen, dass der Anionenaustausch mit den Silbersalzen AgBARf **101** und AgBPh_4 **102** nicht vollständig erfolgte. Die Komplexzusammensetzung lässt sich als $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{BARf}$ formulieren und führt unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid zum inaktiven $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}](\text{BARf})_2$ **92**. Das Kontrollexperiment, in dem $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ **10-4** mit zwei Äquivalenten NaBARf umgesetzt wurde, lieferte das identische Massenspektrum vom Komplex **10-8** und erwies sich in der Oxidationskatalyse ebenfalls als inaktiv. In Übersicht I/II sind die aktiven und inaktiven Eisenkomplexe angegeben.

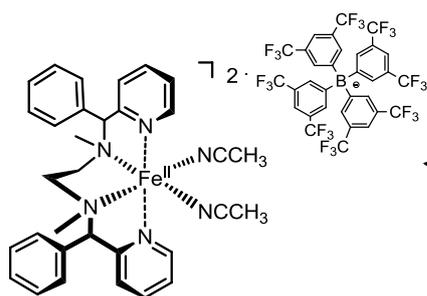


Übersicht I: Aktive Eisenkomplexe in der Epoxidierungskatalyse

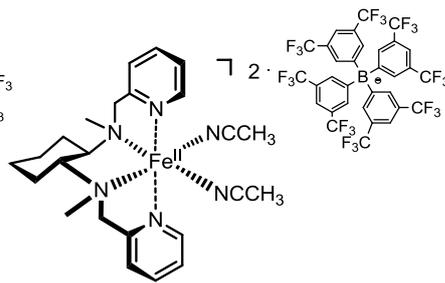


Übersicht II: Nicht-aktive Eisenkomplexe in der Epoxidierungskatalyse

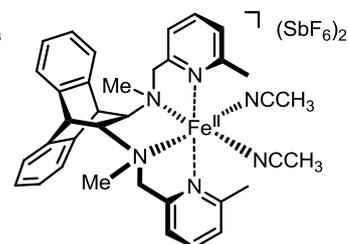
3. Ergebnisse



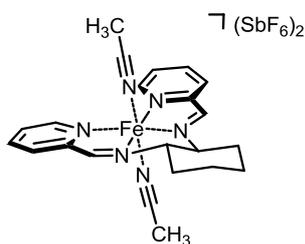
[Fe(BPPPhMEN)(CH₃CN)₂](BARF)₂ [13-8]



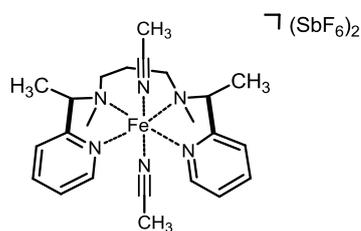
[Fe(BPMCN)(CH₃CN)₂](BARF)₂ [19-8]



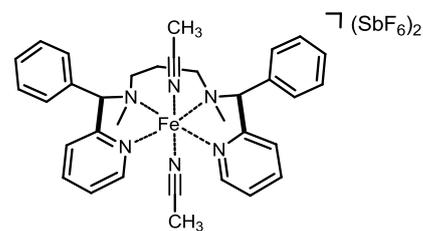
[Fe(BMPMEAN)(CH₃CN)₂](SbF₆)₂ [17-5]



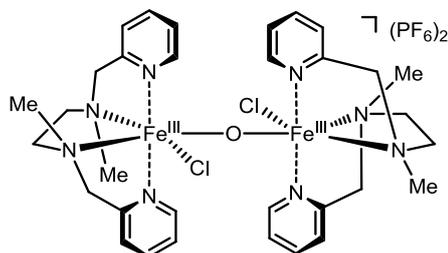
[Fe(BPCI)(CH₃CN)₂](SbF₆)₂ [93b]



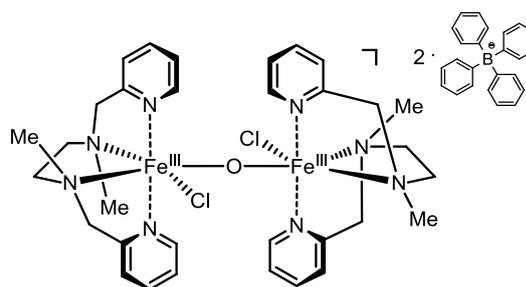
[Fe(BPMMPN)(CH₃CN)₂](SbF₆)₂ [12-5]



[Fe(BPPHPN)(CH₃CN)₂](SbF₆)₂ [14-5]



[Fe(BPMEN)Cl]-O-[Fe(BPMEN)Cl](PF₆)₂ [76]



[Fe(BPMEN)Cl]-O-[Fe(BPMEN)Cl](BPh₄)₂ [77]

Fortsetzung der Übersicht II: Nicht-aktive Eisenkomplexe in der Epoxidierungskatalyse

Die Eisensysteme [Fe(BPMEN)](SbF₆)₂ **10-5** und [Fe(BPMEN)](PF₆)₂ **10-6** wurden in einem weiteren *Screening* im Bezug auf ihre katalytische Produktivität untersucht (Tabelle 12). Die Produktivität eines Katalysators gibt die Menge an Produkt P (P = Epoxid) an, die mit einer bestimmten Menge an Katalysator (unter den gegebenen Reaktionsbedingungen^a) insgesamt erzeugt wurde. Die Umsatzzahl TON (engl. *turnover number*) ist wie folgt definiert:

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{Katalysator}}} \quad [\text{mol Produkt/mol Katalysator}]$$

3. Ergebnisse

Tab. 12: Katalytische Epoxidierung in Abhängigkeit der Eisenkomplexkonzentration

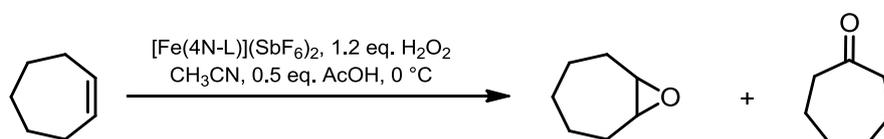
Entry ^a	Katalysator	Beladung (mol%)	Ausbeute (%) ^b			TON ^c	
			[Edukt]	[Epoxid]	[Keton]		
1	[Fe(BPMEN)](SbF ₆) ₂	10-5	5.0 ^[5min]	0	95	5	19.0
			1.0 ^[5min]	0	96	4	96.0
			0.5 ^[5min]	0	97	3	192.0
2	[Fe(BPMEN)](PF ₆) ₂	10-5	5.0 ^[5min]	19	77	4	15.4
			1.0 ^[5min]	25	73	2	73.0
			5.0 ^[120min]	0	95	5	

^a Reaktionsbedingungen: Eisenkomplex, 1.0 mmol Cyclohepten, 0.5 eq. AcOH, 8.7 mL CH₃CN, dann 1.2 eq. H₂O₂ in CH₃CN innerhalb 45 Sekunden konstant zutropfen bei 0°C und 4.25 min rühren

^b GC Ausbeuten; ^c turnover number bezogen auf das Epoxidprodukt

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass der Komplex [Fe(BPMEN)](SbF₆)₂ **10-5** bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% die beste Aktivität für die Epoxidierung von Cyclohepten aufweist. Es konnte gezeigt werden, dass die Eisenkomplexe mit Hexafluoroantimonat deutlich höhere Aktivität besitzen als die entsprechenden Hexafluorophosphat-Vertreter. Demzufolge wurden weitere *Screenings* zur Oxidationskatalyse mit Hexafluoroantimonat-Eisenkomplexen durchgeführt, indem die Liganden unterschiedlich modifiziert wurden.

Tab. 13: Eisenkatalysierte Epoxidierung mit unterschiedlichen Eisenkomplexen



Entry ^a	Katalysator	Beladung (mol%)		Edukt (%)	Ausbeute (%) ^b	
					[Epoxid]	[Keton]
1	[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	11-5	5	0	96	4
2	[Fe(BPMMPN)](SbF ₆) ₂	12-5	5	96	3	0
3	[Fe(BPPhMEN)](SbF ₆) ₂	13-5	5	0	95	5
4	[Fe(BPPhMPN)](SbF ₆) ₂	14-5	5	100	0	0
5	[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	16-5	5	0	94	6
6	[Fe(BMPMEAN)](SbF ₆) ₂	17-5	5	100	0	0
7	[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	18-5	5	0	97	3
8	[Fe(BPMCNI)](SbF ₆) ₂	19-5	5	0	95	5
9	[Fe(BPMCI)](SbF ₆) ₂	93	5	100	0	0

^a Reaktionsbedingungen: Eisenkomplex (5 mol-%), 1.0 mmol Cyclohepten, 0.5 eq. AcOH, 8.7 mL CH₃CN, dann 1.2 eq. H₂O₂ in CH₃CN innerhalb 45 Sekunden konstant zutropfen und 4.25 min, ^b GC Ausbeuten

Es wurden die Komplexe mit modifizierten Liganden auf ihre Aktivität hin untersucht. In einem ersten repräsentativen Screening konnte bestätigt werden, dass die Komplexe mit C₂-verbrückten tetradentaten Liganden das Cyclohepten vollständig

3. Ergebnisse

umsetzen (Übersicht I). Die Vertreter mit C₃-Verbrückung **12-5** und **14-5** zeigten keine bzw. nur geringe Aktivität. Ein weiterer inaktiver Katalysator ist der Komplex **93**, in dem das Eisen durch den C₂-verbrückten Liganden **19-1** über das Diimin koordiniert ist (Übersicht II). Eine mögliche Ursache konnte durch Strukturaufklärung bestätigt werden. In der Abbildung 30 sind die Kristallstrukturen und die vorliegende Koordinationsgeometrie der Komplexe ersichtlich.

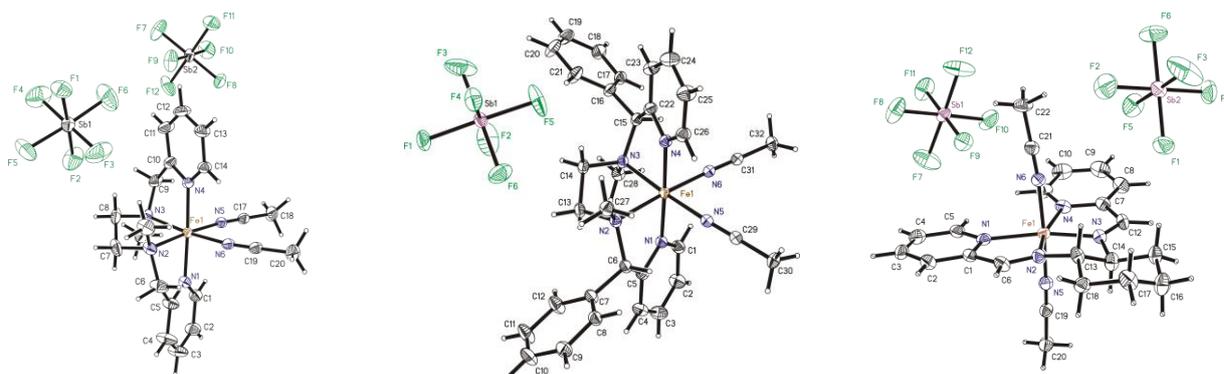
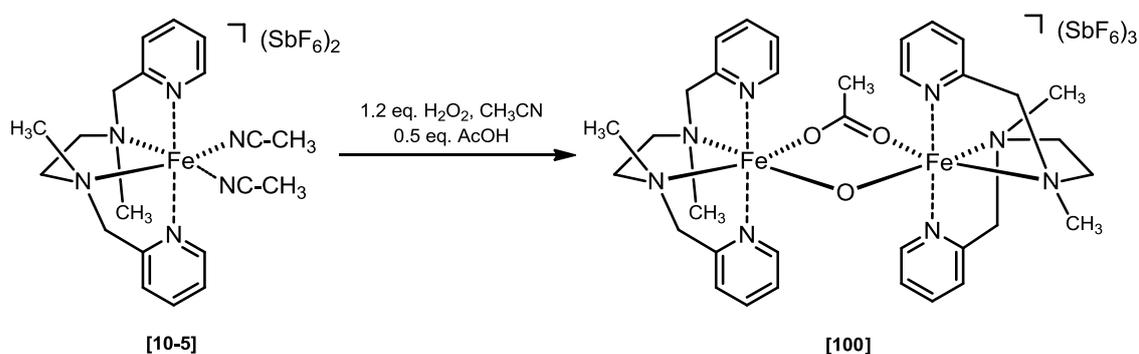


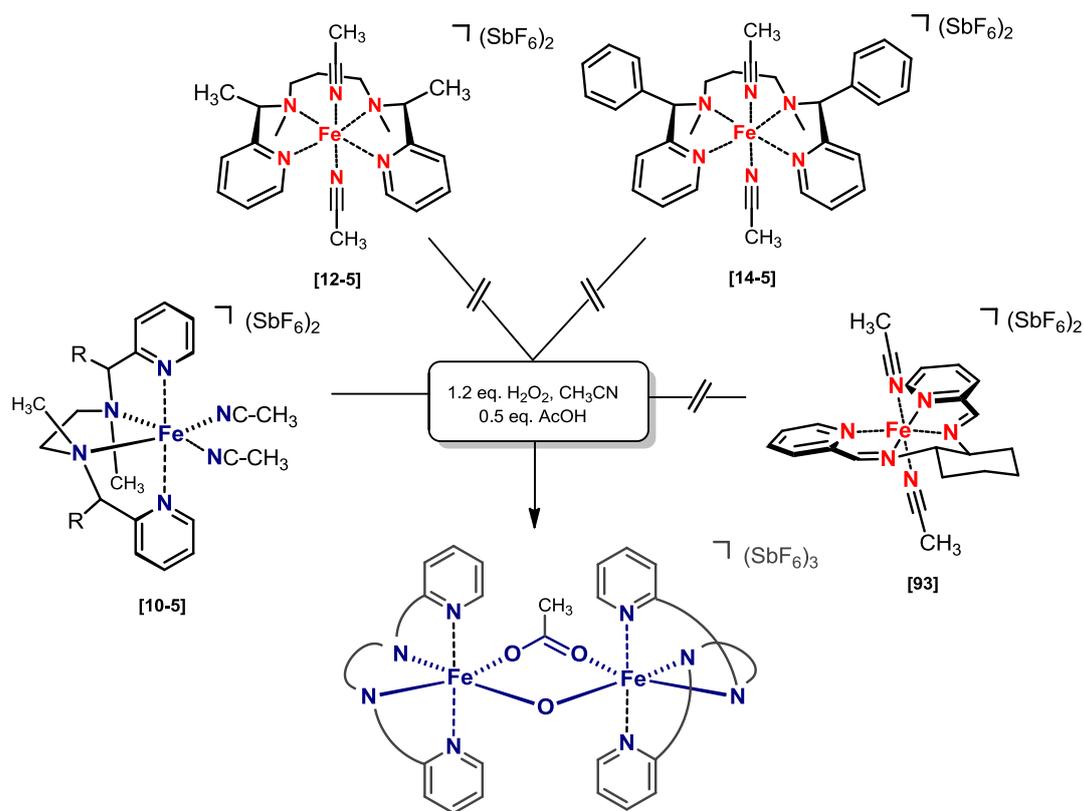
Abb. 30: Ausgewählte Kristallstrukturen der prä-aktiven Form
(v.l. [Fe(BPMEN)](SbF₆)₂ [10-5], [Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂ [13-5], [Fe(BPCI)](SbF₆)₂ [93])

Die Koordinationsgeometrie der Kristallstrukturen der prä-aktiven Komplexe **10-5** und **13-5** konnte aufgeklärt werden. Diese Art der Komplexe epoxidieren unter Verwendung von Wasserstoffperoxid Alkene. In der Struktur der reaktiven Komplexe ist erkennbar, dass die Lösungsmittel-Coliganden, das Acetonitril, das Eisen äquatorial koordinieren. Im Fall des inaktiven Komplexes **93** sind diese Coliganden diaxial angeordnet. Diese Anordnung der Acetonitril-Liganden verhindert die Bildung der eigentlichen aktiven Spezies **100** durch Wasserstoffperoxid und Essigsäure (Schema 42). *Jacobsen* und *White* konnten einen solchen binuklearen Eisenkomplex auf Basis von BPMEN **10-3** charakterisieren, welcher durch ein Sauerstoffatom μ -oxo- und durch die Sauerstoffatome des Acetats untereinander verbrückt ist (Schema 41).



Schema 41 – *Jacobsen* und *White's* postulierte aktive Spezies [100]

3. Ergebnisse



Schema 42: Ursache für Inaktivität verschiedener Eisenkomplexe in Katalyse

Für den Komplex des $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **16-5** konnte ebenfalls das postulierte „aktive“ Intermediat **103** kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden. Es konnte aber nicht im großen Maßstab isoliert und dessen *turn over* bestimmt werden.

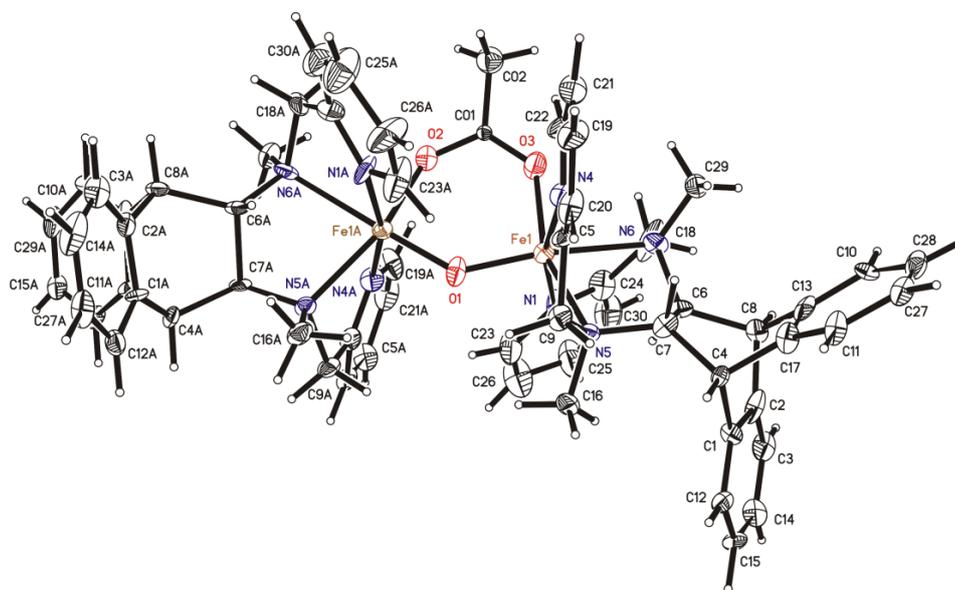
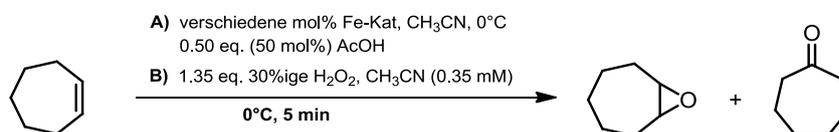


Abb. 31: Kristallstruktur des aktiven μ -oxo-Intermediats von $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ [16-5]

3. Ergebnisse

Die ermittelten aktiven Komplexe aus Tabelle 13 wurden in einem weiteren Screening auf ihre Beladung hin optimiert. Als Testsystem diente das Cyclohepten.

Tab. 14: Katalytische Epoxidierung in Abhängigkeit der Eisenkomplexkonzentration



Entry ^a	Katalysator	Beladung		Ausbeute (%) ^b			TON ^c
		(mol%)	(mol%)	[Edukt]	[Epoxid]	[Keton]	
1	[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	11-5	1.5	2	94	4	63.0
2	[Fe(BPPHMEN)](SbF ₆) ₂	13-5	3.5	0	96	4	27.4
3	[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	16-5	2.5	0	95	5	38.0
4	[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	18-5	1.0	0	97	3	97.0
5	[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	19-5	1.0	0	96	4	96.0

^a Reaktionsbedingungen: Eisenkomplex, 1.0 mmol Cyclohepten, 0.5 eq. AcOH, 8.7 mL CH₃CN, dann 1.2 eq. H₂O₂ in CH₃CN innerhalb 45 Sekunden konstant zutropfen bei 0°C und 4.25 min rühren

^b GC Ausbeuten nach 5 min; ^c turnover number bezogen auf das Epoxidprodukt

Die Aktivität eines Katalysators bringt die auf die Katalysatorkonzentration bezogene Reaktionsgeschwindigkeit zum Ausdruck. Ein Maß für die Aktivität ist die Umsatzfrequenz TOF (engl.: *turnover frequency*). In den folgenden Diagrammen ist in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration die Bildungsgeschwindigkeit des Epoxids dargestellt. Im Fall für das System [Fe(BPMMEN)](SbF₆)₂ **11-5** ist ersichtlich, dass bei einer Katalysatorkonzentration von 1.0 mol% innerhalb von 1 h ca. 90 % Epoxid gebildet wird. Die Katalysatorkonzentration reicht nicht aus um das Alken vollständig umzusetzen. Die Ursache hierfür liegt in der zeitabhängigen Zersetzung des Katalysators durch die gegebenen Reaktionsbedingungen. Für die Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% ist ersichtlich, dass sich die Ausbeute vergleichbar halbiert hat. Die optimale Katalysatorkonzentration für das System [Fe(BPMMEN)](SbF₆)₂ **11-5** ist in Tabelle 14 angegeben und beträgt 1.5 mol%.

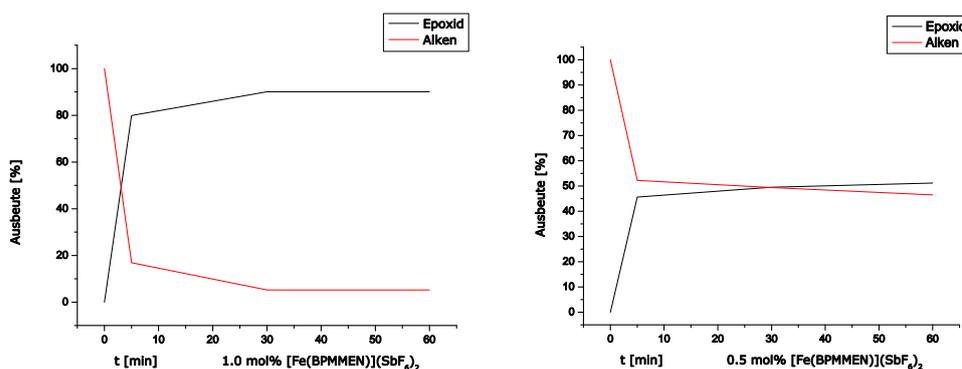


Diagramm 1: Vergleich von [Fe(BPMMEN)](SbF₆)₂ [**11-5**] bei 1.0 mol% und 0.5 mol%

3. Ergebnisse

In den folgenden Diagrammen sind ebenfalls die Bildungsgeschwindigkeiten der Epoxidierungen in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration angegeben. Es wurden die Komplexe **13-5** und **16-5** mit voluminösen Liganden untereinander verglichen. Es ist ersichtlich, dass der Komplex $[\text{Fe}(\text{BPPHMen})](\text{SbF}_6)_2$ **13-5** höhere katalytische Aktivität besitzt als der Komplex $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **16-5**. Es wurde in diesem Fall eine rapide Zersetzung des Komplexes **16-5** während der Katalyse festgestellt.

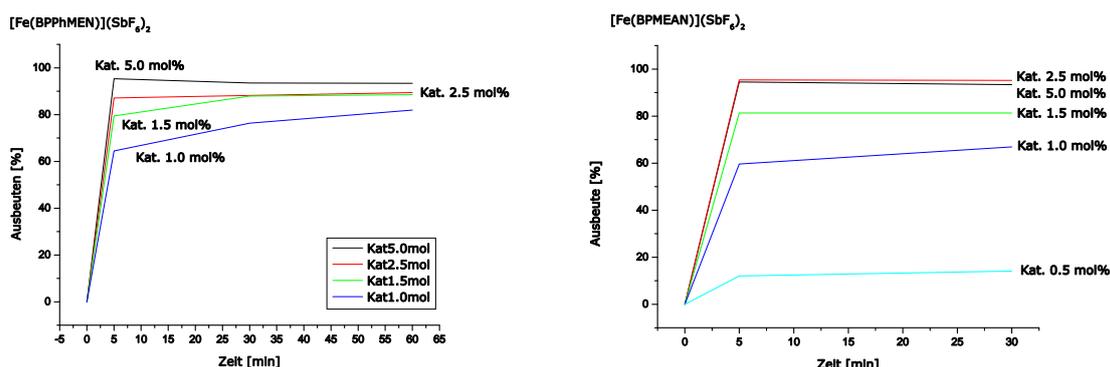


Diagramm 2: Vergleich von $[\text{Fe}(\text{BPPHMen})](\text{SbF}_6)_2$ und $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$

In Abbildung 32 ist die Tendenz der Aktivität verschiedener Eisenkatalysatoren zur Epoxidierung von Cyclohepten skaliert. Daraus ist ersichtlich, dass der Katalysator $[\text{Fe}(\text{BPMEN})](\text{SbF}_6)_2$ **10-5**, gewissermaßen das nicht modifizierte Grundmodell dieser Arbeit die höchste Produktivität bei gleichbleibenden Bedingungen hatte. Durch Einführung eines cyclischen Rückgrats, wie bei den Eisensystemen **18-5** und **19-5**, halbierte sich die Produktivität. Die Einführung des Anthracen-Rückgrats im Eisensystem **16-5** erhöhte zwar außerordentlich die Löslichkeit dieses Komplexes in weniger polaren Lösungsmitteln, verringerte aber die Produktivität drastisch. Modifikation mit sterisch anspruchsvollem Substitutionsmuster im mittleren Ligandenarm, wie im Fall **13-5**, wirkten sich nachteilig auf die Produktivität in der Katalyse aus (Abb. 32).

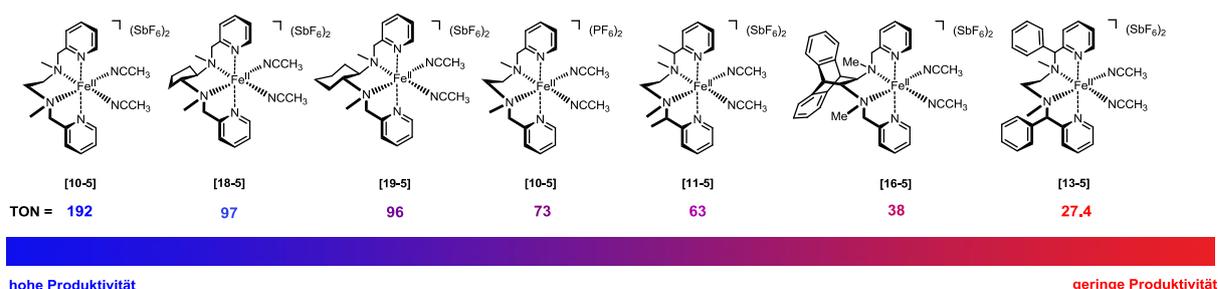


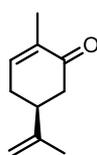
Abb. 32: Skalierung der Aktivität verschieden modifizierter Eisenkatalysatoren

3. Ergebnisse

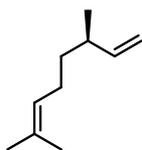
3.4.2.2 Eisenkatalysierte Epoxidierung verschiedener Terpene

Die erfolgreiche Epoxidierung des Cycloheptens (Tab. 14) lieferte den Ausgangspunkt für die Umsetzung verschiedener Alkene. Dabei wurde eine kleine Anzahl von Terpenen mit unterschiedlichem Substitutionsgrad verwendet (Abb. 33).

di-/tri- und mono-/trisubstituiertes Alkene

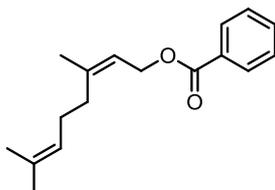


(S)-Carvon

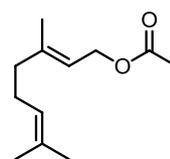


(S)-Citronellen

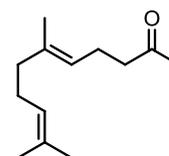
tri-/trisubstituiertes Alkene



Nerylbenzoat



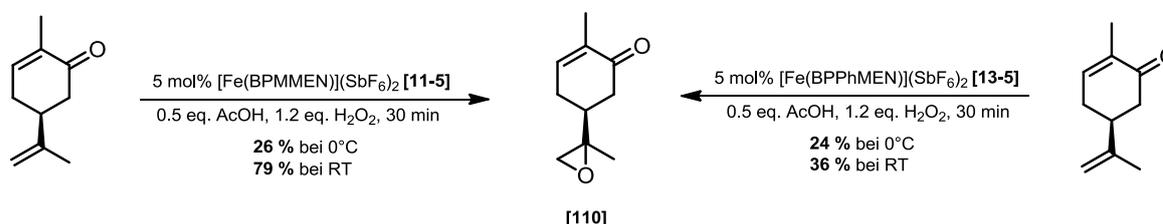
Geranylacetat



Geranylaceton

Abb. 33: Verschiedene Terpene mit di-/tri-, mono-/tri- und tri-/trisubstituierte Doppelbindungen

In einem ersten *Screening* wurde das di-/trisubstituierte (*S*)-Carvon mit einer Reihe von Eisenkatalysatoren in Gegenwart von 1.2 Äquivalenten essigsäurem Wasserstoffperoxid umgesetzt. Zu den ausgewählten Katalysatoren⁷² gehören die Hexafluoroantimonate des [Fe(BPM MEN)] **11-5** und [Fe(BPPh MEN)] **13-5**, welche zuerst für die Epoxidierung von (*S*)-Carvon verwendet wurden.



Schema 43: Epoxidierung von (*S*)-Carvon mit Katalysator [11-5] und [13-5] (isolierte Ausbeuten)

Es hat sich bei der Epoxidierung von Terpenen wie (*S*)-Carvon herausgestellt, dass eine Erhöhung der Temperatur während der Katalyse generell die Produktivität der Katalysatoren entscheidend steigert (siehe Abb. 34).



Chromatogramm 1 – Umsatz nach 30 min bei 0 °C mit Kat. [Fe(BPM MEN)](SbF₆)₂ [11-5] Chromatogramm 2 – Umsatz nach 30 min bei RT mit Kat. [Fe(BPM MEN)](SbF₆)₂ [11-5]

Abb. 34: Chromatogramme zur Bildung von 110 mit [Fe(BPM MEN)](SbF₆)₂ [11-5] und bei unterschiedlichen Temperaturen

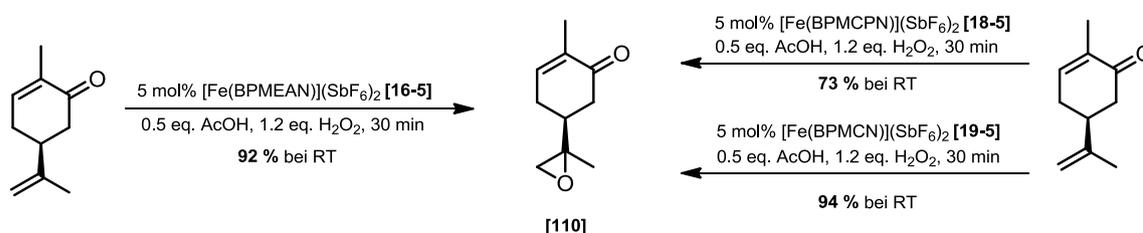
(Legende: rot= (*S*)-Carvon; blau = Epoxid [110]; grün = Nebenprodukte)

⁷² die ermittelten inaktiven Eisenkatalysatoren aus Übersicht II wurden in diesem *Screening* nicht mehr verwendet

3. Ergebnisse

Es konnte festgestellt werden, dass die Modifikationen im mittleren Bereich des Liganden mit $R' = \text{CH}_3, \text{Ph}$ (siehe Abb. 15) sich nachteilig auf die Aktivität des Katalysators auswirken. Im Fall des Katalysators **11-5** konnten nur 26 % und für **13-5** nur 24 % des Epoxids **110** isoliert werden. Die Wiederholung der Reaktion bei Raumtemperatur bei gleichbleibender Katalysatorbeladung lieferte unter Verwendung von **11-5** das Epoxid **110** in 79 %iger und bei **13-5** in 35 %iger Ausbeute. Somit lässt sich sagen, dass die phenylsubstituierte Modifikation im mittleren Bereich des Liganden **13-5** sich negativ auf die Produktivität des Katalysators auswirkt. Nur durch Verringerung des sterischen Anspruchs im mittleren Bereich (R') des Liganden konnte eine Erhöhung der Ausbeute realisiert werden.

Des Weiteren wurden die Komplexe $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **16-5**, $[\text{Fe}(\text{BPMCPN})](\text{SbF}_6)_2$ **18-5** und $[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$ **19-5** zur Epoxidierung von (*S*)-Carvon verwendet. Im Katalysator **16-5** ist der mittlere Bereich des Liganden nicht substituiert ($R' = \text{H}$) und das C_2 -verbrückte Rückgrat fern des aktiven Zentrums der katalytisch aktiven Spezies. Im Vergleich zu Katalysator **11-5** und **13-5** wurde ein nahezu vollständiger Umsatz des (*S*)-Carvons nach 5 min bei Raumtemperatur beobachtet (Abb. 35, Chromatogramm 4). Es konnte unter Verwendung des Katalysators **16-5** das Epoxid **110** in 92 %iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 44: Epoxidierung von (*S*)-Carvon mit [16-5], [18-5] und [19-5] (isolierte Ausbeuten)

Somit konnte bestätigt werden, dass die Verringerung des sterischen Anspruchs R' im mittleren Bereich des Liganden (siehe Abb. 15) zugunsten der Produktivität notwendig ist. Die Katalysatoren **16-5**, **18-5** und **19-5** sind Eisensysteme ohne sterische Substitution im mittleren Bereich des Liganden. Sie liefern deutlich höhere Ausbeuten unter gleichbleibenden Bedingungen als die Komplexe **11-5** und **13-5**. Es konnten 94 % Epoxids **110** bei Verwendung von 5 mol% $[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$ **19-5** bei 0 °C nach 5 min Reaktionszeit isoliert werden.

3. Ergebnisse

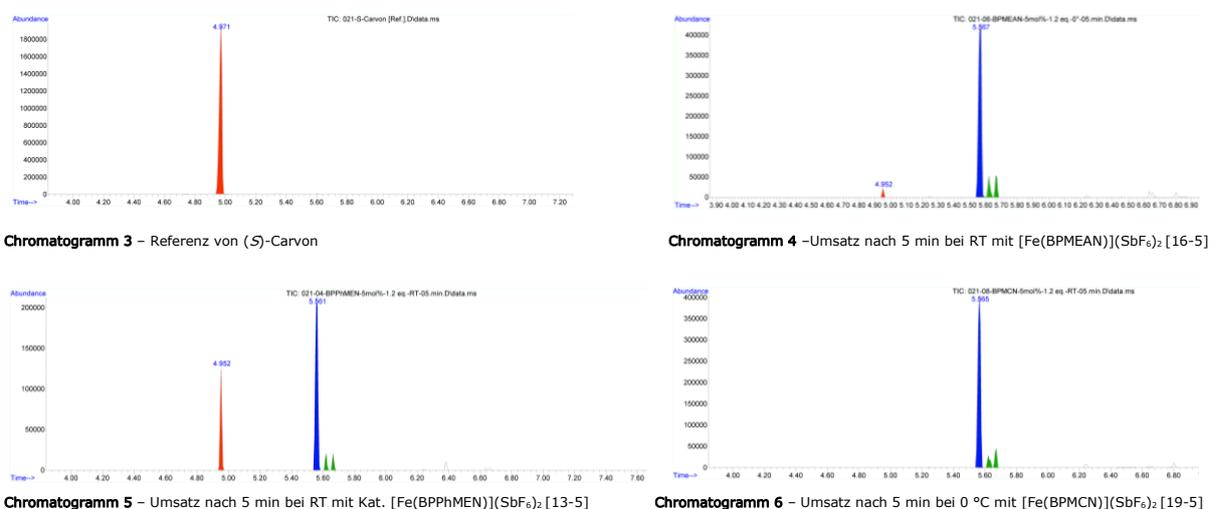


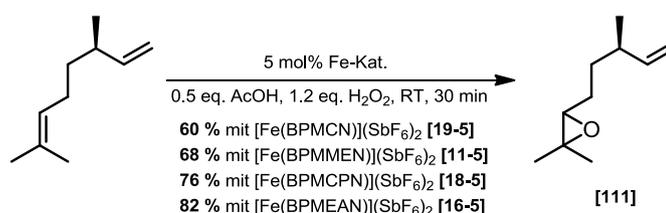
Abb. 35: Chromatogramme zur Bildung von 110 mit unterschiedlichen Katalysatoren

(Legende: rot= (*S*)-Carvon; blau = Epoxid [110]; grün = Nebenprodukte)

Die beobachtete Chemoselektivität bei der Epoxidierung von (*S*)-Carvon ist eine Folge der elektronischen Verhältnisse der beiden Doppelbindungen, das elektronenarme *Michael*-System wird nicht oxidiert. Nachdem die optimale Reaktionstemperatur zur eisenkatalysierten Epoxidierung von Terpenen ermittelt wurde, konnten die Katalysatoren mit hoher Aktivität in einem weiteren *Screening* angewendet werden. Der Katalysator [Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂ **13-5** mit den Phenylsubstituenten (R' = Ph) im Liganden wurde in der weiteren Oxidationskatalyse aufgrund schlechter Produktivität nicht weiter verwendet.

Epoxidierung von (*S*)-Citronellen

Die Epoxidierung von (*S*)-Citronellen (Tab. 15, Eintrag 2) mittels Eisenkatalysatoren **11-5**, **16-5**, **18-5**, **19-5** und Wasserstoffperoxid lieferte in jedem Fall selektiv das höher substituierte Epoxid.

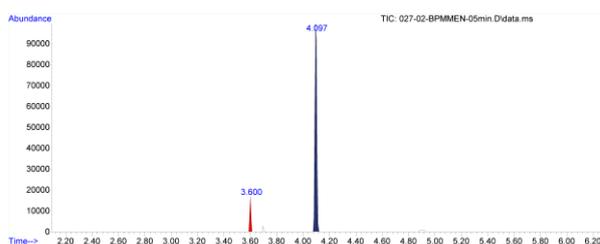


Schema 45: Epoxidierung von Citronellen mit [11-5], [16-5], [18-5], [19-5] (isolierte Ausbeuten)

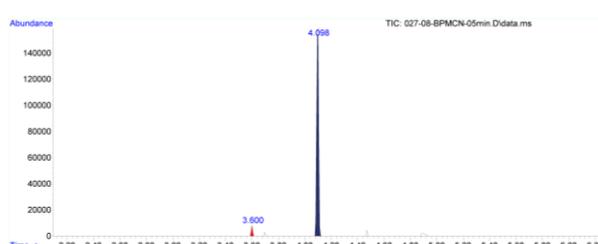
Ein Umsatz-*Screening* mittels GC-MS zeigte, dass nach 5 min kein weiteres (*S*)-Citronellen verbraucht wird. In Abbildung 36 sind die Umsätze von (*S*)-Citronellen

3. Ergebnisse

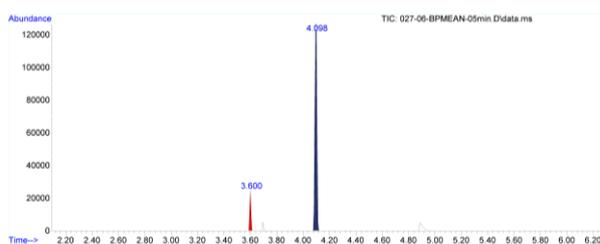
nach 5 min bei RT unter Verwendung verschiedener Eisenkatalysatoren angegeben. Der Katalysator **16-5** lieferte mit 82 % die höchste Ausbeute an isoliertem Epoxid **111** (Schema 45). Die Chemoselektivität der Epoxidierung begründet sich auch bei diesem Terpen durch die elektronischen Eigenschaften der beiden Doppelbindungen. Es wird wieder selektiv die elektronenreichere trisubstituierte Doppelbindung epoxidiert. Die monosubstituierte Doppelbindung bleibt bei Verwendung von nur 1.2 Äquivalenten Wasserstoffperoxid erhalten.



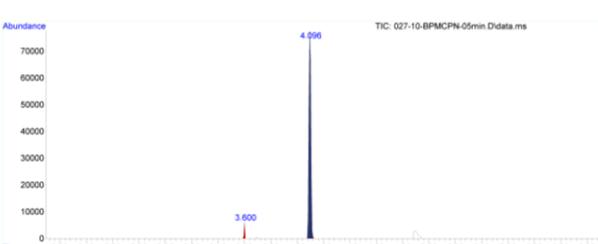
Chromatogramm 7– Umsatz nach 5 min bei RT mit Kat. [Fe(BPMMEN)](SbF₆)₂ [11-5],



Chromatogramm 8 –Umsatz nach 5 min bei RT mit [Fe(BPMCNI)](SbF₆)₂ [19-5]



Chromatogramm 9– Umsatz nach 5 min bei RT mit Kat. [Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂ [16-5],

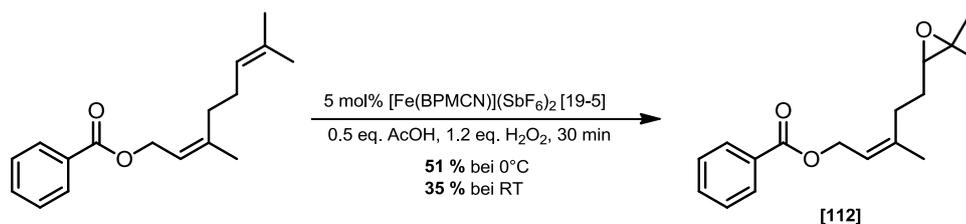


Chromatogramm 10 –Umsatz nach 5 min bei RT mit [Fe(BPMCNI)](SbF₆)₂ [18-5]

Abb. 36: Eisenkatalysierte Umsetzung von (*S*)-Citronellen nach 5 min (rot = Citronellen, blau = Epoxid [111])

Epoxidierung von *O*-Nerylbenzoat

Die eisenkatalysierte Epoxidierung von *O*-Nerylbenzoat lieferte das terminale, trisubstituierte Epoxid **112** mit schlechteren Selektivitäten bei Raumtemperatur aufgrund der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten.



Schema 46: Epoxidierung von *O*-Nerylbenzoat (isolierte Ausbeuten)

3. Ergebnisse

Durch Verringerung der Reaktionstemperatur auf 0 °C konnte die Ausbeute zu Gunsten des gewünschten Epoxids **112** erhöht werden. In Tabelle 15 sind die isolierten Ausbeuten für die Katalysatoren **11-5**, **16-5**, **18-5** und **19-5** angegeben. Der Katalysator $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **16-5** lieferte mit 14 % Epoxid die schlechteste Ausbeute aller getesteten Eisenkomplexe. In Schema 46 sind die Ausbeuten des Epoxids **112** unter Verwendung des für *O*-Nerylbenzoat geeigneten Eisenkomplexes $[\text{Fe}(\text{BPMCN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ **19-5** bei 0 °C und Raumtemperatur angegeben.

Die Epoxidierung von *O*-Nerylbenzoat ist nach 30 min abgeschlossen, da kein weiterer Umsatz des Startmaterials beobachtet wurde. In Abbildung 34 ist im Chromatogramm 11 zu erkennen, dass nach 5 min bei 0 °C das Ausgangsmaterial im 1:1 Verhältnis mit dem gewünschten Epoxid **112** vorliegt. In Chromatogramm 12 ist ersichtlich, dass die Aktivität des Katalysators $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ bei Raumtemperatur geringer ist im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$ **19-5** bei 0 °C.

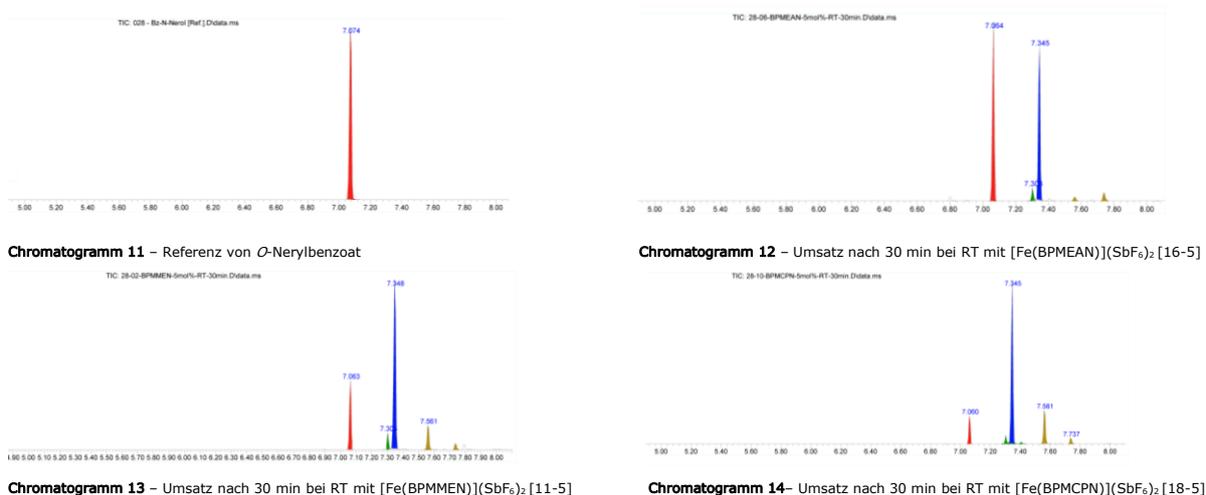
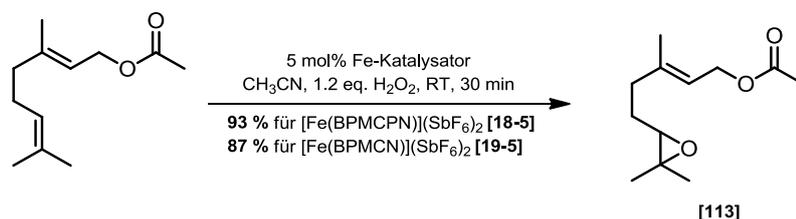


Abb. 37: Eisenkatalysierte Umsetzung von *O*-Nerylbenzoat nach 30 min

(rot = *O*-Nerylbenzoat, blau = Epoxid [**112**])

Während des gesamten Katalyse-Tests mit verschiedenen Terpenen hat sich herausgestellt, dass die Eisenkomplexe mit cyclischem Rückgrat die beste katalytische Aktivität besitzen und in Abhängigkeit vom Substrat akzeptable Produktivität liefern. Infolge dieser Erkenntnis wurden die Katalysatoren $[\text{Fe}(\text{BPMCPN})](\text{SbF}_6)_2$ **18-5** und $[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$ **19-5** zur Epoxidierung von Geranylacetat und Geranylaceton verwendet.

Epoxidierung von Geranylacetat

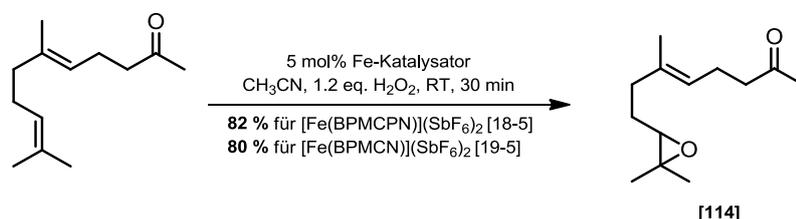


Schema 47: Epoxidierung von Geranylacetat (isolierte Ausbeuten)

Es wurde bei Raumtemperatur epoxidiert, da die Katalysatoren im Bezug auf Geranylacetat bei 0 °C eine schlechtere Aktivität besitzen. Der Eisenkatalysator mit dem fünfgliedrigen Rückgrat, das [Fe(BPMCPN)](SbF₆)₂ **18-5**, lieferte bei Raumtemperatur das Epoxid **113** mit einer Ausbeute von 93 %. Der sechsgliedrigen Vertreter, [Fe(BPMCN)](SbF₆)₂ **19-5**, war bereits etwas weniger effizient und lieferte nur 87 % Ausbeute. Die Tendenz zur höheren Produktivität bei Verwendung des Cyclopentandiamin basierten Liganden lässt sich ebenfalls an der Epoxidierung eines ähnlichen Substrates, wie dem Geranylaceton, erkennen.

Epoxidierung von Geranylaceton

Die Umsetzung von Geranylaceton mit Katalysator **18-5** und **19-5** bei gleichbleibenden Bedingungen lieferte gute Ausbeuten. Auch in diesem *Screening* erwies sich Katalysator **18-5** als der bessere.



Schema 48: Epoxidierung von Geranylaceton (isolierte Ausbeuten)

Die Tendenz zur besseren Produktivität von Katalysator [Fe(BPMCPN)](SbF₆)₂ **18-5** im Vergleich zu [Fe(BPMCN)](SbF₆)₂ **19-5** ist ebenso abhängig von den eingesetzten Substraten und deren struktureller Beschaffenheit. Im Fall von Geranylaceton und Geranylacetat lieferte der Komplex **18-5** zwar die beste Ausbeute an Epoxid innerhalb von 30 min Reaktionszeit. Es konnte aber in einem weiteren *Screening* zur

3. Ergebnisse

Epoxidierung verschiedener ungesättigter Fettsäuren und Kohlenhydrate gezeigt werden, dass sich diese Tendenz nicht weiter fortsetzt.

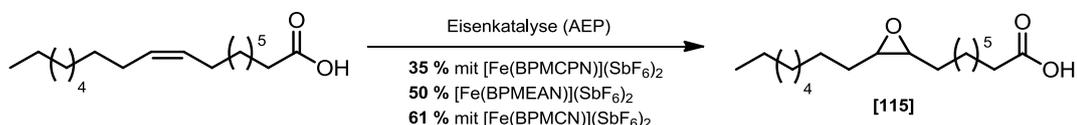
Die eisenkatalysierte Epoxidierung von (*R*)-Limonen und Squalen lieferte keine Epoxide mit eindeutiger Selektivität. In dieser Arbeit wird daher nicht näher auf die Oxidation dieser Terpene eingegangen.

3.4.2.3 Eisenkatalysierte Epoxidierung verschiedener Fettsäuren

Epoxidierung von Ölsäure

Ein Vertreter für ungesättigte Fettsäuren ist die Ölsäure, welche nach dem allgemeinem Epoxidierungsprotokoll bei Raumtemperatur mit $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **16-5**, $[\text{Fe}(\text{BPMCPN})](\text{SbF}_6)_2$ **18-5** und $[\text{Fe}(\text{BPMCNCN})](\text{SbF}_6)_2$ **19-5** in Gegenwart von 1.2 Äquivalenten Wasserstoffperoxid und Essigsäure umgesetzt wurde. Hierbei erreichte der Katalysator **19-5** mit 61 % die beste Ausbeute an Epoxid **115**.

Im Gegensatz zu den Terpen-Epoxiden zeigte der Katalysator $[\text{Fe}(\text{BPMCPN})](\text{SbF}_6)_2$ **18-5** geringere Reaktivität bei der Epoxidierung der Ölsäure. Es konnte durch den Eisenkomplex **18-5** nur 35 % des Epoxids **115** erhalten werden. Der Katalysator $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **16-5** lieferte ebenfalls eine akzeptable Ausbeute an Epoxid **115**. Doch leider zersetzt sich der Komplex **16-5** unter den vorliegenden Bedingungen bei Raumtemperatur und führt zu keiner weiteren Umsetzung des Startmaterials nach 30 min.

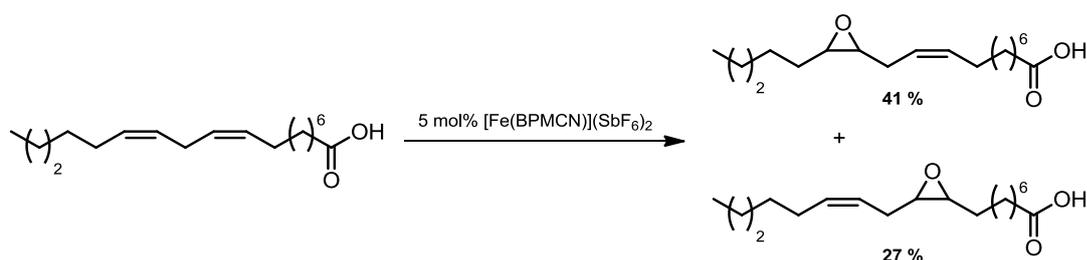


Schema 49: Epoxidierung von Ölsäure (isolierte Ausbeuten)

3. Ergebnisse

Epoxidierung von Linolsäure

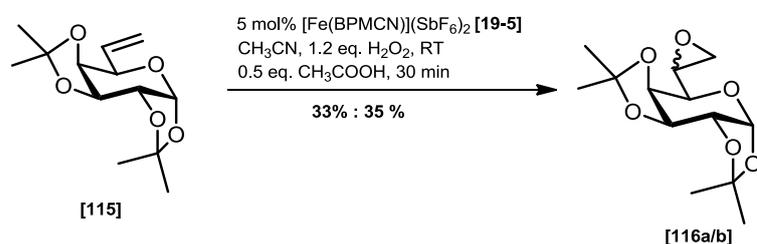
Im Rahmen der Untersuchungen zur substratabhängigen Produktivität der Eisenkatalysatoren wurde der Katalysator $[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$ **19-5** zur Epoxidierung von Linolsäure (Schema 50) verwendet. Das Epoxidierungsprotokoll wurde beibehalten und es konnten zwei Produkte isoliert werden. Massenspektrometrische Untersuchungen konnten bestätigen, dass es sich bei den beiden Epoxiden um das jeweilige Monooxidationsprodukt handelt. Der Katalysator $[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$ **19-5** zeigte auch in diesem Experiment hohe Produktivität.



Schema 50: Epoxidierung von Linolsäure (isolierte Ausbeuten)

3.4.2.4 Eisenkatalysierte Epoxidierung ungesättigter Kohlenhydrate

In einem letzten *Screening* wurden ausgewählte ungesättigte Kohlenhydrate mittels Eisenkatalyse umgesetzt. Als erstes Substrat wurde 6,7-Dideoxy-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -*D*-galacto-hept-6-enpyranose **116** mit 5 mol% $[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$ bei Raumtemperatur epoxidiert (Schema 51).



Schema 51: Epoxidierung von **115** (isolierte Ausbeuten)

Die Umsetzung der *exo*-olefinischen Galaktose **115** erfolgte quantitativ. In Abbildung 38 ist die Bildung der zwei stereoisomeren Epoxide bei Raumtemperatur gezeigt. Nach 30 min Reaktionszeit konnte kein Startmaterial mehr detektiert werden. Durch säulenchromatographische Reinigung konnten die zwei Diastereomere **116a** und **116b** im Verhältnis 1:0.95 erhalten werden.

3. Ergebnisse

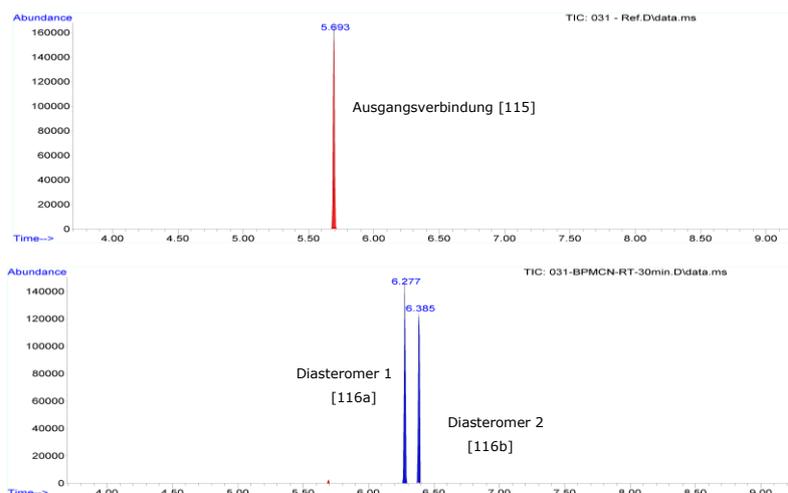
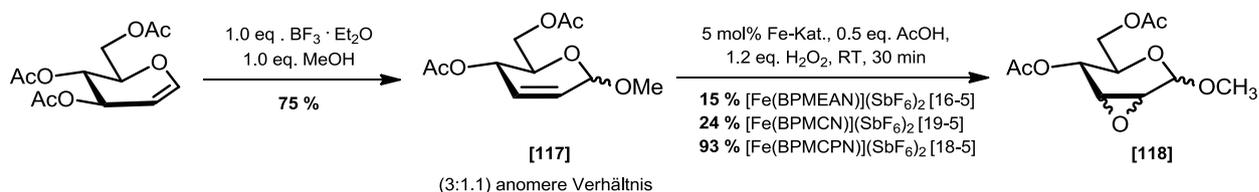


Abb. 38: Eisenkatalysierte Umsetzung von 115 mittels Katalysator 19-5 nach 30 min bei RT

Aufgrund der viel versprechenden Ergebnisse wurde das durch *Ferrier*-Umlagerung erhaltene zweite Kohlenhydrat, das Methyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythrohex-2-eno-pyranosid **117** (Schema 52), mit 5 mol% Eisenkatalysator [Fe(BPMC\N)] (SbF₆)₂ **18-5**, [Fe(BPMC\N)](SbF₆)₂ **19-5** und [Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂ **16-5** separat umgesetzt.



Schema 52: *Ferrier*-Umlagerung und Epoxidierung von **117** (isolierte Ausbeuten)

Es konnte bei der Epoxidierung von **117** festgestellt werden, dass ein Diastereomer des Epoxids **118** bevorzugt gebildet wird. Das Umsatz-*Screening* konnte zeigen, dass nach 30 min Reaktionszeit kein Ausgangsmaterial **117** weiter umgesetzt wird. Die beste Produktivitat lieferte in diesem Katalysatortest das [Fe(BPMC\N)](SbF₆)₂ **18-5**. Anschließend wurde das Reaktionsrohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Neben dem Epoxid **118** wurde je nach eingesetztem Katalysator geringe Mengen Ausgangsmaterial **117** zurückgewonnen. Es konnten somit 93 % Epoxid **118** durch Katalysator **18-5** erhalten werden. Im Chromatogramm 18 und 20 sind die schlechten Umsetzungen durch Katalysator **16-5** und **19-5** zu erkennen. Diese Tendenz spiegelt sich in der isolierten Ausbeute wider. Es konnten nur 15 % durch Katalysator **16-5** und nur 24 % Epoxid **118** durch **19-5** erhalten werden.

3. Ergebnisse

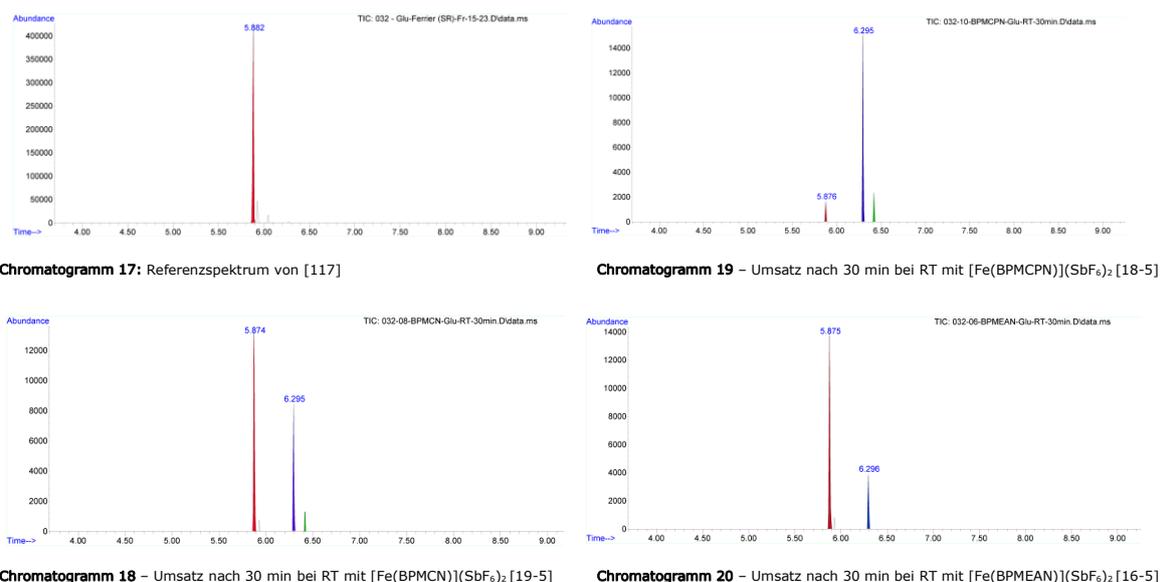


Abb. 39: Eisenkatalysierte Umsetzung von 117 durch Eisenkatalysator 16-5, 18-5 und 19-5

(Legende: **rot** = Ausgangsmaterial [118], **blau** = Epoxid [119])

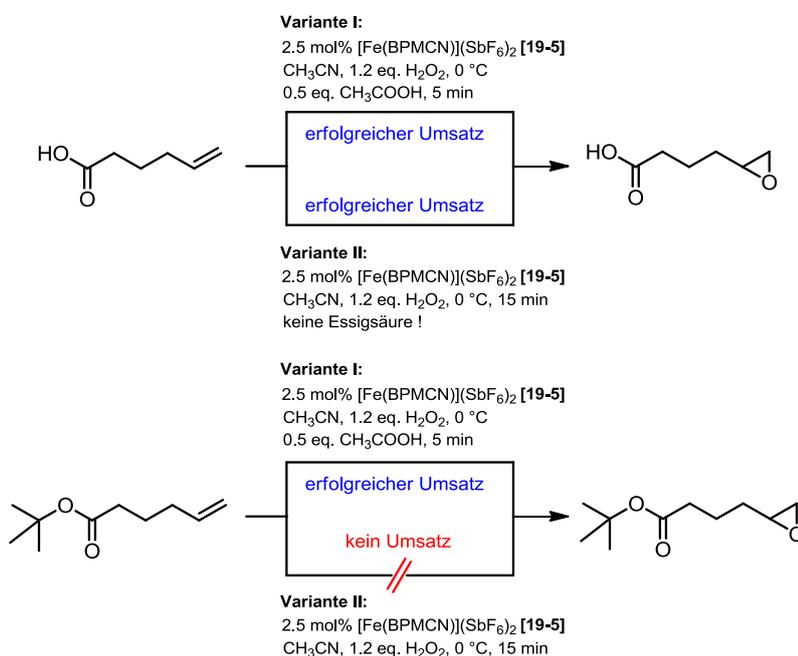
Es lässt sich zusammenfassend für die Epoxidierung verschiedener Alkene sagen, dass der Eisenkatalysator [Fe(BPMCPN)](SbF₆)₂ **18-5**, gefolgt von **19-5**, die durchschnittlich beste Produktivität und Aktivität besitzt. Katalysator **16-5** liefert in Abhängigkeit von den Substraten ebenfalls gute Produktivität. Ein Nachteil des Eisenkomplex **16-5** ist seine Zersetzung nach 45 min unter Oxidationsbedingungen (AEP).

3.4.2.5 Notwendigkeit von Essigsäure in der Epoxidierungskatalyse

In einer ersten Untersuchungsreihe wurde die Notwendigkeit von Essigsäure in der Epoxidierungskatalyse untersucht. Es wurde 5-Hexensäure mit 0.5 eq. Essigsäure unter Verwendung von 2.5 mol% Katalysator [Fe(BPMCN)](SbF₆)₂ **19-5** nach dem allgemeinen Epoxidierungsprotokoll umgesetzt. Unter Verwendung von 0.5 eq. Essigsäure konnte ein vollständiger Umsatz nach 5 min bei 0 °C festgestellt werden. Aufgrund der im Substrat vorliegenden Carbonsäuregruppe wurde das Experiment ohne Zusatz von Essigsäure wiederholt. Es konnte ein vollständiger Umsatz von 5-Hexensäure nach 15 min zum Epoxid **108** festgestellt werden. In einem letzten Kontrollexperiment wurde 5-Hexensäure-*tert*-butylester nach dem allgemeinen Epoxidierungsprotokoll (AEP) mit 2.5 mol% Komplex [Fe(BPMCN)](SbF₆)₂ **19-5** ohne Essigsäurezusatz umgesetzt. Es konnte kein Umsatz zum Epoxid **109** festgestellt werden. Die Wiederholung des Kontrollperiments (Schema 53) unter identischen

3. Ergebnisse

Bedingungen mit Zusatz von 0.5 eq. Essigsäure lieferte erwartungsgemäß einen vollständigen Umsatz der ungesättigten geschützten Säure zum Epoxid.



Schema 53: Epoxidierungen mit und ohne Einfluss von Carbonsäuren

Die Notwendigkeit des Carbonsäure-Zusatzes stützt die These zur vermuteten Struktur der aktiven Zwischenstufe. Die Essigsäure fungiert als verbrückender bidentater Donor zwischen den Eisenkernen zweier Eisenkomplexe und Wasserstoffperoxid als Oxidanz. Inwieweit der Sauerstoff in den aktiven binuklearen Komplex übertragen und stabilisiert wird, konnte nicht weiter geklärt werden.

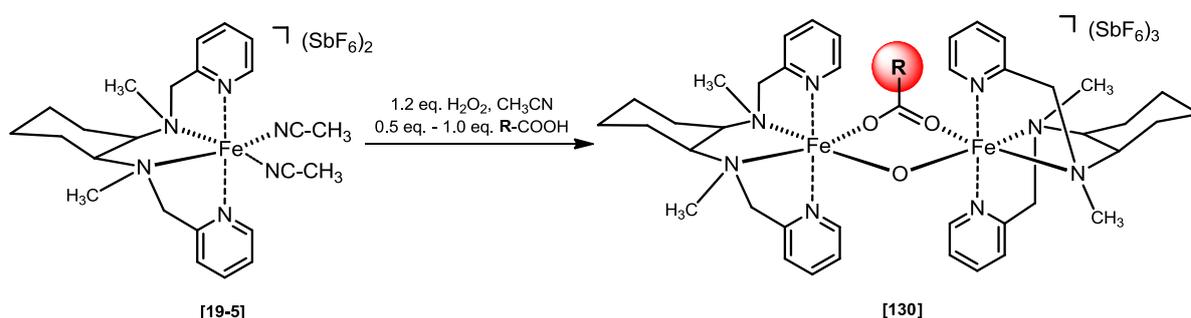
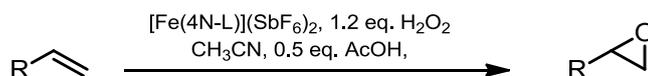


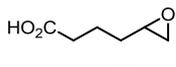
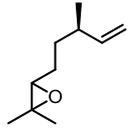
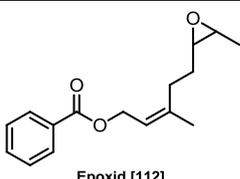
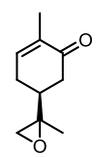
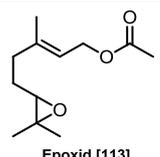
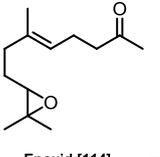
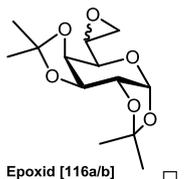
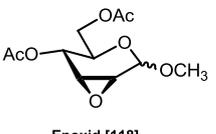
Abb. 40: Postulierte aktive Spezies bei Verwendung von Komplex [19-5] und 0.5 eq. Carbonsäure

Abschließend wurde 5-Hexensäure mit 1.5 mol% [Fe(BPMCP*N*)](SbF₆)₂ 18-5 umgesetzt und lieferte bei geringerer Katalysatorbeladung im Vergleich zu Katalysator 19-5 ebenfalls sehr gute Ausbeuten (Tab. 15, Eintrag 1).

3. Ergebnisse

Tab. 15: Katalytische Epoxidierung verschiedener Alkene



Eintrag	Produkt ^a	Katalysator		Bedingungen	Ausbeute [%] ^b
1	 Epoxid [108]	[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	16-5	nicht getestet	n.n.
		[Fe(BPMCNC)](SbF ₆) ₂	19-5	2.5 mmol / 0 °C / 5.0 min	90
		[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	19-5	1.5 mmol / 0 °C / 5.0 min	92
2	 Epoxid [111]	[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	11-5	5.0 mmol / RT / 30 min	68
		[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	16-5	5.0 mmol / RT / 30 min	82
		[Fe(BPMCNC)](SbF ₆) ₂	19-5	5.0 mmol / RT / 30 min	60
		[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	18-5	5.0 mmol / RT / 30 min	76
3	 Epoxid [112]	[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	11-5	5.0 mmol / RT / 30 min	35
		[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	16-5	5.0 mmol / RT / 30 min	14
		[Fe(BPMCNC)](SbF ₆) ₂	19-5	5.0 mmol / 0°C / 30 min	51
		[Fe(BPMCNC)](SbF ₆) ₂	19-5	5.0 mmol / RT / 30 min	36
		[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	18-5	5.0 mmol / RT / 30 min	31
4	 Epoxid [110]	[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	11-5	5.0 mmol / 0 °C / 30 min	26
		[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	11-5	5.0 mmol / RT / 30 min	79
		[Fe(BPPhMEN)](SbF ₆) ₂	13-5	5.0 mmol / 0°C / 30 min	24
		[Fe(BPPhMEN)](SbF ₆) ₂	13-5	5.0 mmol / RT / 30 min	35
		[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	16-5	5.0 mmol / RT / 30 min	92
		[Fe(BPMCNC)](SbF ₆) ₂	19-5	5.0 mmol / RT / 5 min	94
5	 Epoxid [113]	[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	18-5	5.0 mmol / RT / 30 min	93
		[Fe(BPMCNC)](SbF ₆) ₂	19-5	5.0 mmol / RT / 30 min	87
6	 Epoxid [114] □	[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	18-5	5.0 mmol / RT / 30 min	82
		[Fe(BPMCNC)](SbF ₆) ₂	19-5	5.0 mmol / RT / 30 min	80
7	 Epoxid [116a/b] □	[Fe(BPMCNC)](SbF ₆) ₂	19-5	5.0 mmol / RT / 60 min	35 / 32
8	 Epoxid [118] □	[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	16-5	5.0 mmol / RT / 30 min	
		[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	18-5	5.0 mmol / RT / 30 min	93
		[Fe(BPMCNC)](SbF ₆) ₂	19-5	5.0 mmol / RT / 30 min	24

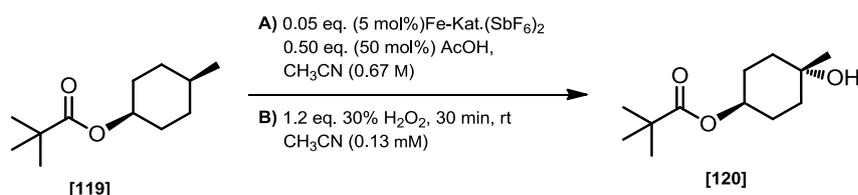
^a 1.0 mmol Alken. ^b Isolierte Ausbeute. Umsatz mittels GC-MS detektiert.

3. Ergebnisse

3.4.2 Eisenkatalysierte C-H-Oxidation

Nach den erfolgreichen Experimenten zur eisenkatalysierten Epoxidierung von Alkenen wurden im weiteren Verlauf der Arbeit erste orientierende Studien zur C-H-Oxidation durchgeführt. Hierbei wurde ausgehend von (1*S*,4*S*)-Methylcyclohexyl-pivalat, einem von *White* etablierten Testsubstrat, zur Hydroxyl-Funktionalisierung untersucht⁷³.

Tab. 16: Eisenkatalysierte C-H-Oxidation



Eintrag ^a	Katalysator		Katalysator-beladung ^a (mol%)	reisoliertes Edukt (%) ^c	Ausbeute (%) ^d	TON
1	[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	16-5	1x5	100	0	0
2	[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	18-5	1x5	75	12	2.4
3	[Fe(BPMC�)](SbF ₆) ₂	19-5	1x5	79	13	2.6

Eintrag ^a	Katalysator		Katalysator-beladung ^b (mol%)	reisoliertes Edukt (%) ^c	Ausbeute (%) ^d
1	[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	16-5	3x5	61	13
2	[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	18-5	3x5	29	34
3	[Fe(BPMC�)](SbF ₆) ₂	19-5	3x5	26	32
4	[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	11-5	3x5	98	1
5	[Fe(BPPHMEN)](SbF ₆) ₂	13-5	3x5	95	2

^a Reaktionsbedingungen: Eisenkomplex (5 mol%), 1.0 mmol Testsubstrat, 0.5 eq. AcOH, 8.7 mL CH₃CN, dann 1.2 eq. H₂O₂ in CH₃CN innerhalb 75 Sekunden konstant zutropfen und 43.75 min,

^b Reaktionsbedingungen: Eisenkomplex (5 mol%), 1.0 mmol Testsubstrat, 0.5 eq. AcOH, 8.7 mL CH₃CN, dann 1.2 eq. H₂O₂ in CH₃CN innerhalb 75 Sekunden konstant zutropfen und 13.75 min bei RT rühren, anschließend Zugabe 5.0 mol% Katalysator und 1.2 eq. H₂O₂ in CH₃CN innerhalb 75 Sekunden konstant zutropfen, 13.75 min rühren, dann Wdh.

^c reisoliertes Ausgangsmaterial, ^d isoliertes Oxidationsprodukt

Im ersten C-H-Oxidations-Screening wurden einmalig 5 mol% Katalysator vorgelegt und eine Wasserstoffperoxidlösung (1.2 eq.) bei Raumtemperatur innerhalb von 75 Sekunden zugetropft. Die Reaktionslösung rührte insgesamt 45 min. Anschließend wurden die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch getrennt. In Tabelle 16 sind die Ausbeuten bei einmaliger Zugabe des Katalysators angegeben.

⁷³ M. Chen, M. C. White, *Science*, **2007**, *318*, 783-787.

3. Ergebnisse

Die Verwendung von $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **16-5**, $[\text{Fe}(\text{BPMMEN})](\text{SbF}_6)_2$ **11-5** und $[\text{Fe}(\text{BPPH MEN})](\text{SbF}_6)_2$ **13-5** lieferten kein Oxidationsprodukt bei einmaliger Zugabe des Oxidanzes bei einer Katalysatorkonzentration von 5 mol%. Somit wurde bei paralleler Zugabe des Katalysators und Oxidanz die Bildung des Oxidationsproduktes gesteigert (iteratives Oxidationsprotokoll). In Tabelle 16 sind die isolierten Ausbeuten von Substrat **120** angegeben. Im Fall des $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **16-5** konnten 13 % Oxidationsprodukt erhalten werden. Für die Systeme $[\text{Fe}(\text{BPMMEN})](\text{SbF}_6)_2$ **11-5** und $[\text{Fe}(\text{BPPH MEN})](\text{SbF}_6)_2$ **13-5** konnte nur Startmaterial **119** re-isoliert werden. Diese Katalysatoren sind offensichtlich für die C-H-Oxidation nicht geeignet, da diese keine Aktivität bei einmaliger und bei iterativer Zugabe aufweisen. Vielversprechend sind die Eisensysteme mit cyclischem Rückgrad, diese erwiesen sich schon bei einmaliger Zugabe des Katalysators und Oxidanzes als aktiv. Die Produktivität von $[\text{Fe}(\text{BPMCPN})](\text{SbF}_6)_2$ **18-5** und $[\text{Fe}(\text{BPMC N})](\text{SbF}_6)_2$ **19-5** ist im Vergleich zu den Epoxidierungsreaktionen sehr gering, trotz alledem konnte Oxidationsprodukt mit einer Ausbeute von 12 % bzw. 13 % erhalten werden. Durch die iterative Zugabe von insgesamt 15 mol% Katalysator und 3.6 eq. Oxidanz erhöhte sich die Ausbeute auf 34 % bzw. 32 %. Es wurde ein weiterer Versuch durchgeführt in dem die aktive Spezies *in situ* durch Zugabe von Eisenkatalysator, Essigsäure und Oxidanz gebildet wurde. Anschließend wurde diese Lösung portionsweise im Zeitintervall zum zu oxidierenden Substrat **119** langsam getropft. Es konnten nur geringe Mengen an gebildetem Oxidationsprodukt **120** festgestellt werden. Diese Methode der direkten Zugabe von *in situ* gebildeter aktiver Spezies erwies sich somit als nicht geeignet.

Vergleicht man die Ergebnisse der C-H-Oxidation vom Testsubstrat **119** mit denen von *Jacobsen* und *White*, so sind deren Eisenkatalysatoren, das $[\text{Fe}(\text{BPMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ **10-5** und das $[\text{Fe}(\text{PDP})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ **3** viel produktiver als die in dieser Arbeit synthetisierten Eisenkomplexe. Die Tendenzen der Katalysatoraktivität bei Epoxidierungen spiegeln sich in der hier getesteten C-H-Oxidation wider.

einfache Zugabe von 5 mol% Fe-Kat, RT, 45 min

1.2 eq. Wasserstoffperoxid, 0.5 eq. AcOH

geringe Produktivität

$[\text{Fe}(\text{BPMEAN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$	0 % (<i>Tretbar</i>)
$[\text{Fe}(\text{BPMCPN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$	12 % (<i>Tretbar</i>)
$[\text{Fe}(\text{BPMC N})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$	13 % (<i>Tretbar</i>)
$[\text{Fe}(\text{BPMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$	26 % (<i>Jacobsen</i>)
$[\text{Fe}(\text{PDP})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$	38 % (<i>White</i>)

hohe Produktivität

Iterative Zugabe von 3x 5 mol% Fe-Kat, 3x 15 min

3.6 eq. Wasserstoffperoxid, 0.5 eq. AcOH, RT

geringe Produktivität

$[\text{Fe}(\text{BPPH MEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$	2 %
$[\text{Fe}(\text{BPMEAN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$	13 %
$[\text{Fe}(\text{BPMCPN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$	34 %
$[\text{Fe}(\text{BPMC N})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$	32 %
$[\text{Fe}(\text{PDP})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$	51 %

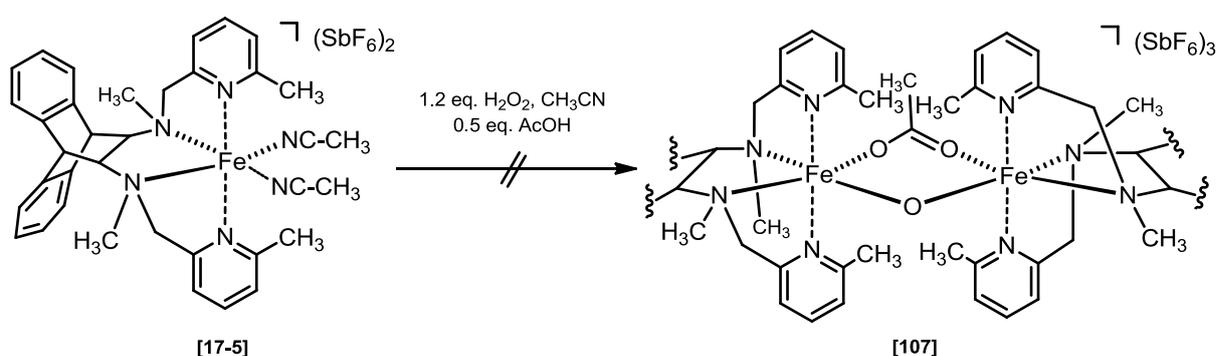
hohe Produktivität

Abb. 38: Vergleich der Resultate zur C-H-Oxidation mit denen von *White* und *Jacobsen*

3.5 Untersuchungen zu inaktiven Eisenkatalysatoren

Untersuchungen zur katalytischen Aktivität im Zusammenhang mit der Struktur aktiver Katalysatoren haben ergeben, dass Eisenkomplexe eine *cis-α*-Anordnung der Liganden aufweisen müssen (Schema 36). Diese Anordnung ist notwendig damit sich die binukleare μ -oxo-Acetat-verbrückte aktive Spezies **100** bilden kann. Im Fall der *trans*-Anordnung der Liganden (Schema 37, 41) kann sich eine solche Spezies nicht bilden. Als Folge sind solche Katalysatoren, wie **12-5**, **15-5** und **93**, für die oxidative Funktionalisierung nicht aktiv.

Besitzen die Katalysatoren eine *cis-α*-Anordnung der Liganden und sind dennoch inaktiv, dann gibt es einen weiteren Faktor der die Reaktivität beeinflusst. Es handelt sich um eine mögliche Abschirmung des reaktiven Zentrums in der vermuteten aktiven Spezies durch die Ligandenperipherie. In Tabelle 14 wurde das Eisensystem $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **17-5** auf seine katalytische Aktivität hin untersucht. Massenspektrometrische Messungen konnten störendes Chlorid ausschließen, welches ebenfalls die katalytische Aktivität beeinträchtigt hat. Des Weiteren konnte ein erfolgreicher Austausch mit nicht-koordinierendem Hexafluoroantimonat bestätigt werden (der Massenpeak $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})\text{SbF}_6]^+$ konnte detektiert werden). Wider Erwarten zeigten die Tests mit $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **17-5** bei der katalytischen Epoxidierung von Cyclohepten keinen Umsatz. Im Vergleich zu dem katalytisch aktiven $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **16-5** lässt sich vermuten, dass die zusätzlichen Methylgruppen in der Ligandenperipherie einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität haben. Eine Ursache für eine mögliche Inaktivität des $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **17-5** könnte die verhinderte Bildung des aktiven Intermediats **107** während der Reaktion sein (Schema 54). Dieser Aspekt konnte in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden.



Schema 54: Bildung des reaktiven Intermediats **107**

3. Ergebnisse

Als zweite Ursache für die Inaktivität des Katalysators **17-5** wird dagegen die Bildung des aktiven Intermediats des Typs **103** vermutet. Aber die in der Peripherie des Liganden **17-3** zusätzlich befindlichen Methylsubstituenten ($R = \text{CH}_3$) können den zu übertragenden μ -oxo-verbrückten Sauerstoff abschirmen. Die Abschirmung würde folglich eine Übertragung des Sauerstoffs auf das Substrat verhindern. Hierzu wurde ausgehend von den Strukturdaten des aktiven Intermediats **103** des $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$ **16-5** computergestützte Rechnungen⁷⁴ zu einer möglichen Abschirmung durchgeführt (Abb. 42).

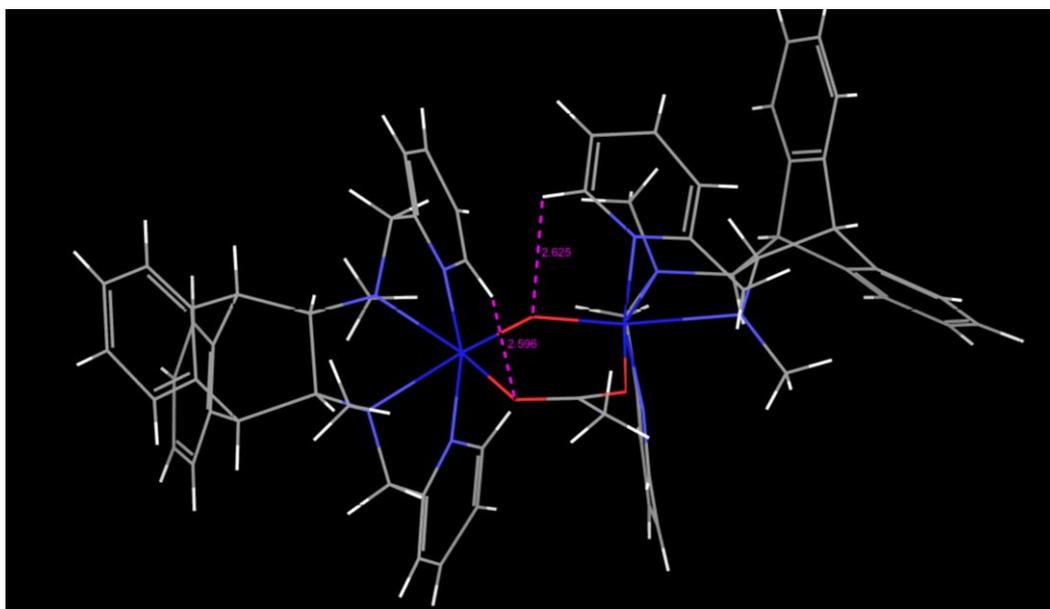


Abb. 42: Strukturvisualisierung der Strukturdaten des Intermediates [103]

Das molekulare *Modeling* konnte zeigen, dass der aktive Sauerstoff im gebildeten binuklearen μ -oxo-Komplex **107** durch die zusätzlichen Methylgruppen am Pyridin der Ligandenperipherie abgeschirmt wird. In Abbildung 39 sind die berechneten Abstände zwischen dem μ -oxo-verbrückten Sauerstoff und der Ligandenperipherie gezeigt. Der Wasserstoff am C6-Atom des Pyridins hat einen gemittelten Abstand von 2.63 Å zum μ -oxo-Sauerstoff der aktiven Species **103**. Der Abstand zu den verbrückenden Acetat-Sauerstoffatomen beträgt 2.60 Å. Wird das Wasserstoffatom am C6-Atom des Pyridins durch eine Methylgruppe ersetzt, verringert sich der Abstand signifikant zum μ -oxo-verbrückten Sauerstoffatom der aktiven Species.

⁷⁴ Software: Schroedinger 2012, Maestro, MM3- und TNCG-Methode.

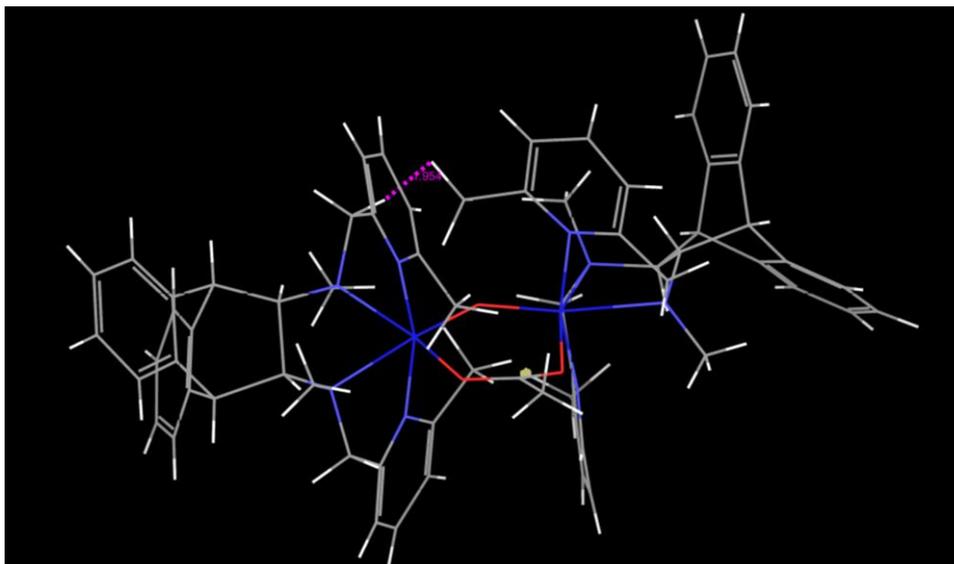


Abb. 43: Computer-modelliertes Intermediat 107 auf Grundlage der Strukturdaten von 103

Die Wasserstoffatome der Methylgruppe haben im Intermediat **107** einen Abstand von 1.90 Å zum μ -oxo-Sauerstoff. Der Abstand zu den Sauerstoffatomen der verbrückenden Acetatgruppe beträgt 2.00 Å. Desweiteren hat die Methylgruppe am C6-Atom einen Abstand von 1.95 Å zu der Methylengruppe am C2-Atom des Pyridins der gegenüber liegenden Ligandeneinheit. In Abbildung 42 ist das elektronische Oberflächen-Modell gezeigt, indem die Abschirmung des μ -oxo-Sauerstoffs durch die Methylgruppe deutlich wird.

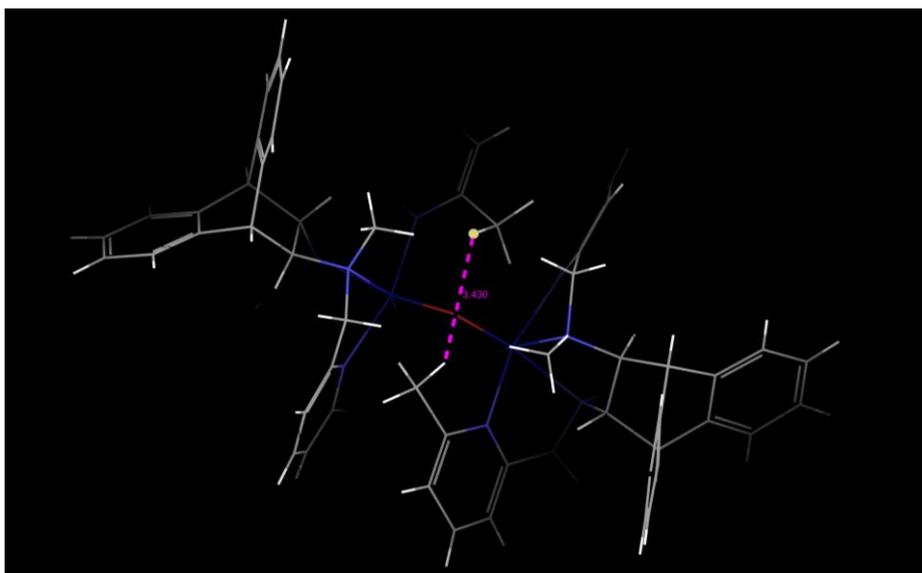


Abb. 44: μ -oxo-Verbrückung im berechneten binuklearen Eisenkomplex 107

3. Ergebnisse

Der Abstand zwischen den Methylgruppen zweier Ligandeneinheiten direkt über dem μ -oxo-verbrückten Sauerstoffs beträgt 3.43 Å. Es lässt sich ausgehend von den Strukturdaten vermuten, dass die Methylgruppen-Modifikation in der Ligandenperipherie des **17-3** einen Einfluss auf die Katalyse hat. Der Katalysator **16-5** zeigt mit Wasserstoffperoxid und Essigsäure einen sehr guten und der Katalysator **17-5** keinen Umsatz bei der Epoxidierung von Cyclohepten.

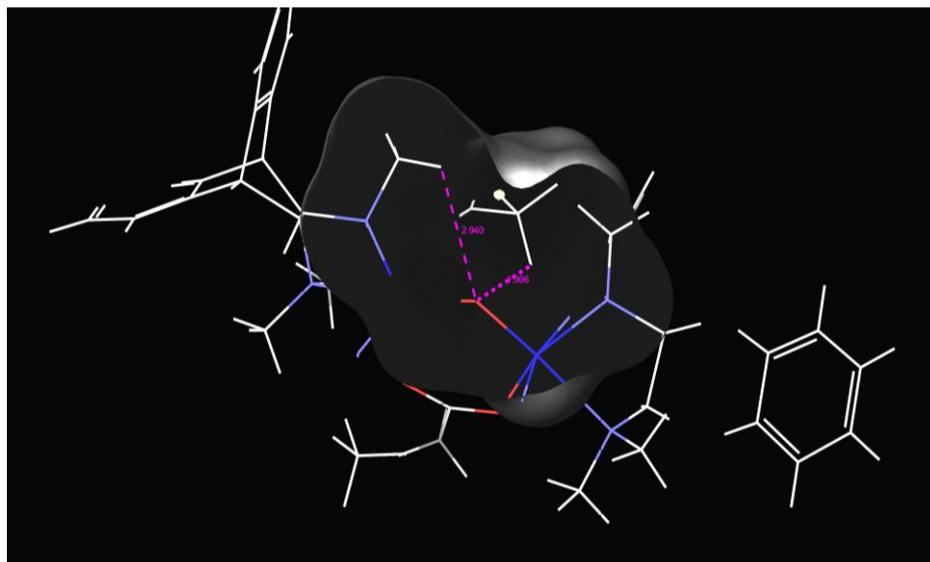


Abb. 45: Abschirmung der μ -oxo-Verbrückung im berechneten binuklearen Eisenkomplex 107

Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, dass die Methylgruppen im Liganden den durch Eisen aktivierten Sauerstoff abschirmen und eine Übertragung auf das Substrat verhindert wird. Auch denkbar wäre es, dass sich der binukleare Komplex aufgrund der sterischen Hinderung erst gar nicht bilden kann.

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an tetradentaten Donorliganden für die oxidative Eisenkatalyse nach modularem Prinzip synthetisiert (Abb. 46). Ausgehend von verschiedenen 1,2-Diaminen (Rückgrat) wurden im ersten Schritt die 1,2-Diimine isoliert, im zweiten Schritt quantitativ reduziert und anschließend dimethyliert.

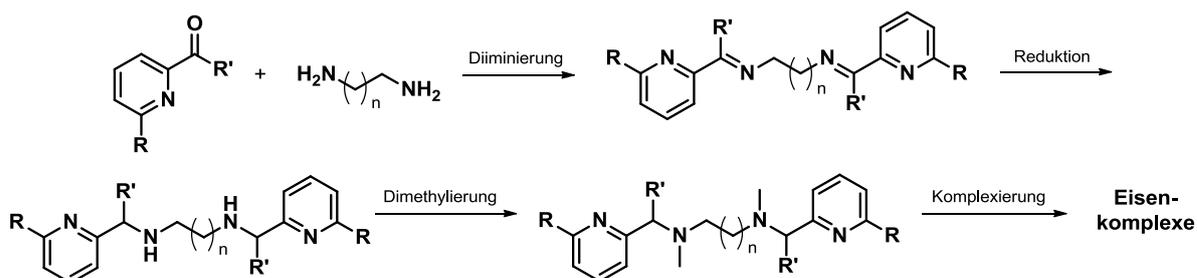


Abb. 46: Synthese der Liganden nach modularen Prinzip und anschließende Komplexierung

(n = 0,1; R = H,CH₃; R' = H,CH₃,Ph)

Es konnten folgende modifizierte Eisenkomplexe über vier Stufen erhalten und vollständig charakterisiert werden (Abb. 47). Darüber hinaus wurde die Reaktivität der Komplexe als Hexafluoroantimonate in einem umfangreichen Screening getestet.

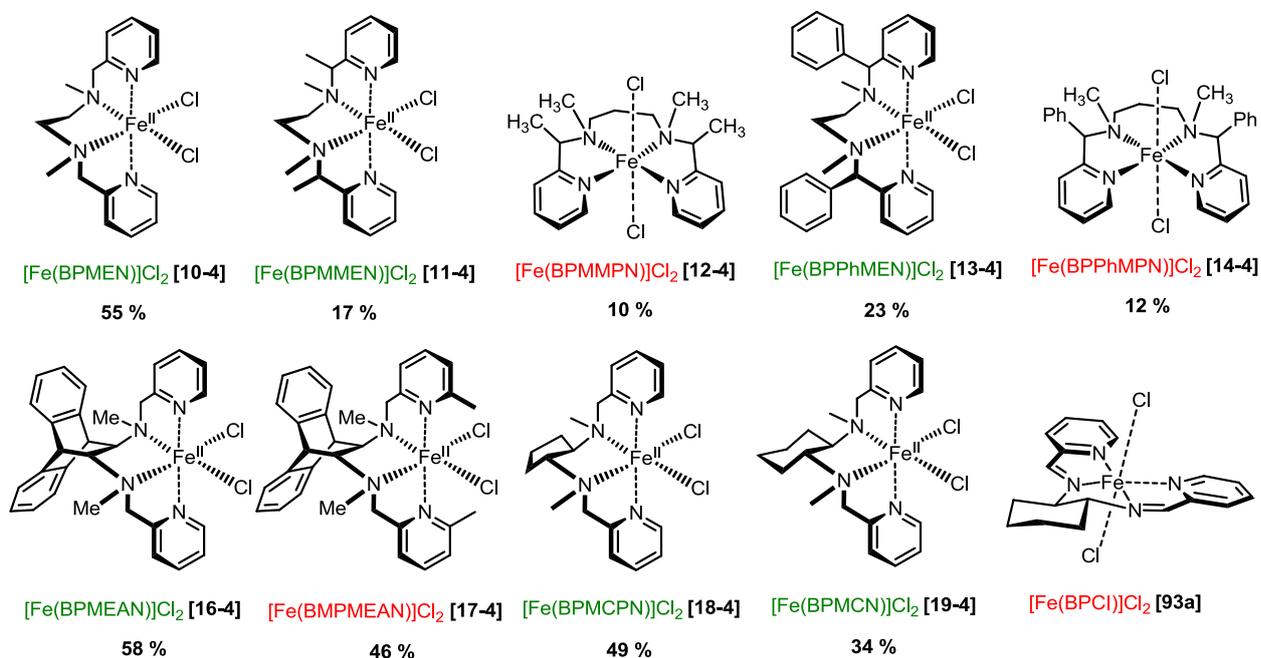


Abb. 47: Untersuchte Eisenkomplexe: Strukturen und Ausbeuten (über 4 Stufen)

Im Zuge dieser Arbeit konnten verschiedene essentielle Voraussetzungen für aktive Eisen-Oxidationskatalysatoren mit tetradentaten Stickstoffliganden herausgearbeitet werden. Ein erstes wichtiges Kriterium ist der vollständige Austausch von Chloro-

4. Zusammenfassung

Liganden am Eisenzentrum. Verbleiben auch nur geringe Mengen an Chloro-Ligand am Zentralatom führt dies zu inaktiven Katalysatoren (Abb. 48 – rechts).. Der Austausch muss mit nicht-koordinierenden Anionen, wie Hexafluoroantimonat, oder -phosphat erfolgen, damit die Eisenkomplexe katalytisch aktiv werden.

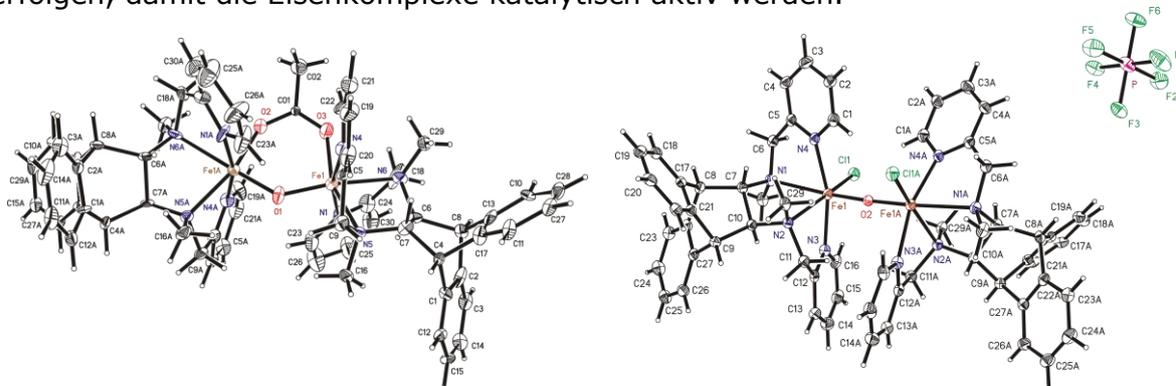
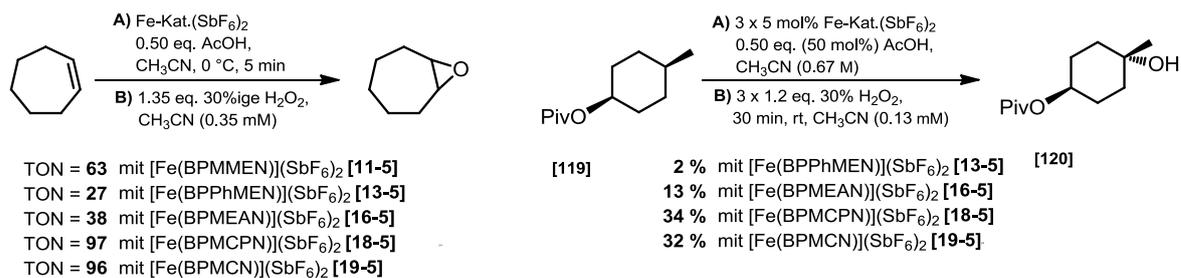


Abb. 48: Kristallstruktur (links) des aktiven μ -oxo-Intermediats von [Fe(BPMEAN)]-System und des inaktiven μ -oxo-Intermediats (rechts)

Ein zweites strukturelles Kriterium für eine generelle Aktivität der Komplexe ist die *cis*- α -Anordnung der Liganden zum Eisen. Bedingt durch die Flexibilität der C_3 -verbrückten Liganden koordinieren BPMMPN 12-3 und BPPHMPN 14-2 das Eisen bevorzugt in der *trans*-Anordnung. Eine solche Koordination hat zur Folge, dass solche Systeme keine Aktivität in der Oxidationskatalyse aufweisen. Ein drittes Kriterium, das zu einem Aktivitätsverlust führt, ist die Abschirmung durch Substituenten in der Ligandenperipherie. Durch die Einführung von $R = CH_3$ in der Peripherie des Liganden im Eisenkomplex **17-4** wird die postulierte aktive Spezies (Abb. 48) möglicherweise nicht gebildet bzw. schirmt das aktive Eisen-Sauerstoff-Zentrum vom Substrat ab. Somit wird eine Oxidation des Substrates verhindert. Im Rahmen der Aktivitätsuntersuchung in Epoxidierungsreaktionen haben sich Komplexe mit cyclischem Rückgrat, wie 1,2-Diaminocyclopentan **18-5** oder -cyclohexan **19-5** als besonders effektiv erwiesen Diese Eisenkomplexe konnten anschließend erfolgreich auf die C-H-Oxidation eines nicht-funktionalisierten Testsubstrats **119** angewendet werden (Schema 55).



Schema. 55 – Eisenkatalysierte Epoxidierung und C-H-Oxidation

4. Summary

In this thesis a number of tetradentate donor ligands were synthesized according to an efficient modular concept for iron based oxidation catalysis. On the basis of different 1,2-diamines (backbone) 1,2-diimines were isolated in the first step, in the second step they were reduced quantitatively and dimethylated subsequently.

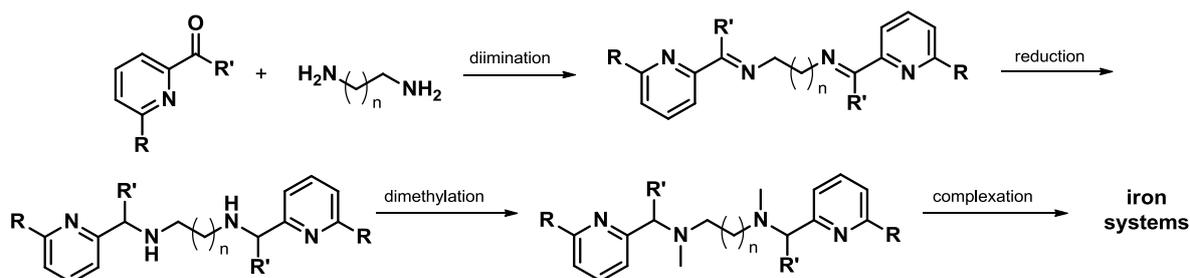


Fig. 46: Synthesis of ligands on the basis of modular concept including complexation

($n = 0, 1$; $R = H, CH_3$; $R' = H, CH_3, Ph$)

The following modified iron complexes were obtained by four steps and completely characterized. Therefore the reactivity of the iron complexes as hexafluoroantimonates were tested in an extensive screening procedure.

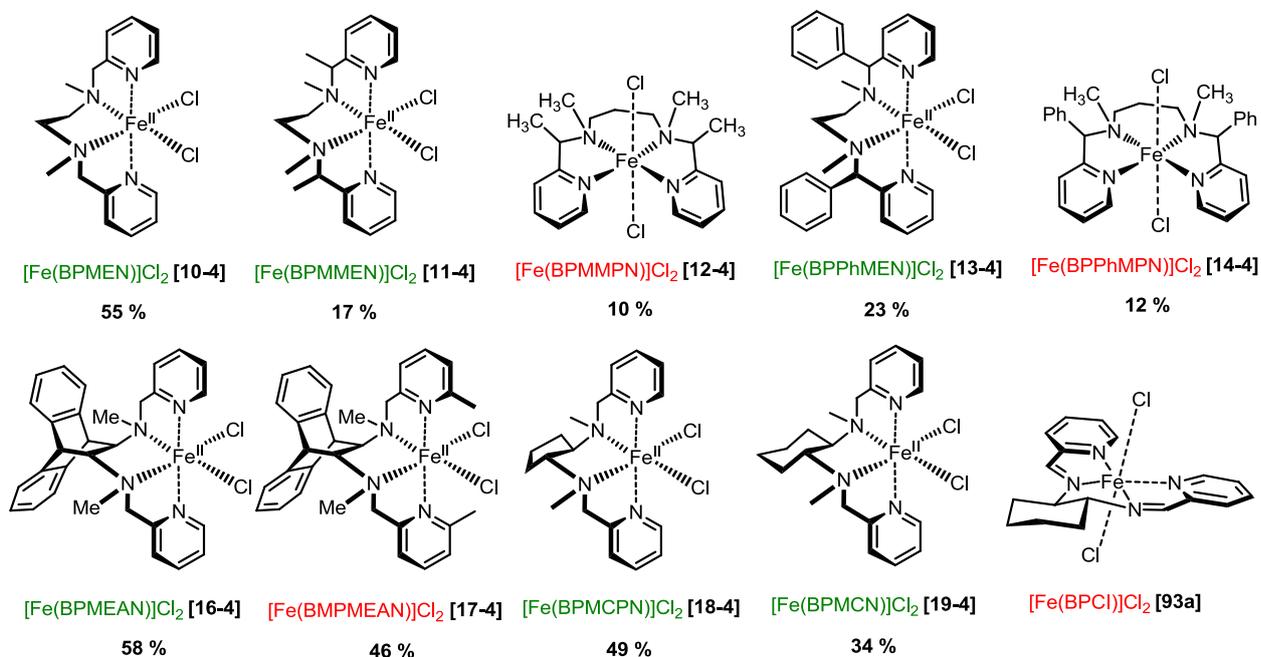


Fig. 47: Investigated iron complexes: structures and yields (by four steps)

In this work several essential prerequisites for active iron oxidation complexes with tetradentate nitrogen ligands could be emphasized. One important criterion is the

4. Zusammenfassung

complete exchange of chloride ligands at the iron atom. Only small amounts of chlorides remaining at the central atom cause inactive catalysts. The exchange needs to take place with non-coordinating counter ions like hexafluoroantimonate or hexafluorophosphate to get catalytically active iron complexes.

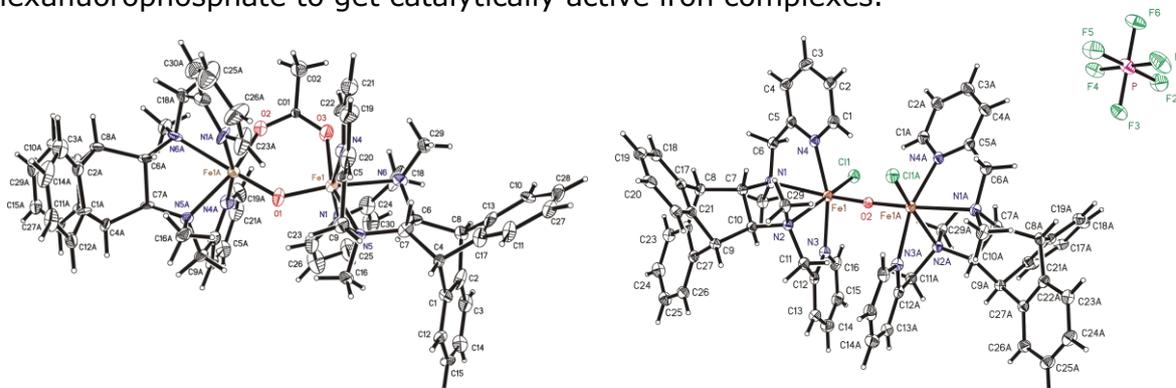
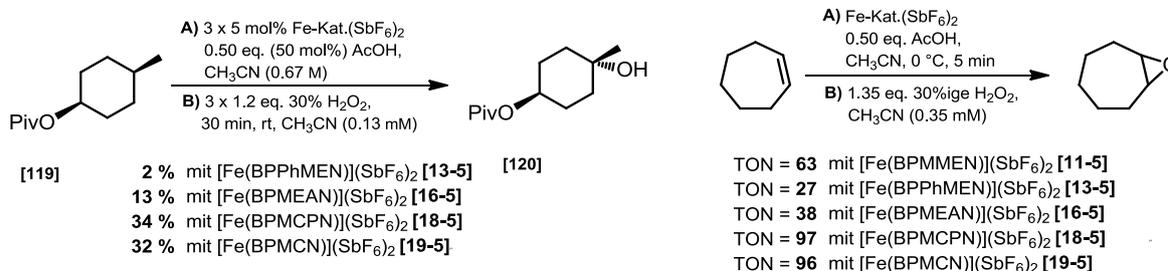


Fig 48: Crystal structure (left) of active μ -oxo-intermediate of [Fe(BPMEAN)]-iron system and the inactive μ -oxo-Intermediate (right)

A second structural feature for general activity of the iron complexes is the *cis*- α -constitution of the ligands. Due to the flexibility of the C₃-bridged ligands BPMPN **12-3** and BPPHMPN **14-2** coordinate the iron preferentially in *trans*-constitution. Such coordination causes no activity of these systems in oxidation catalysis. A third criterion leading to loss of activity is the shielding by substituents in the ligand periphery. By the introduction of R = CH₃ in the periphery of the ligand in the iron complex **17-4** the postulated active species (Fig. 48) is not formed or when forming the active iron oxygen center is shielded from the substrate respectively. Consequently, the oxidation of the substrate is inhibited. In the context of activity analysis in epoxidation reactions complexes with cyclic backbones like **18-5** or **19-5** appeared to be especially effective. Subsequently, these iron complexes were successfully applied onto the oxidation of a non-functionalized substrate **119**.



Scheme 55 – Iron catalyzed C-H-oxidation and epoxidation

5. Allgemeine Arbeitsmethoden

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die meisten Reaktionen wurden falls erforderlich in ausgeheizten Glasapparaturen mittels Schlenck-Technik unter Schutzgas-Atmosphäre (trockener Stickstoff oder Argon) durchgeführt. Die notwendigen Lösungsmittel wurden entsprechenden Qualitätsbezeichnung von den Firmen Fluka, Acros, TCI und Sigma-Aldrich bezogen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von den angegebenen Trockenmitteln abdestilliert: Chloroform, Dichlormethan (CaH_2); Diethylether, Toluol (Natrium, Benzophenon als Indikator); Tetrahydrofuran (Kalium, Benzophenon als Indikator). Alle anderen Lösungsmittel wurden in p.A.-Qualität kommerziell erhalten und entsprechend unter verminderten Druck abdestilliert: Diethylether, *n*-Hexan, Petrolether (KOH); Essigsäure (CaCl_2), Methanol (Zitronensäure); absolutes Triethylamin wurde über CaH_2 abdestilliert und unter Argon gelagert. Käuflich erhältliche flüssige Substanzen wurden je nach Notwendigkeit vor synthetischer Verwendung mittels Kugelrohrdestille zusätzlich unter verminderten Druck destillativ gereinigt.

5.2 Chromatographische Methoden

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgelfolie verfolgt (DC-Alufolien, Kieselgel 60, F254, Merck). Die Detektion erfolgte zunächst durch UV-Absorption, falls die Verbindung absorbierende Gruppen im UV-Bereich enthielt. Neben der UV-Detektion dienten eine Kaliumpermanganat-Lösung (3.0 g KMnO_4 , 20 g K_2CO_3 , 0.25 mL Essigsäure, 300 mL H_2O), eine Molybdäthosphorsäurelösung (10 %ig in EtOH), sowie eine Vanillin-Schwefelsäure-Lösung (1.7 g Vanillin, 33 mL AcOH, 17 mL konz. H_2SO_4 , 300 mL MeOH) oder Cer-Reagenz (2.0 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ [10294-42-5], 5.0 g 12-Molybdänphosphorsäure [51429-74-4], 16 mL konz. H_2SO_4 ; mit H_2O auf 200 mL) für oxidierbare Verbindungen als Anfärbereagenzien. Amine wurden anschließend mittels Brom-kresolgrün (80 mg Bromkresolgrün auf 200 mL EtOH, 0.1 N NaOH bis Farbumschlag grün/blau) oder Ninhydrin (0.8 g Ninhydrin auf 200 mL EtOH) angefärbt.

5. Allgemeine Methoden

Reaktionsprodukte bzw. Produktgemische wurden säulenchromatographisch nach dem Flash-Verfahren an Kieselgel 60 (Korngröße 0.032 – 0.063 mm, Merck/Fluka) gereinigt bzw. getrennt. Bei säulenchromatographischer Reinigung von Aminen wurde entsprechend das Kieselgel durch Zusatz von 2-5 % Triethylamin zum Eluenten zugegeben oder durch Spülung des Eluenten mit Ammoniakgas deaktiviert.

5.2.2 Gaschromatographie gekoppelte Massenspektrometrie (GC-MS)

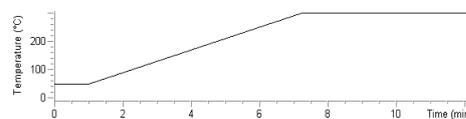
Die Messung der GC-MS Spektren erfolgte an einem Agilent 6890N Spektrometer mit zugehörigem Massendetektorsystem der Marke Agilent 5975B VL MSD. Dabei diente Helium als Trägergas mit einer Flussgeschwindigkeit von $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Der Gas-Druck und das Temperaturprogramm wurden unter Verwendung verschiedener Messmethoden (siehe Tabelle) variiert. Als Säule wurde eine „HP-5 ms“ der Marke Agilent 19091S – 433. Diese Kapillarsäule hatte eine Länge von 30 m und einen Innendurchmesser 0.25 mm. Der 5 % Phenylmethylsiloxanfilm betrug $0.25 \mu\text{m}$.

Methode A (DB-50_S)

Totalretentionszeit = 12.25 min

Säulendruck = 0.448 bar; Flow = $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, Solvent-Delay = 3.60 min,

$T(t) = 40 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$: $t_0 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_1 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_2 = 90$, $t_{10.00} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{12.25} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$

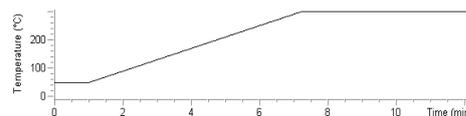


Methode B (DB-50_S,Et2O)

Totalretentionszeit = 12.25 min

Säulendruck = 0.448 bar; Flow = $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, Solvent-Delay = 2.0 min,

$T(t) = 50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$: $t_0 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_1 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_2 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{7.25} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{12.25} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$

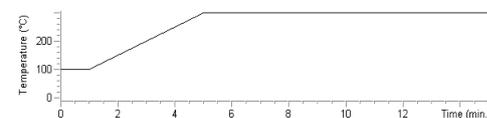


Methode C (DB-100_S)

Totalretentionszeit = 15.00 min

Säulendruck = 0.448 bar; Flow = $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, Solvent-Delay = 2.0 min,

$T(t) = 40 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$: $t_0 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_1 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_2 = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{10.00} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{15.00} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$

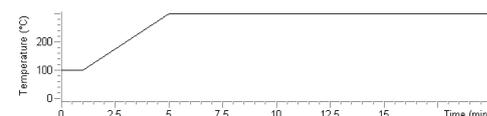


Methode D (DB-100_L)

Totalretentionszeit = 20.00 min

Säulendruck = 0.636 bar; Flow = $0.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, Solvent-Delay = 3.00 min,

$T(t) = 50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$: $t_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_2 = 150$, $t_5 = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{20} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$



5.3 NMR-spektroskopische Analytik

Die ^1H - und ^{13}C -NMR – Spektren wurden mit den BRUKER Spektrometern AMX-400, AV-400, AV-2400 (400 MHz für ^1H , 101 MHz für ^{13}C) und DRX-500 (500 MHz für ^1H , 125 MHz für ^{13}C) aufgenommen (Institut für organische Chemie, Universität Hamburg). ^{31}P - und ^{19}F -NMR wurden mit den Modellen Gemini 200 bzw. 2000 (200 MHz) gemessen (Institut für anorganische Chemie, Universität Hamburg). Ebenfalls wurden ^1H - und ^{13}C -Spektren mit Gemini 300 (300 MHz für ^1H , 75 MHz für ^{13}C) der Firma VARIAN sowie mit AVANCE DRX- 400 (400 MHz für ^1H , 100 MHz für ^{13}C) und der Firma BRUKER aufgenommen. (Institut für organische Chemie, Universität Leipzig).

Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von H,H-COSY-, HSQC- und – falls erforderlich – HMQC-Spektren. Die Spektren wurden auf das Lösungsmittelsignal, in der die zu vermessende Substanz gelöst und vermessen wurde, kalibriert (TMS, $\delta = 0.00$ ppm, CDCl_3 : ^1H bei 7.27 ppm, ^{13}C bei 77.00 ppm; DMSO-d^6 : ^1H bei 2.50 ppm, ^{13}C bei 39.51 ppm; MeOD-d_4 : ^1H bei 3.31 ppm, ^{13}C bei 49.15 ppm). Die chemische Verschiebungen δ sind in parts per million (ppm), die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Die Multiplizitäten der Signale wurden durch folgende Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, p = Quintett, m = Multiplett, br = verbreitertes Signal. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Betriebsfrequenzen und verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind jeweils zusammen mit den spektroskopischen Daten bei den Versuchsbeschreibungen aufgeführt.

5.4 Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einem automatischen Schmelzpunktgerät der Marke BÜCHI M-565 bestimmt.

5.5 Drehwerte

Optische Drehwerte wurden am Krüss Optronic P8000 Polarimeter bei 20-25 °C und bei einer Wellenlänge von 589 nm (Na-D-Linie) vermessen. Die Küvettenlänge betrug 1 dm.

5.6 Infrarotspektroskopie

Es wurden die Infrarotspektren mit einem FT-IR-Spektrometer ALPHA-P mit Diamant-ATR der Firma BRUKER aufgenommen. Die Signale der IR-Banden sind als ν in cm^{-1} angegeben.

5.7 Massenspektrometrische Analysen

Die FAB-MS Spektren wurden am VG 70S Xenon FAB Spektrometer der Firma VG Analytical (Xenon FAB-Kanone, Matrix: *m*-Nitrobenzylalkohol, (Massenbereich: 125-2000 m/z) aufgenommen (Institut für organische Chemie, Universität Hamburg). Die ESI-MS Spektren wurden an einem Massenspektrometer 6224 ESI-TOF der Firma Agilent (Massenbereich: 110-3200 m/z) (Institut für organische Chemie, Universität Hamburg).

5.8 Einkristallstrukturanalyse

Die notwendigen Röntgenbeugungsexperimente wurden an einem 3-Kreis-Einkristalldiffraktometer BRUKER AXS SMART APEX mit CCD-Detektor, Molybdän-Quelle oder am 4-Kreis-Einkristalldiffraktometer SuperNova von Oxford Diffraction mit 135 mm CCD-Atlas-Detektor und Molybdän-/Kupferquelle durchgeführt (Department für Chemie, Universität Hamburg).

5.9 Messungen der magnetischen Suszeptibilität

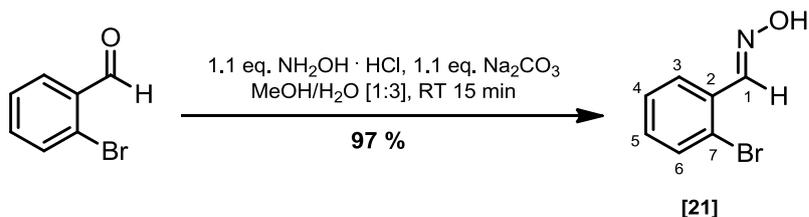
Die magnetischen Messungen der Eisenkomplexe wurden mittels Magnetwaage und am SQUID Magnetometer, MPMS 7AC, Quantum Design in Leipzig (AK Kersting, Universität Leipzig) durchgeführt und durch Herrn F. Schleife ausgewertet.

Experimenteller Teil

6. Synthesevorschriften

6.1 Untersuchungen zur Ligandenverknüpfung

Synthese des 2-Brombenzaldehydoxim [21]



Es wurden 2.0 g (11 mmol, 1.0 eq.) und 826 mg (11.9 mmol, 1.1 eq.) Hydroxylamin Hydrochlorid in 5 mL Methanol und 15 mL Wasser bei vorgelegt. Anschließend wurden 116.6 mg (11.9 mmol, 1.1 eq.) Natriumcarbonat in 5 mL Wasser bei Raumtemperatur zugegeben und 15 min gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Es konnten 2.10 g (10.5 mmol, **97 %**) Oxim 21 als farbloser Feststoff erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.60$ (n-Hex/EE [1:1], UV-aktiv)
 $R_f = 0.68$ (DCM/MeOH [9:1], UV-aktiv)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

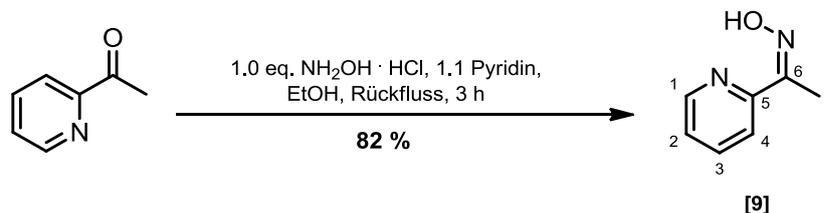
δ [ppm] = 7.25 (m, 1H, H-5), 7.32 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, H-4), 7.59 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, H-6), 7.81 (dd, $^3J = 7.8$, $^4J = 1.8$, 1H, H-3), 8.42 (br. s, 1H), 8.55 (br. s., 1H, N-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 124.0 (C7), 127.64 (C3), 127.78 (C4), 131.41 (C6), 131.49 (C2), 133.35 (C5), 145.0 (C1).

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 5.65

Synthese des Z-1-Pyridin-2-ylethanonoxim [9]



Es wurden in einem 250 mL Rundkolben 54.4 g (449 mmol, 1.0 eq.) 2-Acetylpyridin in 100 mL Ethanol gelöst. Anschließend wurden 34.3 g (494 mmol, 1.1 eq.) Hydroxylamin-Hydrochlorid und 36.5 mL (472 mmol, 1.05 eq.) Pyridin bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum aufkonzentriert und mit 100 mL Eiswasser versetzt. Anschließend wurde das ausgefallene farblose Rohprodukt filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde aus dem Filtrat bei 7 °C zweimal nachgefällt. Es konnten 49.5 g (364 mmol, **81 %**) Oxim 9 als farbloser Feststoff erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_m = 115\text{-}116 \text{ °C}$

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.65$ (DCM/MeOH, [9:1]); UV-aktiv, Vanilin = braun, Spot)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 2.40 (s, 3H, H-7), 7.28 (ddd, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, $^4J = 0.8 \text{ Hz}$, 1H, H-2), 7.69 (td, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J = 1.7 \text{ Hz}$, 1H, H-3), 7.84 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, H-4), 8.63 (d, $^3J = 4.8 \text{ Hz}$, 1H, H-1).

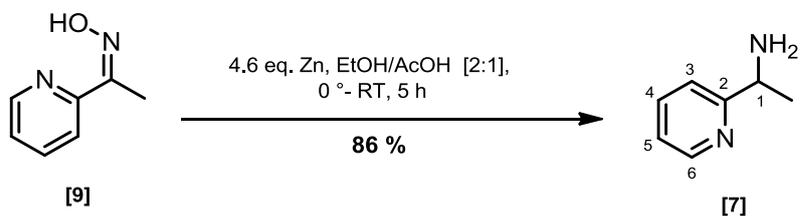
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 10.9 (C7), 120.7 (C4), 123.8 (C2), 136.6 (C3), 149.0 (C1), 154.4 (C5), 156.8 (C6).

GC-MS: (Methode A): R_t [min] = 5.18

$m/z = 51.0$ (64 %), 78.1 (100 %), 79.0 (48 %), 103.9 (29 %), 118.9 (18 %).

Synthese des 1-(Pyridin-2-yl)ethanamin [7]



Es wurden 6.3 g (47 mmol, 1.0 eq.) 1-(Pyridin-2-yl)ethanonoxim 9 in 50 mL Ethanol und 25 mL Essigsäure unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend 14.1 g (214 mmol, 4.6 eq.) Zink-Pulver zugegeben wurden. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei 0 °C und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit Natronlauge auf pH = 12 eingestellt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Das wässrige Filtrat wurde anschließend mehrmals mit Dichlormethan extrahiert bis keine UV-Auslöschung in der wässrigen Phase vorlag. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Vakuum aufkonzentriert. Es konnten 4.9 g (40 mmol, **86 %**) Amin 7 als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 8.53 (d, ³J = 4.7 Hz, 1H, H-6), 7.65 (dt, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, H-4), 7.31 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, H-3), 7.15 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 7.2 Hz, 1H, H-4), 4.16 (q, ³J = 6.7 Hz, 1H, H-1), 1.44 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, H-7).

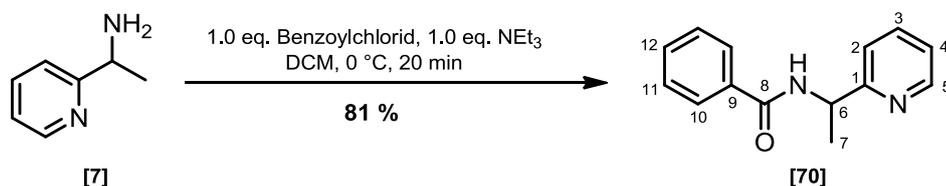
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 165.8 (C2), 149.3 (C6), 136.7 (C4), 122.0 (C3), 120.2 (C5), 52.6 (C1), 24.6 (C7).

ESI-MS: $m_{\text{ber.}} = 122.0844$ (C₇H₁₀N)
 $m_{\text{ber.}} = 123.0922$ (C₇H₁₁N)
 $m_{\text{gef.}} = 123.0916$ (100%, [M+H]⁺, C₇H₁₁N)

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 4.26

$m/z = 80.1$ (24 %), 91.1 (5 %), 104.1 (6 %), 107.1 (100 %), 121.1 (6 %).

Synthese des *N*-(1-Pyridin-2-ylethyl)benzamid [70]

Es wurden in einem ausgeheizten 50 mL Zweihalskolben 117 mg (950 μmol , 1.0 eq.) *rac*-(1-Pyridin-2-ylethyl)amin unter Stickstoff in 10 mL trockenen Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 145 μL (950 μmol , 1.0 eq.) trockenes Triethylamin sowie 122 μL (950 μmol , 1.0 eq.) frisch destilliertes Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben und 20 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit Wasser versetzt und dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 176 mg (770 μmol , 81 %) Amid 70 als gelblicher Feststoff ohne weitere säulenchromatographische Reinigung erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.8$ (DCM/MeOH [95:5]); UV-aktiv, Vanillin = gelb)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

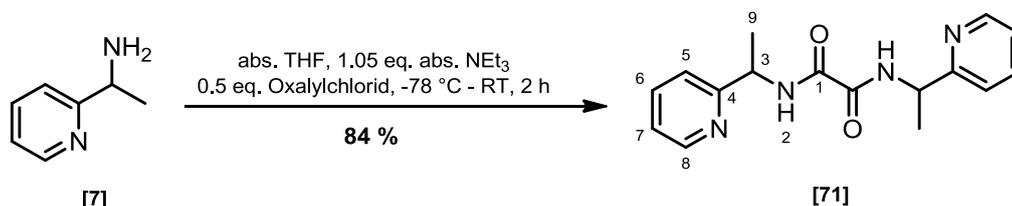
δ [ppm] = 1.58 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, H-7), 5.34 (q, $^3J = 6.8$ Hz, 1H, H-6), 7.20 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 4.9$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, H-4), 7.22-7.48 (m, 3H, H-11,11',12), 7.68 (dt, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, H-3), 7.80 (br. d, 1H, NH), 7.82 (dd, $^4J = 1.6$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, H-10,10'), 7.86 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1H, H-2), 8.59 (ddd, $^3J = 4.89$ Hz, $^4J = 1.63$ Hz, 1H, H-5).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 22.9 (C7), 50.1 (C6), 121.7 (C4), 122.5 (C2), 127.1 (C10,10'), 128.5 (C11,11'), 131.4 (C12), 134.7 (C9), 137.1 (C3), 160.9 (C1), 166.6 (C8).

GC-MS: (Methode A): R_t [min] = 7.23

$m/z = 77.1$ (100 %), 105.0 (100 %), 121.1 (100 %), 211 (14 %).

Synthese des *N,N'*-Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)oxalamid [71]

Es wurden 4.17 g (34.1 mmol, 1.0 eq.) 1-(Pyridin-2-yl)ethanamin in einem ausgeheizten 250 mL Schlenckkolben unter Stickstoff in 60 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit 4.9 mL (35.3 mmol, 1.05 eq.) Triethylamin versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf -78 °C gekühlt und 1.50 mL (17.5 mmol, 0.5 eq.) frisch destilliertes Oxalylchlorid mittels Spritze langsam zugetropft. Anschließend wurde auf Raumtemperatur für 2 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 50 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das gelbliche Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (DCM/MeOH [95:5]). Es konnten 4.26 g (14.3 mmol, **84 %**) farbloses *N,N'*-Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)oxalamid 71 erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 143\text{ °C}$

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.30$ (DCM/MeOH [95:5], UV-aktiv)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 8.52 (m, 2H, H-8), 7.81 (m, 2H, H-6), 7.43 (m, 2H, H-5), 7.31 (m, 2H, H-7), 5.11 (q, ³J = 7.0 Hz, 2H, H-3), 1.54 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H, H-9).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

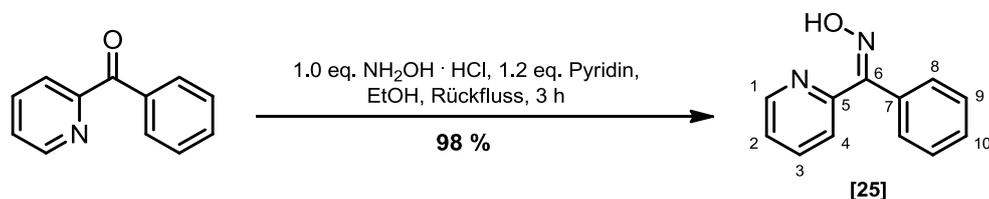
δ [ppm] = 162.2 (C4), 161.0 (C1), 150.0 (C8), 138.9 (C6), 123.9 (C5), 122.2 (C7), 51.8 (C3), 21.6 (C9).

ESI-MS: $m_{\text{ber.}} = 299.1508$ (C₁₆H₁₉N₄O₂)

$m_{\text{gef.}} = 299.1507$ (100%, [M+H]⁺, C₁₆H₁₉N₄O₂)

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.75

$m/z = 78.1$ (20 %), 106.1 (98 %), 121.1 (3 %), 149.1 (100 %), 177.1 (2 %).

Synthese des *Z*- und *E*-Phenyl(pyridine-2-yl)methanonoxim [25]

Es wurden in einem 500 mL Rundkolben 25 g (137 mmol, 1.0 eq.) Phenyl(pyridin-2-yl)methanon und 10.8 g (0.151 mmol, 1.1 eq.) Hydroxylamin-Hydrochlorid mit 250 mL Ethanol versetzt. Anschließend wurden 13.0 mL (0.168 mmol, 1.2 eq.) Pyridin zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter 3 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum auf die $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens aufkonzentriert, auf 0 °C gekühlt und mit 150 mL Eiswasser versetzt. Anschließend wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 26.6 g (134 mmol, **98 %**) Oxim 25 als farbloser Feststoff erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.4$ (DCM/MeOH [98:2]; UV-aktiv, Vanillin= hellbraun)

$R_f = 0.32$ (EE/n-Hex [1:1]; UV-aktiv)

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des *Z*-Phenyl(pyridine-2-yl)methanonoxim:

δ [ppm] = 7.34 (td, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, $^4J = 1.0$, 1H, H-2), 7.39-7.51 (m, $6\text{H}_{\text{arom.}}$, H-4, H-8,8',9,9',10), 7.56 (m, 1H, H-4), 7.82 (td, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$, 1H, H-3), 8.67 (ddd, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$, 1H, H-1).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des *Z*-Phenyl(pyridine-2-yl)methanonoxim:

δ [ppm] = 124.6 (C-4), 125.0 (C-2), 128.2 - 129.5 (C-8,8',9,9',10), 136.6 (C-3), 149.1 (C-1), 152.3 (C-7), 153.1 (C-6).

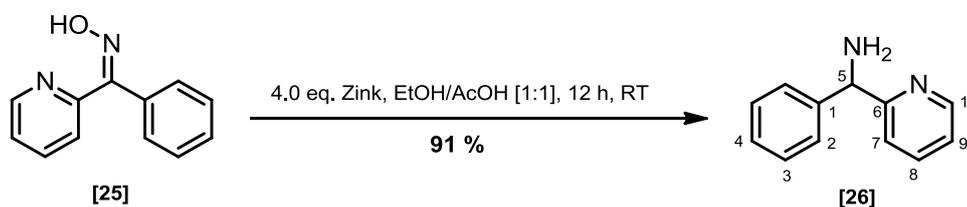
 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des *E*-Phenyl(pyridine-2-yl)methanonoxim:

δ [ppm] = 7.26 (td, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, 1H, H-2), 7.39-7.51 (m, $6\text{H}_{\text{arom.}}$, H-4, H-8,8',9,9',10), 7.68 (m, 1H, H-3), 8.63 (ddd, $^3J = 4.8 \text{ Hz}$, $^4J = 1.8 \text{ Hz}$, 1H, H-1).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des *E*-Phenyl(pyridine-2-yl)methanonoxim:

δ [ppm] = 123.0 (C4), 123.7 (C2), 128.2- 129.5 (C8,8',9,9',10), 137.6 (C3), 148.4 (C1), 154.7 (C7), 156.7 (C6)

Die zwei Stereoisomere liegen im *Z*/*E*-Verhältnis von [47:53] vor.

Synthese des *rac*-[Phenyl(pyridin-2-yl)methyl]amin [26]

In einem 1L Rundkolben wurden 10.8 g (54.6 mmol, 1.0 eq.) Phenyl(pyridine-2-yl)-methanoxim in 250 mL Ethanol und 250 mL Essigsäure bei 0 °C. Anschließend wurden portionsweise 14.3 g (218 mmol, 4.0 eq.) Zink zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur stark gerührt. Anschließend wurden 200 mL gesättigte Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben, 30 min gerührt und dreimal mit je 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuum aufkonzentriert. Das Rohprodukt wurde destillativ gereinigt ($T_B = 130\text{-}132\text{ °C}$, $p = 0.53\text{ mbar}$). Es konnten 9.4 g (51 mmol, **91 %**) Amin 26 als gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.1$ (DCM/MeOH [95:5]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

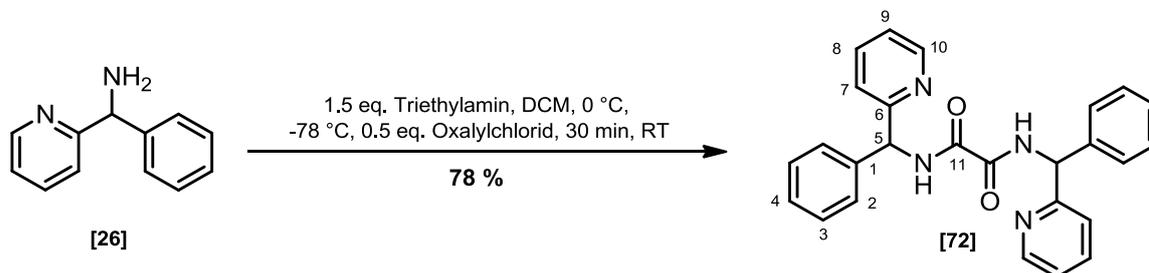
δ [ppm] = 2.19 (s, 2H, NH), 5.25 (s, 1H, H-5), 7.13 (ddd, 1H, H-4), 7.21-7.35 (m, 4H, H-2,2',3,3'), 7.4-7.43 (m, 2H, H-7,9), 7.59 (td, 1H, H-8), 8.57 (d, 1H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 61.1 (C5), 121.7 (C9), 122.0 (C7), 127.1 (C4), 127.2 (C-2,2'), 128.6 (C3,3'), 136.6 (C8), 144.8 (C1), 149.1 (C10), 162.5 (C6).

GC-MS: (Methode A): R_t [min] = 6.22

$m/z = 79.1$ (35 %), 106.1 (7 %), 167.0 (7 %), 184 (29 %, $[\text{M}]^+$).

Synthese von *rac*-N,N'-Bis[phenyl(pyridine-2-yl)methyl]ethandiamid [72]

In einem ausgeheizten 250 mL Schlenckkolben wurden 7.5 g (41 mmol, 1.0 eq.) *rac*-(Phenyl(pyridin-2-yl)methyl)amin 26 in 50 mL trockenem Dichlormethan mit 6.2 g (61 mmol, 1.5 eq.) Triethylamin unter Stickstoff bei 0 °C gelöst. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf -78 °C gekühlt und mit 2.56 g (20.4 mmol, 0.5 eq.) tropfenweise Oxalylchlorid versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gebracht und 30 min weiter gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 50 mL Wasser versetzt und anschließend dreimal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM/MeOH [95:5]) gereinigt. Es konnten 6.71 g (15.9 mmol, 78 %) Bisamid 72 als farbloser Feststoff erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.42$ (DCM/MeOH [95:5]); UV-aktiv, Schlittlers-Reagenz = gelb, Spot)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

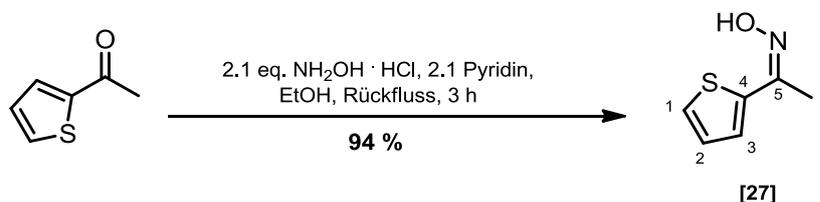
δ [ppm] = 6.08 (d, ³J = 6.7 Hz, 2H, H-5), 7.18-7.34 (m, 14H, H-2,2',3,3',4,7,9), 7.59 (t, ³J = 7.0 Hz, 2H, H-8), 8.58 (s, 2H, H-10), 9.32 (s, 2H, NH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 58.0 (C5), 122.4 (C9), 122.6 (C7), 127.5 (C4) 127.7 (C2,2'), 128.8 (C3,3'), 136.9 (C8), 140.8 (C1), 149.2 (C10), 158 (C8), 159.2 (C13).

GC-MS: (Methode D): R_t [min] = 17.8

$m/z = 79.1$ (8 %), 168.1 (100 %), 211.0 (61 %), 422.1 (< 1 %, [M]⁺)

Synthese von *Z*- und *E*-Thiophen-2-ylethanonmonooxim [27]

Es wurden in einem 500 mL Kolben 5.0 g (40 mol, 1.0 eq.) Thiophen-2-ylethanon in 250 mL Ethanol gelöst, mit 5.78 g (83.2 mol, 2.1 eq.) Hydroxylamin-Hydrochlorid und mit 5.0 mL (83 mol, 2.1 eq.) Pyridin versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss für eine Stunde bei 80 °C im Ölbad gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum aufkonzentriert und mit 300 mL Eiswasser versetzt. Anschließend wurde der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Es konnten 5.25 g (37.2 mmol, **94 %**) am Hochvakuum getrocknetes Oxim 27 erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C) des *Z*-Thiophen-2-ylethanonmonooxim:

δ [ppm] = 2.34 (s, 3H, H-6), 7.04 (dd, (dd, ³J = 3.7 Hz, ³J = 5.1 Hz, 1H, H-2), 7.27 (dd, ³J = 3.2 Hz, ⁴J = 1.13 Hz, 1H, H-3), 7.29 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, H-1), 9.21 (br. s, 1H, N-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C) des *Z*-Thiophen-2-ylethanonmonooxim:

δ [ppm] = 12.5 (C6), 126.6 (C1), 126.9 (C2), 127.3 (C3), 140.3 (C4), 151.9 (C5).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C) des *E*-Thiophen-2-ylethanonmonooxim:

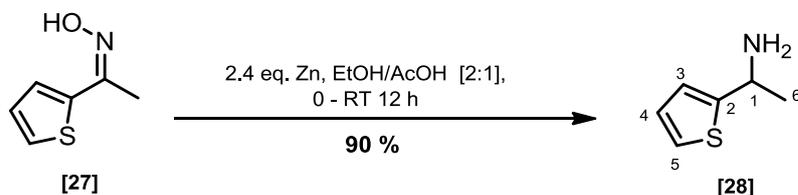
δ [ppm] = 2.30 (s, 3H, H-6), 7.13 (dd, (dd, ³J = 3.9 Hz, ³J = 5.1 Hz, 1H, H-2), 7.53 (dd, ³J = 3.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, H-3), 7.59 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, H-1), 9.21 (br. s, 1H, N-OH).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C) des *E*-Thiophen-2-ylethanonmonooxim:

δ [ppm] = 12.5 (C6), 125.8 (C1), 130.0 (C2), 132.3 (C3), 132.3 (C4), 147.2 (C5).

Die zwei Stereoisomere liegen im *Z/E*-Verhältnis von [31:69] vor.

Synthese des 1-(Thiophen-2-yl)ethanamin [28]



Es wurden in einem 1L Rundkolben 6.0 g (43 mmol, 1.0 eq.) Thiophenyl-2-yl-ethanonmonooxim 27 in 350 mL Ethanol und 150 mL Essigsäure gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 6.7 g (0.10 mol, 2.4 eq.) Zinkpulver zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 250 mL gesättigte Kaliumhydroxidlösung zugegeben, eine halbe Stunde gerührt und mehrmals mit insgesamt 500 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat, filtriert und am Vakuum aufkonzentriert. Es konnten 4.91 g (38.6 mmol, 90 %) Amin 28 als gelbliche Flüssigkeit erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.18$ (DCM/MeOH [9:1]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

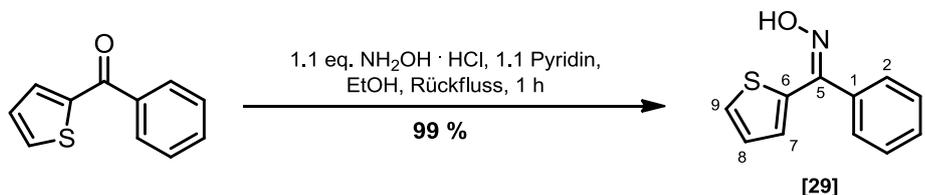
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.80 (br. s, 2H, NH), 4.38 (q, $^3J = 6.34$ Hz, $^3J = 6.59$ Hz, 1H, H-1), 6.92 (m, 1H, H-4), 7.17 (dd, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, H-5), 7.27 (dd, $^4J = 1.59$ Hz, $^3J = 3.3$ Hz, 1H, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 26.3 (C6), 47.5 (C1), 122.4 (C5), 123.6 (C4), 126.8 (C3), 152.3 (C2)

Synthese von Phenyl(thiophen-2-yl)methanonmonooxim [29]



Es wurden in einem 100 mL Rundkolben 5.0 g (26 mmol, 1.0 eq.) Phenyl(thiophen-2-yl)methanon und 1.95 g (28.1 mmol, 1.1 eq.) Hydroxylamin Hydrochlorid mit 25 mL Ethanol versetzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 2.25 mL (28.1 mmol, 1.1 eq.) Pyridin zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum auf die $\frac{1}{2}$ des ursprünglichen Volumens aufkonzentriert und mit 50 mL Eiswasser versetzt. Anschließend wurde das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert, zweimal mit 20 mL Eiswasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 5.3 g (25.8 mmol, **99 %**) Oxim 29 als farbloser Feststoff erhalten werden

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.68$ (DCM/MeOH [98:2]; UV-aktiv, Vanillin = rot, Spot)

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C)

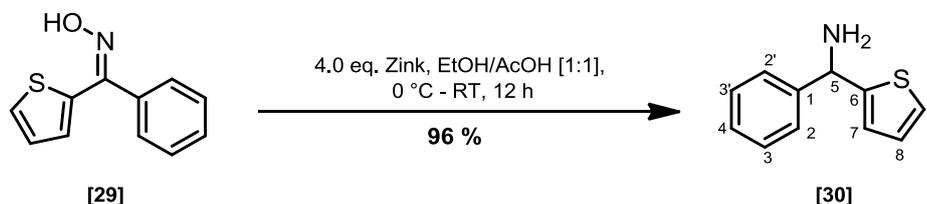
δ [ppm] = 1.90 (s, 1H, OH), 7.06 (dd, 1H, H-8), 7.23 (dd, 1H, H-7), 7.22-7.33 (m, 1H, H-9), 7.41-7.47 (m, 3H, H-3,3',4), 7.53-7.55 (m, 2H, H-2,2').

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C)

δ [ppm] = 125.7 (C9), 127.2 (C8), 127.4 (C7), 128.4 (C3,3'), 129.4 (C3,3'), 131.1 (C-2,2'), 132.4 (C4), 132.7 (C2,2'), 136.5 (C6), 149.6 (C1) 151.8 (C5) ppm.

GC-MS: (Methode A): R_t [min] = 6.34

$m/z = 77.0$ (32 %), 109.9 (49 %), 186.1 (100 %)

Synthese des *rac*-(Phenyl(thiophen-2-yl)methyl)amin [30]

Es wurden in einem 500 mL Rundkolben 2.67 g (13.2 mmol, 1.0 eq.) (*Z*)-Phenyl-(thiophen-2-yl)methanoxim 29 in 50 mL Ethanol und 50 mL Essigsäure bei 0 °C gelöst. Zu der sauren Reaktionslösung wurde portionsweise 3.47 g (53.1 mmol, 4.0 eq.) Zinkpulver zugegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 50 mL gesättigte Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben, eine halbe Stunde gerührt und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 2.4 g (13 mmol, **96 %**) Amin 30 als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.22$ (DCM/MeOH [98:2]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau, Spot)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

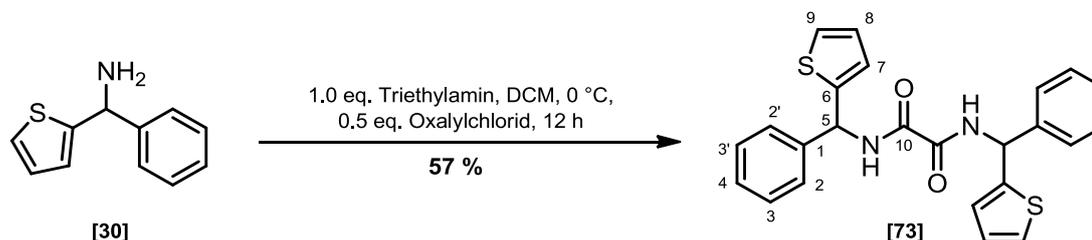
δ [ppm] = 1.95 (br. s, 2H, NH), 5.42 (s, 1H, H-5), 6.85 (td, $^3J = 3.5$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, H-7) 6.93 (dd, $^3J = 3.5$ Hz, $^3J = 5.07$ Hz, 1H, H-8), 7.21 (dd, $^4J = 1.2$ Hz, $^3J = 5.1$ Hz, 1H, H-9), 7.28 (m, 1H, H-4) 7.36 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, H-3,3') 7.43 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, H-2,2').

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 56.2 (C5), 123.9 (C7), 124.4 (C8), 126.7 (C9), 126.8 (C2,2'), 127.5 (C4), 128.7 (C-3,3'), 145.4 (C6), 150.7 (C1).

GC-MS: (Methode A): R_t [min] = 6.18

$m/z = 77.1$ (53 %), 106. (100 %), 112.1 (100 %), 173.0 (42 %), 189.1 (100 %).

Synthese des *rac*-*N,N'*-Bis[phenyl(thiophen-2-yl)methyl]ethandiamid [73]

Es wurden in einem ausgeheizten 250 mL Rundkolben wurden 2.4 g (13 mmol, 1.0 eq.) *rac*-[Phenyl(thiophen-2-yl)methyl]amin 30 in 50 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 1.7 mL (13 mmol, 1.0 eq.) Triethylamin zugegeben und auf 0 °C gekühlt. Es wurden 0.5 mL (6 mmol, 0.5 eq.) Oxalylchlorid langsam zugetropft und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser versetzt, eine halbe Stunde gerührt und dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuum aufkonzentriert. Es konnten 1.5 g (3.6 mmol, 57 %) Diamid 73 als farbloser Feststoff erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.92$ (DCM/MeOH [95:5]); UV-aktiv, Vanillin= braun)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

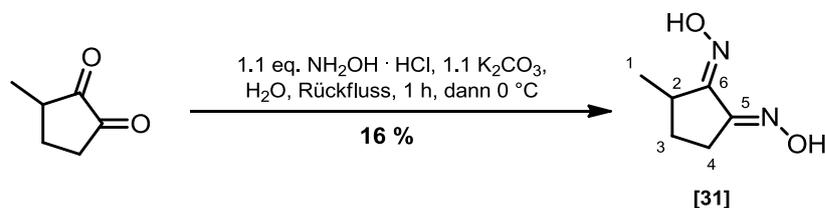
δ [ppm] = 7.25–7.28 (m, 6H, H-5,7,8), 7.50 (s, 2H, H-9), 7.59–7.63 (m, 10H, H-2,2',3,3',4), 11.03 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 53.9 (C5), 126.3 (C9), 127.1 (C7), 127.5 (C8), 128.2 (C2,2'), 128.4 (C4), 129.3 (C3,3'), 141.9 (C6), 146.0 (C1), 160.6 (C10).

GC-MS: (Methode D): R_t [min] = 14.55

$m/z = 77.1$ (17 %), 173.1 (100 %), 188.0 (47 %), 259.2 (88 %).

Synthese des 3-Methylcyclopentan-1*E*,2*E* diondioxim [31]

Es wurden 3.06 g (44.0 mmol, 2.5 eq.) Hydroxylamin Hydrochlorid in 10 mL Wasser gelöst und mit 6.08 g (43.98 mmol, 2.5 eq.) Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 1.97 g (17.59 mmol, 1.0 eq.) 3-Methylcyclopentan-1,2-dion versetzt und für 1 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ für weitere 30 min gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 400 mg (2.81 mmol, 16 %) gelblicher Feststoff erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 163\text{-}164\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

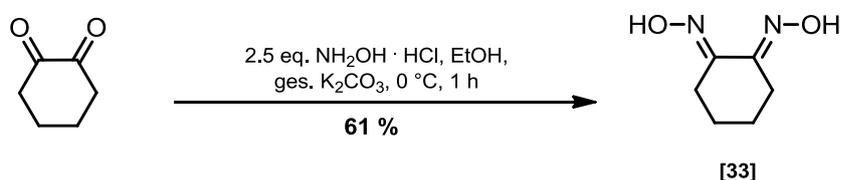
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $^6\text{d-DMSO}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$):

δ [ppm] = 1.07 (d, $^3J = 7.2\text{ Hz}$, 3H, H-1), 1.48 (m, 1H, H-2a), 1.84 (m, 1H, 2b), 2.41 (m, 1H, H-4a), 2.62 (m, 1H, H-4b), 3.16 (m, 1H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $^6\text{d-DMSO}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$):

δ [ppm] = 16.4 (C1), 24.7 (C4), 27.5 (C3), 33.2 (C2), 155.8 (C5), 159.6 (C6).

Synthese von Cyclohexan-1,2-diondioxim 33



Es wurden 100 mg (890 μmol , 1.0 eq.) kommerziell erhältliches Cyclohexan-1,2-dion in 5 mL Ethanol gelöst und mit 164 mg (2.23 mmol, 2.5 eq.) Hydroxylamin Hydrochlorid versetzt. Anschließend wurde 5 mL gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und mit 5 mL Wasser

6. Experimentaltteil

gewaschen. Es konnten 77 mg (0.54 mmol, **61 %**) farbloses Cyclohexan-1,2-diondioxim 33 erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 186-188\text{ °C}$ (Zersetzung)

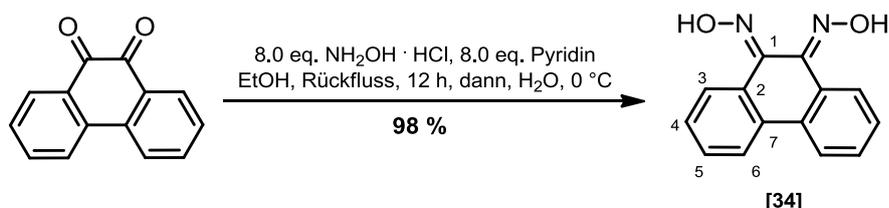
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $^6\text{d-DMSO}$, 25 °C):

δ [ppm] = 1.55 (m, 4H, H-2,2',3,3'), 2.48 (m, 4H, H-1,1',4,4'), 11.12 (s, 2H, N-OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $^6\text{d-DMSO}$, 25 °C):

δ [ppm] = 21.8 (C2,3), 24.7 (C1,4), 152.0 (C5,6).

Synthese des Phenanthren-9*E*,10*E*-diondioxim [34]



In einem 100 mL Rundkolben wurden 0.48 g (2.3 mmol, 1.0 eq.) Phenanthren-9,10-dion und 1.28 g (18.4 mmol, 8.0 eq.) Hydroxylamin Hydrochlorid in 25 mL Ethanol vorgelegt. Die Reaktionslösung wurde mit 1.46 g (18.4 mmol, 8.0 eq.) Pyridin versetzt und 12 h unter Rückfluss gerührt. Die abgekühlte Lösung wurde mit 50 mL Eiswasser versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Es konnten 537 mg (2.25 mmol, **98 %**) 1,2-Dioxim 34 als grüner Feststoff erhalten werden.

Physikalische Eigenschaften: $T_M = 201\text{ °C}$ (Zersetzung)

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.62$ (n-Hex/EE [1:1], UV-aktiv, Fluoreszenz)

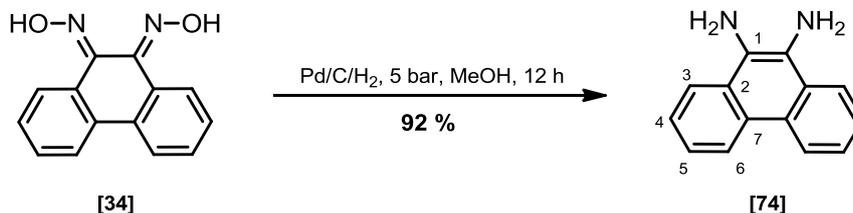
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}^6\text{-DMSO}$, 20 °C):

δ [ppm] = 7.77 (dt, 2H, H-5,5'), 7.88 (m, 2H, H-4,4'), 8.51 (dd, 2H, $^3J = 7.8\text{ Hz}$, $^4J = 1.5\text{ Hz}$, 2H, H-3,3'), 8.69 (d, $^3J = 8.2\text{ Hz}$, 2H, H-6,6')

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{d}^6\text{-DMSO}$, 20 °C):

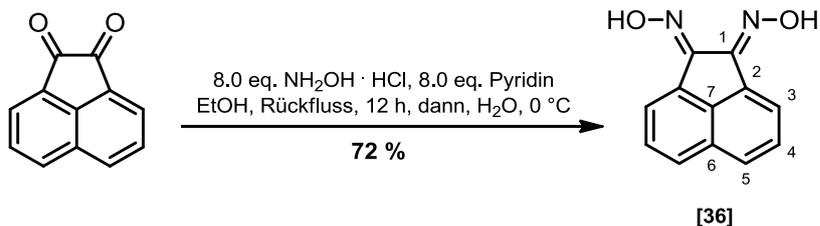
δ [ppm] = 119.2 (C2,2'), 124.9 (C6,6'), 125.9 (C5), 129.4 (C4,4'), 131.7 (C3,3'), 147.7 (C7,7'), 150.6 (C1,1').

Synthese von Phenanthren-9,10-diamin [74]



Es wurden 500 mg (2.1 mmol, 1.0 eq.) Phenanthren-9*E*,10*E*-diondioxim 34 in 50 mL Methanol gelöst und mit 0.15 g (0.21 mmol, 0.1 eq.) 20 %iges Palladium auf Kohle versetzt. Die Reaktionslösung wurde im Hochdruckreaktor bei Wasserstoffdruck von 5 bar für 12 h gerührt. Anschließend wurde die Aktivkohle abfiltriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 0.40 g (1.9 mmol, 92 %) des Produktes 74 als hellbrauner Feststoff erhalten werden.

Synthese des Acenaphthylen-1,2-diondioxim [36]



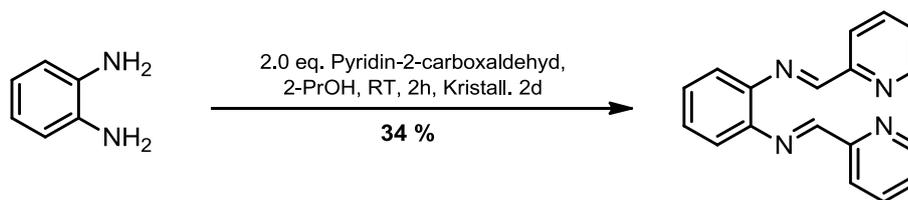
In einem 250 mL Rundkolben wurden 1.0 g (5.49 mmol, 1.0 eq.) Acenaphthylen-1,2-dion und 3.05 g (43.9 mmol, 8.0 eq.) Hydroxylamin Hydrochlorid in 30 mL Ethanol vorgelegt. Anschließend wurden 3.74 g (43.9 mmol, 8.0 eq.) Pyridin zugegeben und 12 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit 100 mL Eiswasser versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Es konnten 839 mg (3.95 mmol, 72 %) 1,2-Dioxim 36 als hell grüner Feststoff erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 225\text{-}226 \text{ °C}$ (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d^6 -DMSO, 20 °C):

δ [ppm] = 3.32 (s, 2H), 7.69 (t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, H-4,4'), 7.99 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H, H-5,5'), 8.35 (d, $^3J = 5.9 \text{ Hz}$, 2H, H-3,3').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d^6 -DMSO, 20 °C): δ [ppm] = 125.4 (C3,3'), 127.4 (C5,5'), 128.4 (C4,4'), 128.9 (C2,2'), 130.2 (C7,7'), 133.3 (C6,6'), 148.9 (C1,1').

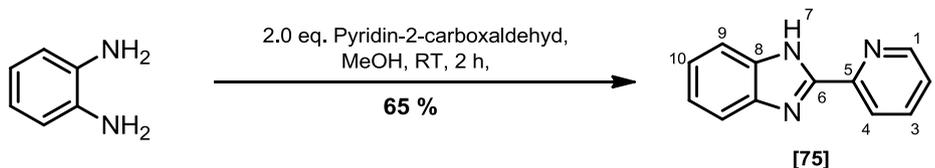
Synthese des Bis(pyridin-2-ylmethylene)-1,2-diaminobenzol⁷⁵

Es wurden 810 mg (0.75 mmol, 1.0 eq.) frisch umkristallisiertes 1,2-Diaminobenzol mit 1.60 g (1.50 mmol, 2.0 eq.) 2-Pyridincarboxaldehyd in 25 mL 2-Propanol gelöst. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend am Vakuum auf ca. 10 mL aufkonzentriert. Die Reaktionslösung wurde 2 Tage bei 20 °C gelagert. Anschließend wurde der farblose Feststoff filtriert, mit kleinen Menge Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 72 mg (0.25 mmol, 34 %) farbloser Feststoff erhalten werden.

Physikalische Eigenschaften: $T_M = 211\text{ °C}$

GC-MS (Methode C): $R_t = 13.0\text{ min}$

$m/z = 78.1\text{ (10\%)}, 105.1\text{ (5\%)}, 167.1\text{ (17\%)}, 195.1\text{ (100\%, [M])}$.

Analytik des Nebenprodukts 2-(Pyridin-2-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazol [75]

Physikalische Eigenschaften: $T_M = 223\text{-}224\text{ °C}$

GC-MS (Methode A): $t_R = 7.39\text{ min}$; (Methode C): $t_R = 10.88\text{ min}$

$m/z = 78.1\text{ (10\%)}, 105.1\text{ (5\%)}, 167.1\text{ (17\%)}, 195.1\text{ (100\%, [M])}$.

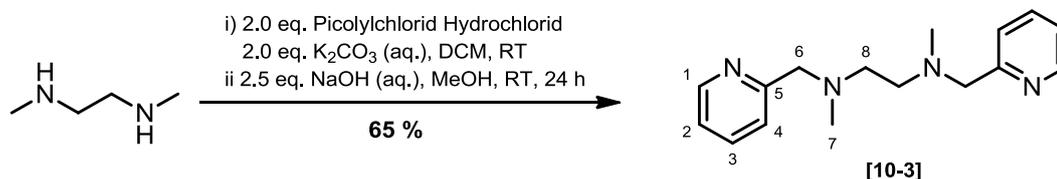
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 7.21 (dd, $^3J = 6.1\text{ Hz}$, $^3J = 3.2\text{ Hz}$, 2H, H-10,10'), 7.46 (ddd, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, $^3J = 4.8\text{ Hz}$, $^4J = 1.2\text{ Hz}$, 1H, H-2), 7.62 (dd, $^3J = 5.6\text{ Hz}$, $^3J = 3.2\text{ Hz}$, 2H, H-9,9'), 7.95 (dt, $^3J = 7.9\text{ Hz}$, $^3J = 7.7\text{ Hz}$, $^4J = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H-3), 8.31 (td, $^3J = 7.9\text{ Hz}$, $^4J = 1.0\text{ Hz}$, H-4), 8.69 (ddd, $^3J = 4.8\text{ Hz}$, $^4J = 1.7\text{ Hz}$, 1H, H-1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, 20 °C): δ [ppm] = 115.0 (C9), 121.1 (C4), 122.0 (C10), 124.1 (C2), 135.0 (C8), 136.9 (C3), 148.4 (C5), 148.9 (C1), 150.5 (C6).

⁷⁵ Inorg. Chimica Acta, **2005**, 358, 3115-3121

6.2 Synthesevorschriften zur Darstellung des Ligandensystems BPMEN

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin [10-3]^{76,77}

In einem 100 mL Rundkolben wurden 0.84 mL (7.8 mmol, 1.0 eq.) *N,N'*-Dimethyl-1,2-diaminoethan **10c** in 25 mL Methanol vorgelegt. Zu der Lösung wurden 10 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung (20 mmol, 2.5 eq.) zugegeben. Anschließend wurden 2.60 g (15.6 mmol, 2.0 eq.) 2-Chlorpicolin Hydrochlorid separat in 10 mL gesättigter Kaliumcarbonatlösung aufgenommen und dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zu der methanolischen Lösung zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlung wurde mit 20 mL 1 N Natriumhydroxid-Lösung verdünnt und fünfmal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, unter verminderten Druck aufkonzentriert und am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1.38 g (5.10 mmol, **65 %**) säulenchromatographisch gereinigter Ligand BPMEN 10-3 als rötliches Öl (DCM/MeOH(NH₃) [9:1]) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 2.23 (s, 6H, H-7,7'), 2.60 (s, 4H, H-8,8'), 3.64 (s, 4H, H-6,6'), 7.07–7.11 (m, 2H, H-2,2'), 7.36 (d, 2H, H-4,4'), 7.58 (t, 2H, H-3,3'), 8.49 (d, 2H, H-1,1').

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 43.0 (C-7,7'), 55.7 (C-8,8'), 64.3 (C-6,6'), 122.0 (C-2,2'), 123.1 (C-4,4'), 136.9 (C-3,3'), 149.2 (C-1,1'), 159.6 (C-5,5').

GC-MS: (Methode A): R_t = 7.42 min

m/z = 65 (36.1 %), 92.0 (100 %), 93.0 (62.6 %), 121.0 (4.5 %), 135.0 (100 %), 136.0 (38.5 %), 148.0 (51.6 %), 178.0 (5.5 %), 270.1 (1.5 %, [M]).

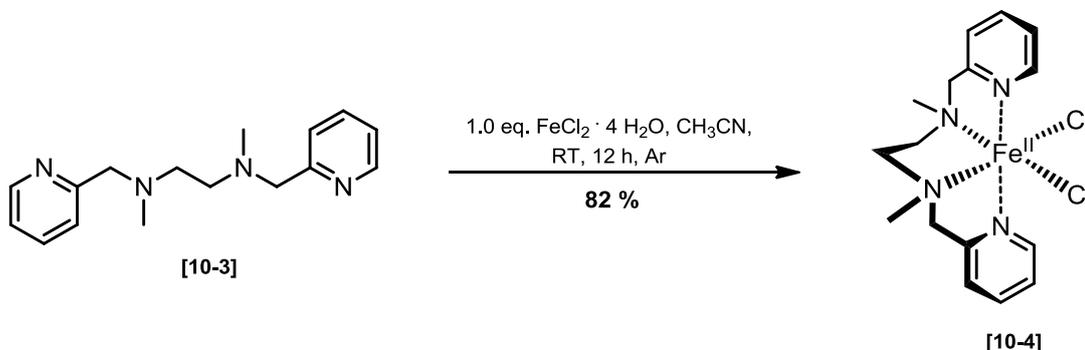
IR-Spektroskopie: ν [cm⁻¹] = 2944 (w), 2788 (w), 1589 (m), 1569 (m), 1433 (m).

MS-ESI: m_{ber.} = 270.18 (C₃₂H₄₄N₈)

m_{gef.} = 271.0 (100%, [M+H]⁺, C₃₂H₄₅N₈)

⁷⁶ H. Toftlund, E. Pedersen, S. Yde-Andersen, Acta Chem. Scand., **1984**, *38*, 693-697.

⁷⁷ T. Okuno, S. Ito, S. Ohba, Y. Nishida, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1997**, 3547.

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$:^{78,79}[(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)eisen]dichlorid [10-4]

In einem 50 mL Schlenckkolben wurden 1.0 g (3.70 mmol) Ligand BPMEN 10-3 in 20 mL frisch destilliertem Acetonitril gelöst. Anschließend wurde die Lösung im Ultraschallbad für 30 min mit Argon gespült. Unter Stickstoffatmosphäre wurden 735 mg (3.70 mmol, 1.0 eq.) festes Eisen(II)chlorid Tetrahydrat zugegeben. Die rotgelbe Lösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde filtriert, mit kaltem Acetonitril gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurde das Filtrat auf die Volumenhälfte aufkonzentriert und der Komplex durch Zugabe von Diethylether nach gefällt. Es konnten 1.20 g (3.02 mmol, **82 %**) Komplex 10-4 als gelber Feststoff erhalten werden

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 2974 (w), 1601 (m), 1467 (m), 1432 (s), 1371 (m), 1303 (m), 1264 (m), 1195 (m), 1154 (m), 1080 (m), 1052 (m), 1025 (m), 1014 (m), 978 (m), 754 (s).

ESI-MS:

$m_{\text{ber.}} = 361.08$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{FeCl}$)
 $m_{\text{gef.}} = 361.0$ (100 %, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{FeCl}$)
 $m_{\text{gef.}} = 395.9$ (45 %, $[\text{M}-\text{H}]^+$, $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{N}_8\text{FeCl}_2$)

FAB-MS:

$m_{\text{ber.}} = 396.06$ ($[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$, $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{FeCl}_2$)
 $m_{\text{gef.}} = 396.1$ (15 %, $[\text{M}+\text{H}]^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 361.1$ (100 %, $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]^+$)

Elementaranalyse:

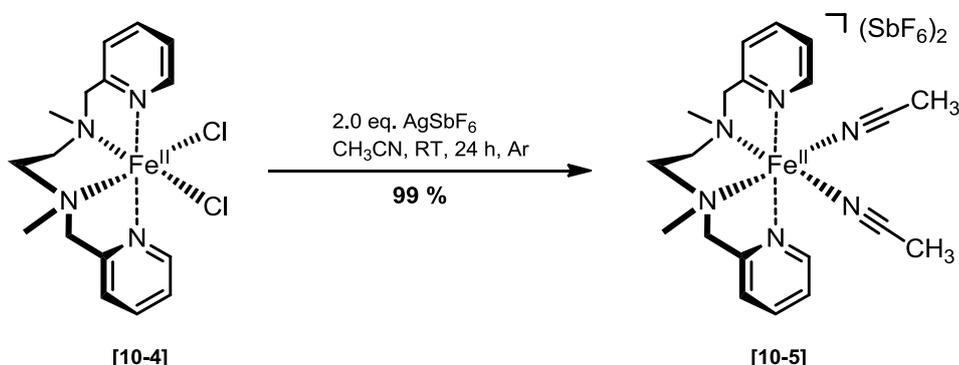
berechnet: C: 48.39 %, H: 5.58 %, N: 14.11 %, Fe: 14.06 %, Cl: 17.85 %
 ermittelt: C: 48.08 %, H: 5.57 %, N: 14.28 %

EPR: diamagnetisch

⁷⁸ K. Chen, L. Que Jr., Chem. Commun., **1999**, 1375.

⁷⁹ M. C. White, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, J. Am. Chem. Soc., **2001**, *123*, 7194-7195.

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPMEN})](\text{SbF}_6)_2$: [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-di(hexa-fluoroantimonat) [10-5]⁸⁰



In einem ausgeheizten 100 mL Schlenckkolben wurden 1.0 g (2.5 mmol, 1.0 eq.) festes $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ 10d in 30 mL Acetonitril suspendiert. Anschließend wurde die Suspension 30 min mit Argon gespült. Im Stickstoffgegenstrom wurde langsam 1.73 g (5.04 mmol, 2.0 eq.) frisch getrocknetes Silberhexafluoroantimonat zu der heterogenen Mischung zugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Lichtausschluss 24 h gerührt und anschließend zentrifugiert. Die violette Lösung wurde separiert und unter reduzierten Druck aufkonzentriert. Der entstandene violette Feststoff wurde je zweimal in 5 mL Acetonitril aufgenommen und mittels 0.2 μm Feinfilterspritze gefiltert. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 2.21 g (2.51 mmol, 99 %) Komplexe $[\text{Fe}(\text{BPMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ 10-5 als violetter Feststoff erhalten.

Es wurden 50 mg (0.057 mmol) $[\text{Fe}(\text{BPMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ in 1 mL Acetonitril gelöst und anschließend mittels Diffusionsmethode durch Diethylether unter Stickstoff (spezielle Inert-Glasapparatur⁸¹) kristallisiert.

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 877.96$ $[\text{Fe}(\text{BPMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$
 $m_{\text{ber.}} = 561.01$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{FeSbF}_6$)
 $m_{\text{gef.}} = 561.0$ (30 %, $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{SbF}_6]^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 345.1$ (100 %, $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{F}]^+$)
 anionenunabhängige mononukleare Systempeaks:
 $m_{\text{gef.}} = 478.1$ (21 %), 497.1 (27 %)

IR-Spektroskopie: ν [cm^{-1}] = 1610 (m), 1572 (w), 1483 (m), 1448 (m), 1374 (m), 1303 (m), 1161 (m), 1057 (m), 1024 (m), 977 (m), 949 (m), 803 (w), 763 (m), 745 (m), 652 (sh.), 566 (w), 506 (m).

⁸⁰ M. C. White, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, J. Am. Chem. Soc., **2001**, *123*, 7194-7195.

⁸¹ S. Eckert, M. Tretbar, 2008, Leipzig, techn. Zeichnung der Inert-Kristallisationsapparatur.

6. Experimentaltteil

Kristalldaten: empirische Formel: $C_{20}H_{28}F_{12}FeN_6Sb_2$

Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2(1)/c$

$R_{int} = 0.067$

Elementarzelle: $a = 17.418(3)$, $b = 20.415(4)$, $c = 17.204(3)$,
 $\beta = 91.91(3)$

Volumen = 6114.3 \AA^3 ; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 8$

Kristallfarbe, -habitus: violette Prismen

Kristallgröße: $0.2 \times 0.2 \times 0.15 \text{ mm}$

Absorptionskoeffizient = 2.375 mm^{-1}

Temp.: 213.15 K

Restelektronendichte: $\rho_{el(max)} = 2.394 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$, $\rho_{el(min)} = -1.509 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$

Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R1 = 0.034$

R indices [all data]: $wR2 = 0.092$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert^{82,83}.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1

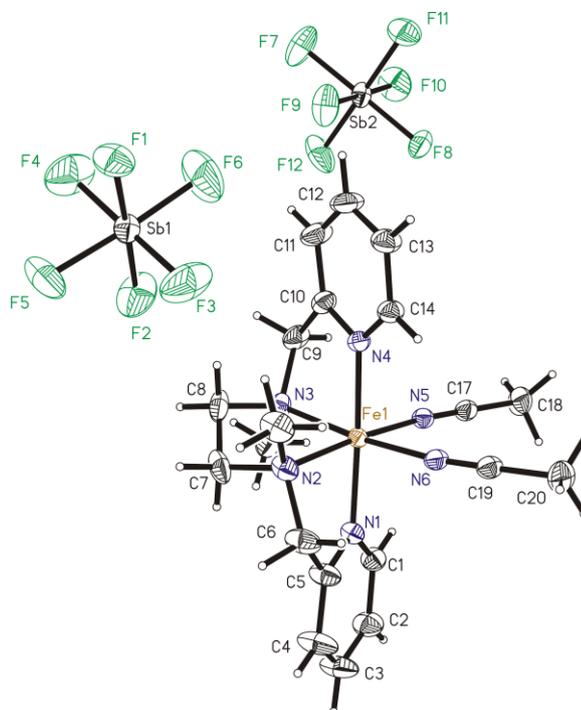


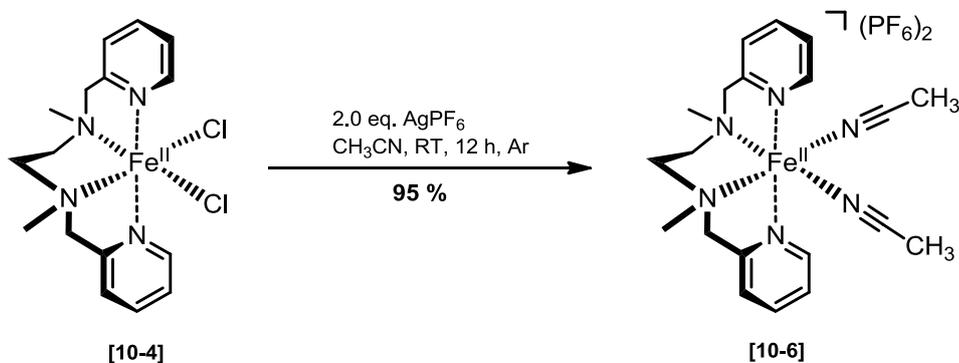
Abb. 49: Kristallstruktur von $[Fe(BPMEN)(CH_3CN)_2](SbF_6)_2$

⁸² SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467.

⁸³ G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

Synthese von Komplex [Fe^{II}(BPMEN)](PF₆)₂:

[(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-di(hexafluorophosphat) [10-6]



Es wurden in einem 10 mL Rundkolben 58 mg (0.15 mmol, 1.0 eq.) [Fe(BPMEN)]Cl₂ in 5 mL mit Argon entgastem Acetonitril suspendiert. Anschließend wurde unter Stickstoff 75 mg (0.30 mmol, 2.0 eq.) festes Silberhexafluorophosphat zugegeben und 24 h unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde die bräunliche Suspension zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde mittels 0.2 μm Feinfilterspritze filtriert, aufkonzentriert und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 97 mg (0.14 mmol, 95 %) Komplex 10-6 als gelbbrauner Feststoff erhalten werden.

Es wurden 50 mg (0.057 mmol) [Fe(BPMEN)(CH₃CN)₂](PF₆)₂ in 1 mL Acetonitril gelöst und anschließend mittels Diffusionsmethode durch Diethylether unter Stickstoff (spezielle Inert-Glasapparatur⁶) kristallisiert.

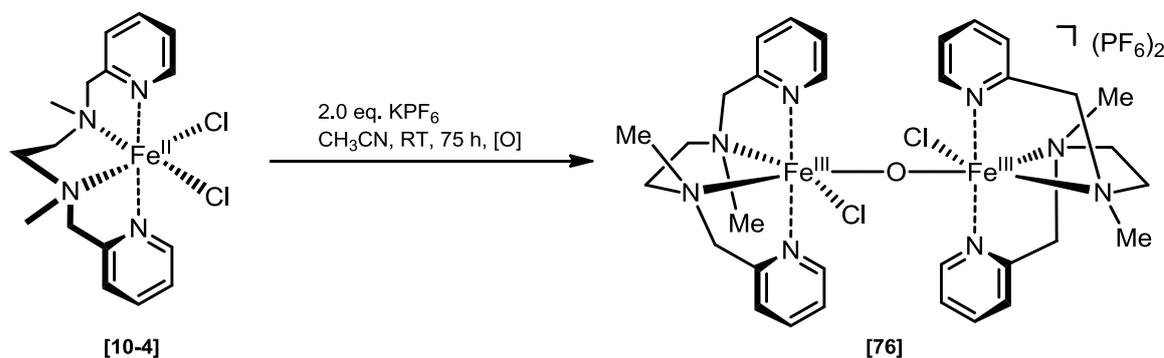
ESI-MS-HR: $m_{\text{gef.}} = 271.1917$ (BPMEN+H⁺), $m_{\text{ber.}} = 270.18$ (C₁₆H₂₂N₄)
 $m_{\text{gef.}} = 371.1165$ (Systempeak: Differenz Δ = 99.9248)

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 698.10$ ([Fe(BPMEN)(CH₃CN)₂](PF₆)₂)
 $m_{\text{gef.}} = 345.1$ (100 %, [Fe(BPMEN)F]⁺)
 anionenunabhängige mononukleare Systempeaks:
 $m_{\text{gef.}} = 478.1$ (48 %); 497.1 (37 %)

IR-Spektroskopie: ν [cm⁻¹] = 1612 (m), 1448 (m), 1374 (w), 1304 (m), 1227 (w), 1150 (m), 1071 (w), 1058 (w), 1027 (m), 963 (w), 828 (sh), 762 (sh), 740 (sh), 651 (m), 555 (sh), 525 (m), 506 (m), 423 (m), 400 (w).

Elementaranalyse [%]:

berechnet: C: 34.40, H: 4.04, N: 12.04, Fe: 8.00, P: 8.87, F: 32.65.
 ermittelt: C: 33.96, H: 4.26, N: 10.94.

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ [76]

Es wurden 100 mg (0.252 mmol) $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ in 5 mL Acetonitril suspendiert und mit 93 mg festem (0.50 mmol, 2.0 eq.) Kaliumhexafluorophosphat versetzt. Die Reaktionslösung wurde 48 h aerob bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wurde feinfiltriert (0.2 μm Cellulosefilter) und am Vakuum aufkonzentriert. Es wurden 161 mg (0.154 mmol, **62 %**) Produkt 76 als rotbrauner Feststoff isoliert. Es wurden 30 mg Komplex 76 mittels Abdampfmethode aerob kristallisiert.

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 1043.12$ ($[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$)
 $m_{\text{gef.}} = 757.2$ (46 %, $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-F}^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 741.2$ (37 %, $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{F}_2]^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 722.2$ (14 %, $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{F}]^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 361.0$ (100 %, $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]^+$)
keine anionenunabhängigen mononuklearen Systemspeaks

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 2905 (w), 1608 (m), 1571 (w), 1480 (m), 1439 (m), 1374 (w), 1303 (m), 1266 (w), 1190 (w), 1061 (w), 1023 (m), 978 (m), 829 (sh), 793 (sh), 762 (sh), 647 (m), 555 (sh), 506 (m), 465 (m), 421 (m).

Kristalldaten: empirische Formel: $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{Fe}_2\text{N}_{10}\text{OP}_2$

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1

$R_{\text{int}} = 0.0517$

Elementarzelle: $a = 8.307(1)$, $b = 11.264(1)$, $c = 13.450(2)$,

$\alpha = 70.44(1)$, $\beta = 83.88(1)$, $\gamma = 82.37(1)$

Volumen = $1172.7(3) \text{ \AA}^3$; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 1$

Kristallfarbe, -habitus: rotgelbe Prismen

Kristallgröße: 0.1 x 0.15 x 0.1 mm

6. Experimentaltteil

Absorptionskoeffizient = 0.891 mm^{-1}

Temp.: 213(2) K

Restelektronendichte: $\rho_{\text{el(max)}} = 0.708 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el(min)}} = -0.788 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$

Final R indices [I>2 sigma(I)]: R1 = 0.047

R indices [all data]: wR2 = 0.139

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Es liegen pro asymmetrische Einheit zwei Moleküle Acetonitril vor und wurden nicht visualisiert^{84,85}.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1

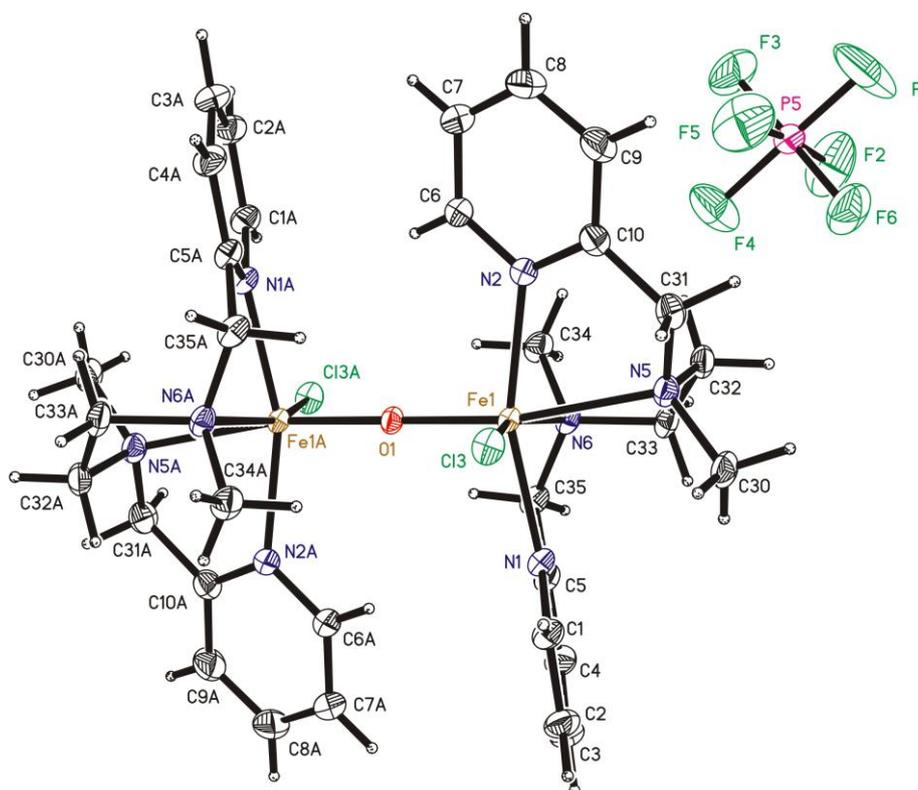


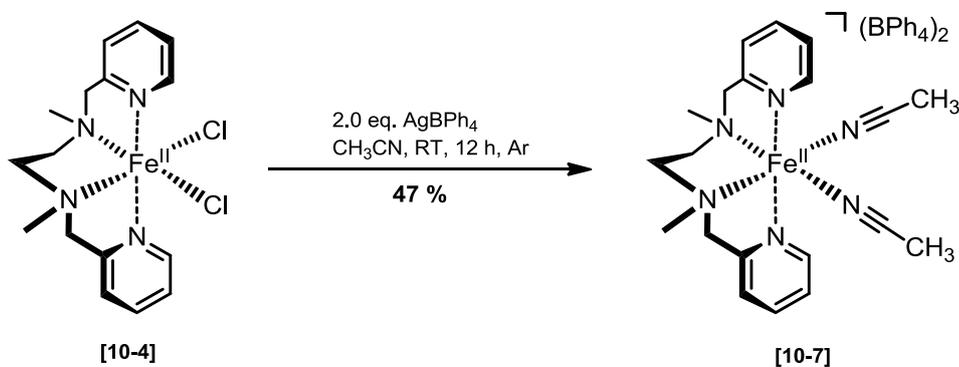
Abb. 50: Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$

⁸⁴ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467.

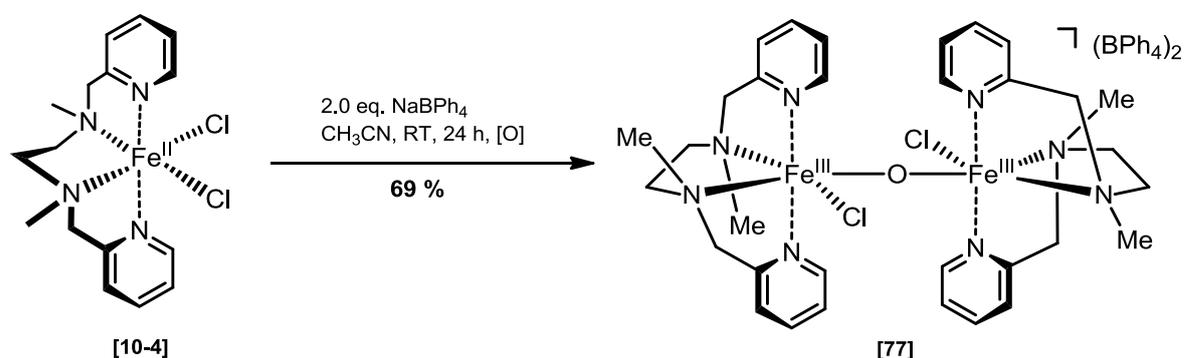
⁸⁵ G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPMEN})](\text{BPh}_4)_2$:

$[(N,N'$ -Dimethyl- N,N' -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-di(tetra-phenylboran) [10-7]



Es wurden 215 mg (0.503 mmol, 2.0 eq) frisch hergestelltes Silbertetraphenylborat in einem 50 mL Schlenckkolben unter Argon und Lichtausschluss vorgelegt. Anschließend wurden 15 mL entgastes Acetonitril (Ultraschallbad, Argon) zugegeben und mit 100 mg (0.25 mmol, 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ versetzt. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde fein filtriert und unter verminderten Druck das Lösungsmittel entfernt. Es konnten 126 mg (0.115 mmol, **46 %**) Produkt 77 als hellgrauer Feststoff erhalten werden.

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{BPh}_4$ [77]

Es wurden 171 mg (0.499 mmol, 2.0 eq) fein gemörstertes Natriumtetraphenylborat in einem 50 mL Schlenckkolben unter Argon vorgelegt. Anschließend wurden 15 mL mit Argon entgastes Acetonitril zugegeben und mit 100 mg (0.25 mmol, 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ versetzt. Die Reaktionslösung rührte 24 h bei Raumtemperatur unter aeroben Bedingungen. Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde fein filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es wurden 240 mg (0.172 mmol, **69 %**) Produkt 78 als hellbraun-graues Pulver erhalten.

Es wurden 30 mg Produkt in 3 mL Acetonitril aufgenommen und mittels Abdampf-methode unter aeroben Bedingungen kristallisiert.

FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 1376.50$ ($\text{C}_{80}\text{H}_{84}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}$)
 $m_{\text{ber.}} = 361.08$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{FeCl}$)
 $m_{\text{gef.}} = 361.1$ (95%, $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]^+$, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{FeCl}$)
 $m_{\text{gef.}} = 329.0$ (100%, n.z.)

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3054 (w, BPh_4 : $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2985 (w), 1607 (m), 1579 (w), 1479 (m), 1445 (m), 1437 (m), 1371 (w), 1302 (m), 1265 (m), 1185 (w), 1156 (w), 1056 (m), 1022 (m), 975 (m), 844 (m), 812 (m), 763 (m), 762 (sh), 743 (sh), 733 (sh), 647 (m), 485 (m), 466 (m), 416 (m).

Kristalldaten: empirische Formel: $\text{C}_{84}\text{H}_{90}\text{N}_{10}\text{OFe}_2\text{Cl}_2\text{B}_2$

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1

$R_{\text{int}} = 0.078$

Elementarzelle: $a = 12.222(3)$, $b = 13.254(2)$, $c = 14.321(3)$

$\alpha = 115.64(2)$, $\beta = 95.89(2)$, $\gamma = 106.29(2)$

6. Experimentaltteil

Volumen = 1938.9(27) Å³; Anzahl der Formeleinheiten Z = 1

Kristallfarbe, -habitus: rote Prismen

Kristallgröße: 0.1 x 0.1 x 0.1 mm

Absorbtionskoeffizient = 0.495 mm⁻¹

Temp.: 213(2) K

Restelektronendichte: $\rho_{el(max)} = 0.363 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{el(min)} = -0.233 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$

Final R indices [I>2 sigma(I)]: R1 = 0.065

R indices [all data]: wR2 = 0.159

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Es liegen pro asymmetrische Einheit zwei Moleküle Acetonitril vor und wurden nicht visualisiert^{86,87}.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1

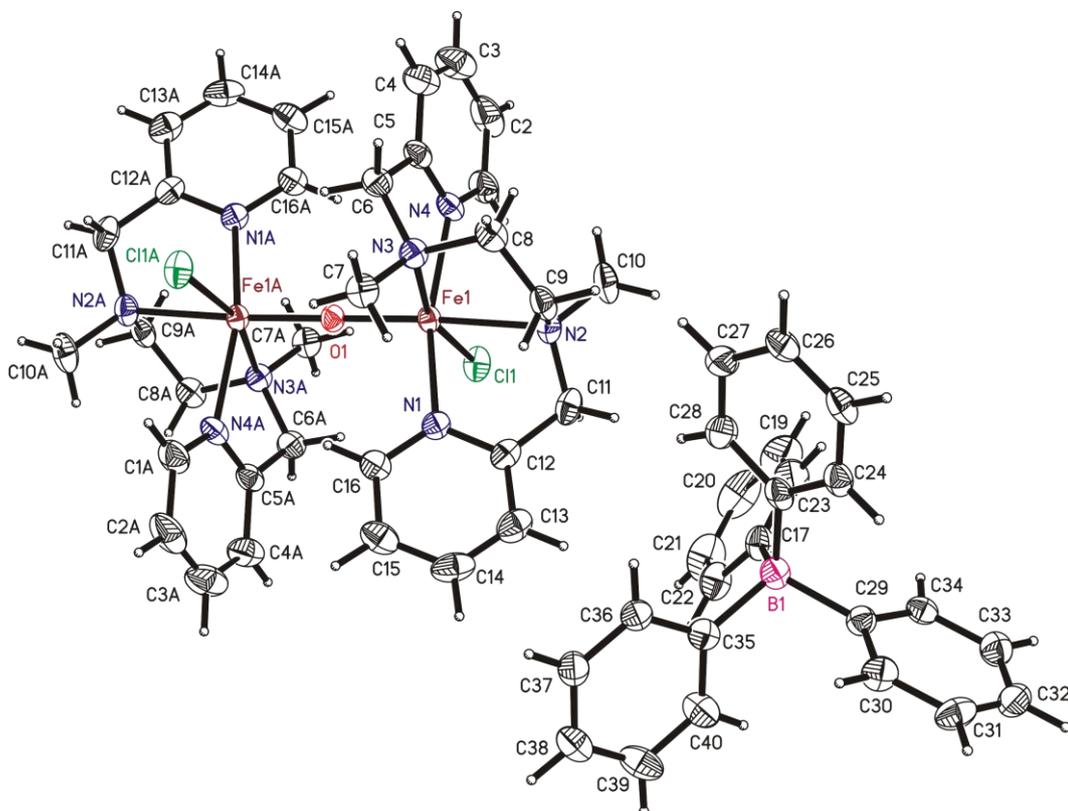


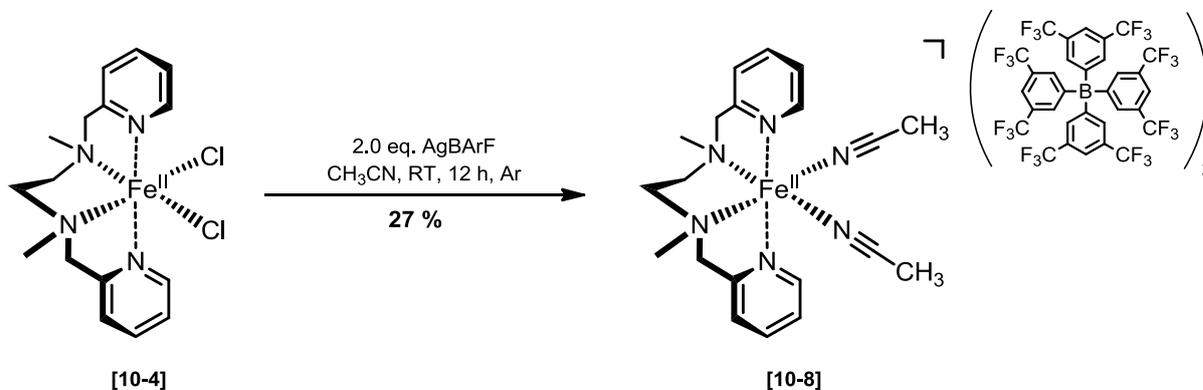
Abb. 51: Kristallstruktur von [Fe(BPMEN)Cl]-O-[Fe(BPMEN)Cl](BPh₄)₂

⁸⁶ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467.

⁸⁷ G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPMEN})](\text{BArF})_2$:

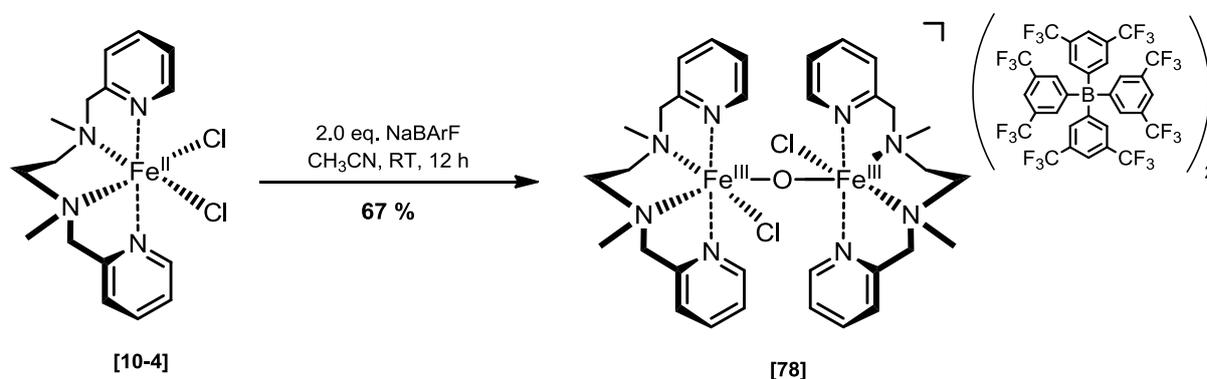
$[(N,N'$ -Dimethyl- N,N' -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-di(tetra-(3,5-bis(trifluoromethylphenyl))borat) [10-8]



Es wurden 0.49 g (0.50 mmol, 2.0 eq) frisch hergestelltes Silber-BArF in einem verdunkelten 25 mL Schlenckkolben unter Argon vorgelegt. Anschließend wurde 10 mL entgastes Acetonitril (Ultraschallbad, Argon) zugegeben und mit 100 mg (0.25 mmol, 1.0 eq.) festes $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ versetzt. Die Reaktionslösung wurde 22 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert, feinfiltriert, unter verminderten Druck aufkonzentriert und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 0.29 g (0.23 mmol, **27 %**) dunkelbraunes $[\text{Fe}(\text{BPMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BArF})_2$.

FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 2134.3$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BArF})_2$, $\text{C}_{84}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{F}_{48}\text{FeN}_6$
 $m_{\text{ber.}} = 361.08$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{FeCl}$)
 $m_{\text{gef.}} = 361.3$ (100%, $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 345.3$ (20%, $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{F}]^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 492.5$ (22%, n.z.)

ESI-MS (neg): $m_{\text{ber.}} = 863.06$ ($[\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{12}]^-$, BArF-Anion)
 $m_{\text{gef.}} = 863.06$ (100%, $[\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{12}]^-$)

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}](\text{BARf})_2$ [78]

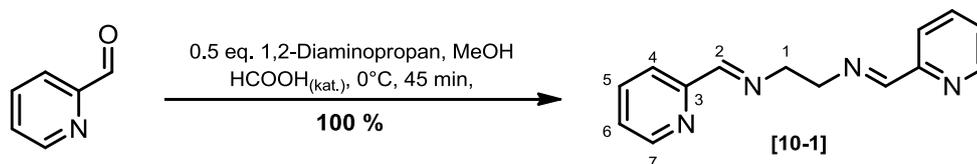
Es wurden 112 mg (0.125 mmol, 2.0 eq) Natrium-BARf in einem 25 mL Schlenckkolben unter Argon und Lichtausschluss vorgelegt. Anschließend wurden 10 mL entgastes Acetonitril (Ultraschallbad, Argon) zugegeben und mit 25 mg (63 μmol , 1.0 eq.) festes $[\text{Fe}(\text{BPMEN})]\text{Cl}_2$ versetzt. Die Reaktionslösung rührte 22 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss. Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert, die überstehende Lösung feinfiltriert, aufkonzentriert und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 0.11 mg (42 μmol , 67 %) als dunkelvioletter Feststoff isoliert werden.

FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 2464.3012$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}](\text{BARf})_2$
 $m_{\text{ber.}} = 1601.2363$ ($\text{C}_{64}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{FeCl}_2\text{BF}_{24}\text{O}$)
 $m_{\text{gef.}} = 1601.5$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}](\text{BARf})^+$
 Isotopenmuster: 1602.4 [45 %], 1603.4 [76 %], 1604.3 [35 %]
 $m_{\text{gef.}} = 361.1$ [100 %, $[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]^+$]
 keinen anionenunabhängigen mononuklearen Systemspeak

ESI-MS: $m_{\text{ber.}} = 2464.3012$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}](\text{BARf})_2$
 $m_{\text{ber.}} = 361.0882$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{FeCl}$)
 $m_{\text{gef.}} = 361.0876$ ($[\text{Fe}(\text{BPMEN})\text{Cl}]^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 1601.2347$ ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEN})\text{Cl}](\text{BARf})^+$)

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 1609 (m), 1447 (w), 1353 (sh), 1272 (sh), 1112(br. sh), 1052 (m), 1022 (m), 978 (w), 975 (w), 886 (sh), 838 (sh), 803 (w), 681 (sh), 669 (sh), 649 (w), 580 (w), 559 (w), 449 (w).

Alternative Synthese von BPMEN: *N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diimin [10-1]

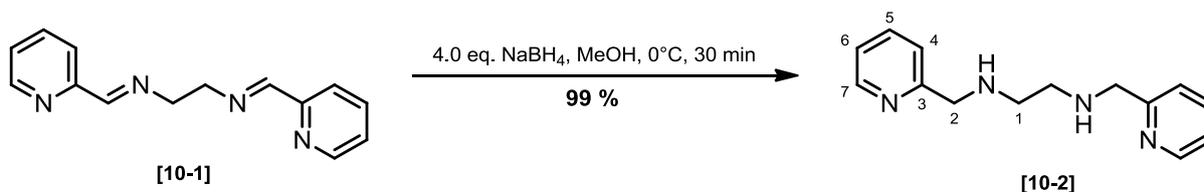
Es wurden 2.0 g (19 mmol, 2.0 eq.) 2-Pyridincarboxaldehyd in 10 mL Methanol gelöst und mit 3 Tropfen Ameisensäure versetzt. Anschließend wurden 570 mg (9.5 mmol, 0.5 eq.) 1,2-Diaminoethan bei 0 °C zugetropft und 45 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 2.26 g (9.5 mmol, **100 %**) Diimin 10-1 als farbloses Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

δ [ppm] = 4.06 (s, 4H, H-1,1'), 7.29 (ddd, $^3\text{J} = 7.39$ Hz, $^3\text{J} = 4.86$ Hz, $^4\text{J} = 1.04$ Hz, 2H, H-6,6'), 7.72 (td, $^3\text{J} = 7.70$ Hz, $^4\text{J} = 1.41$ Hz, 2H, H-5,5'), 7.97 (d, $^3\text{J} = 7.92$ Hz, 2H, H-4;4'), 8.41 (s, 2H, H-2,2'), 8.62 (d, $^3\text{J} = 4.79$ Hz, 2H, H7,7').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 Hz, CDCl_3):

δ [ppm] = 61.5 (C-1,1'), 121.5 (C-6,6'), 124.9 (C-4,4'), 136.7 (C-5,5'), 149.5 (C-7,7'), 154.5 (C-3,3'), 163.6 (C-2,2').

N,N'-Bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin [10-2]

Es wurden 2.0 g (8.2 mmol, 1.0 eq.) Diimin 10-1 in Methanol gelöst und auf 0 °C gelöst. Anschließend wurden 1.1 g (32.8 mmol, 4.0 eq.) Natriumborhydrid zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 35 mL 2N Natriumhydroxid-Lösung versetzt und dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 1.97 g (8.1 mmol, **99 %**) sekundäres Diamin 10-2 als farblose Flüssigkeit erhalten.

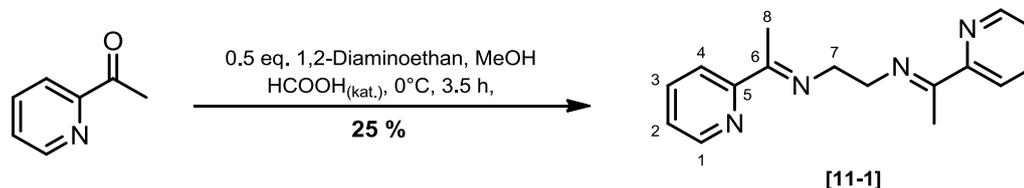
ESI-MS-HR (CHCl_3):

$m_{\text{ber.}} = 242.15$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 243.1605$ (50%, $[\text{M}+\text{H}^+]$, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 135.0918$ (100%, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$)

6.3 Synthese von Ligandensystem BPMMEN:

N,N'-Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyliden)ethan-1,2-diamin [11-1]

Es wurden 10 g (83 mmol, 1.0 eq.) 2-Acetylpyridin in 15 mL Methanol gelöst, mit drei Tropfen Ameisensäure versetzt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 2.76 mL (41.3 mmol, 0.5 eq.) 1,2-Diaminoethan in 10 mL Methanol gelöst, langsam zugetropft und 3.5 h bei 0°C gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde anschließend 12 h in der Reaktionslösung bei -20°C gelagert. Anschließend wurde der Feststoff kalt filtriert, zweimal mit je 5 mL eiskaltem Methanol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 2.7 g (10.1 mmol, **25%**) Diimin 11-1 als farbloser Feststoff erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 109-110$ °C

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.56$ (DCM/MeOH [95:5], Bromkresolgrün = blau, UV-aktiv)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 2.42 (s, 6H, H-8,8'), 3.96 (s, 4H, H-7,7'), 7.25 (ddd, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, H-2,2'), 7.66 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 2H, H-3,3'), 8.06 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, H-4,4'), 8.57 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, H-1,1').

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 14.5 (C8,8'), 53.7 (C7,7'), 121.0 (C4,4'), 124.1 (C2,2'), 136.5 (C3,3'), 148.6 (C1,1'), 157.9 (C5,5'), 167.6 (C6,6').

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 266.15$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$) $m_{\text{gef.}} = 267.1343$ (100%, $[\text{M}+\text{H}^+]$)

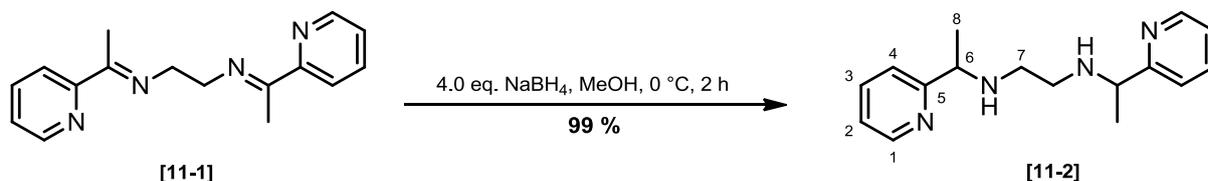
GC-MS (Methode A): R_t [min] = 7.98

$m/z = 78.1$ (46%), 106.1 (100%), 133.1 (100%), 146.1 (46%), 266.1 (1%, $[\text{M}]$).

IR [cm^{-1}]: 3053 (w), 3006 (w), 2915 (w), 2894 (w), 2828 (w), 1630 (m), 1584 (m), 1562 (m), 1465 (m), 1437 (m), 1358 (m), 1298 (sh), 1278 (m), 1242 (m), 1182 (m), 1106 (m), 1090 (m), 1044 (m), 992 (m), 964 (m), 925 (m), 897 (m), 789 (sh), 768 (sh), 741 (m), 655 (m), 621 (m), 574 (sh), 441 (w), 417 (w), 403 (sh).

6. Experimentaltteil

N,N'-Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamin [11-2]



In einem 250 mL Rundkolben wurden 2.5 g (9.4 mmol, 1.0 eq.) festes Diimin 11-1 in 10 mL Methanol bei 0 °C suspendiert. Es wurden 1.3 g (37.0 mmol, 4.0 eq.) Natriumborhydrid portionsweise zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 25 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Methanol wurde unter verminderten Druck entfernt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Es konnten 2.51 g (9.30 mmol, **99 %**) sekundäres Diamin 11-2 als farbloses Öl isoliert werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.38 (d, ³J = 6.58 Hz, 6H, H_{8,8'}), 2.32 (br. s., NH), 2.58 (m, 4H, H-_{7,7'}), 3.82 (m, 2H, H-_{6,6'}), 7.12 (dd, ³J = 5.5 Hz, ³J = 6.8 Hz, 2H, H-_{4,4'}), 7.27 (dd, ³J = 3.9 Hz, ³J = 7.7 Hz, 2H, H-_{2,2'}), 7.61 (m, 2H, H-_{3,3'}), 8.53 (d, ³J = 4.7 Hz, 2H, H-_{1,1'}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 22.7/22.8 (C_{8,8'}), 47.4/37.5 (C_{7,7'}), 59.3/59.4 (C_{6,6'}), 121.2/121.1 (C_{4,4'}), 121.9 (C_{2,2'}), 149.3/149.3 (C_{1,1'}), 164.5/164.6 (C_{5,5'}), 136.5 (C_{3,3'}).

IR [cm⁻¹]: 2966(w), 2925 (w), 2837 (w), 1588 (m), 1569 (m), 1471 (m), 1432 (sh), 1365 (w), 1338 (w), 1282 (w), 1145 (m), 1121 (m), 1046 (w), 1026 (w), 783 (sh), 747 (sh), 626 (m), 598 (w), 554 (m), 403 (m).

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 7.64

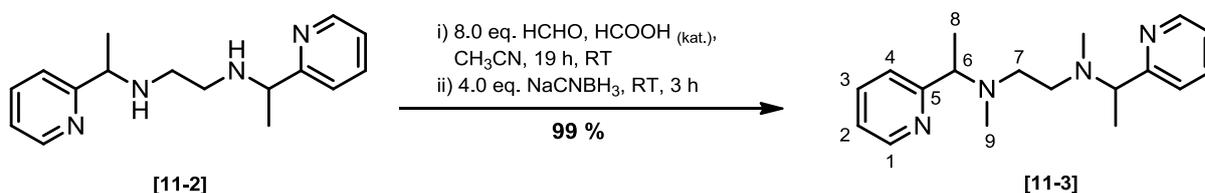
78.1 (17 %), 106.1 (100 %), 121.1 (5 %), 135.2 (92 %), 148.1 (8 %), 164.2 (25 %), 270.2 (1 %).

ESI-MS-HR: m_{ber.} = 270.1844 (C₁₆H₂₂N₄)

m_{ber.} = 271.1923 (C₁₆H₂₃N₄)

m_{gef.} = 271.1919 (100% [M+H]⁺, C₁₆H₂₃N₄)

m_{gef.} = 149.1074 (41%, C₉H₁₃N₂)

***N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamin [11-3]**

Es wurden 2.45 g (9.06 mmol, 1.0 eq.) sekundäres Diamin 11-2 in 50 mL Acetonitril gelöst, mit 17 μ L (450 μ mol, 0.05 eq.) Ameisensäure und 5.7 mL (73 mmol, 8.0 eq.) 37 %ige Formaldehyd-Lösung bei Raumtemperatur versetzt. Nach 2 Tagen rühren wurden 2.28 g (36.24 mmol, 4.0 eq.) Natriumcyanoborhydrid zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 50 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben und dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Es konnten 2.68 g (8.98 mmol, 99 %) Ligand BPMMEN 11-3 leicht gelbliches Öl erhalten werden. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 20 °C):

δ = 1.33 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, H-8,8'), 2.15 (s, 6H, H-9,9'), 2.47 (m, 4H, H-7,7'), 3.66 (d, ³J = 6.8 Hz, 2H, H-6,6'), 7.12 (dd, ³J = 5.4 Hz, ³J = 6.9 Hz, 2H, H-2,2'), 7.35 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, H-4,4'), 7.60 (td, ³J = 7.72 Hz, ⁴J = 1.62 Hz, 2H, H-3,3'), 8.52 (d, ³J = 4.49 Hz, 2H, H-1,1').

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, 20 °C):

39.2 (C-9,9'), 65.1 (C8,8', DS1), 65.3 (C8,8', DS2), 122.2 (C2,2'), 122.4 (C4,4'), 136.7 (C3,3'), 149.0 (C1,1'), 163.3 (C5,5').

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}}$ = 298.22 (C₁₈H₂₆N₄)

$m_{\text{gef.}}$ = 299.2234 (100%, [M+H]⁺, C₁₈H₂₇N₄)

$m_{\text{gef.}}$ = 163.1231 (65%, C₁₀H₁₅N₂)

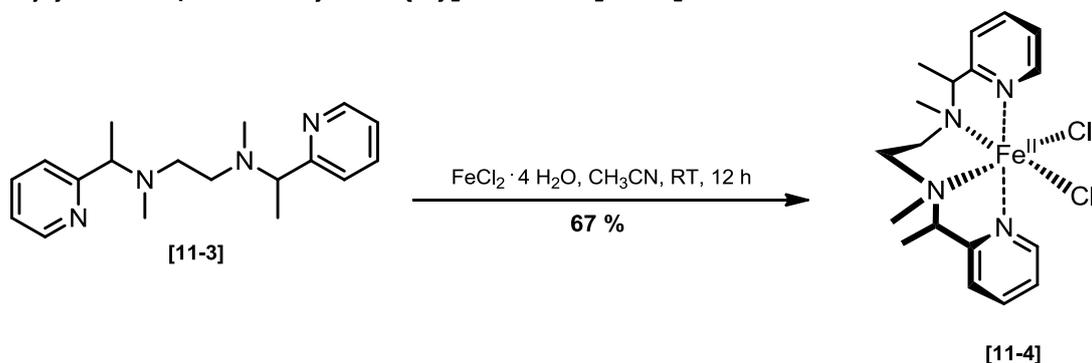
IR-Spektroskopie

ν [cm⁻¹] = 2974 (w), 2793 (w), 2326 (w), 1669 (w), 1589 (m), 1467 (m), 1433 (m), 1367 (w), 1122 (m), 1073 (m), 958 (m), 907 (w), 792 (m), 751 (sh), 616 (w), 404 (m).

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 7.66

78.1 (17 %), 106.1 (90 %), 149.2 (100 %), 162.1 (16 %), 192.1 (2 %), 298.2 (1 %).

Synthese des Komplex: [Fe(BPM MEN)]Cl₂ - [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(1-(pyridyl-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamin)eisen(II)]dichlorid [11-4]



Es wurden 2.8 g (9.7 mmol, 1.0 eq.) Ligand 5 in 20 mL entgastes und frisch getrocknetem Acetonitril gelöst und mit 1.91 g (9.6 mmol, 0.95 eq.) Eisen(II)-dichlorid Tetrahydrat versetzt. Die schwach gelbliche Lösung wurde 5 min gerührt. Anschließend wurden 30 mL Acetonitril zu der gelben voluminösen Suspension zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 2.75 g (6.74 mmol, 67 %) Komplex 11-4 als gelber Feststoff erhalten werden.

FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 424.09$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{FeN}_4$)
 $m_{\text{gef.}} = 424.1$ (5 %, $[\text{Fe}(\text{BPM MEN})\text{Cl}]^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 389.1$ (100 %, $[\text{Fe}(\text{BPM MEN})\text{Cl}]^+$)

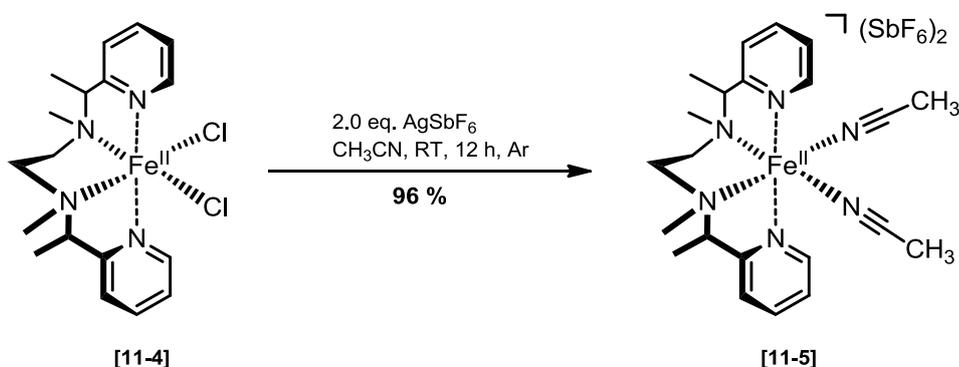
ESI-MS: $m_{\text{ber.}} = 424.09$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{FeN}_4$)
 $m_{\text{gef.}} = 424.1$ (20 %, $[\text{Fe}(\text{BPM MEN})\text{Cl}_2]^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 389.2$ (100 %, $[\text{Fe}(\text{BPM MEN})\text{Cl}]^+$)

Elementaranalyse [%]:

berechnet: C: 50.85, H: 6.16, N: 13.18, Fe: 13.13, Cl: 16.68

ermittelt: C: 48.49, H: 6.04, N: 13.04.

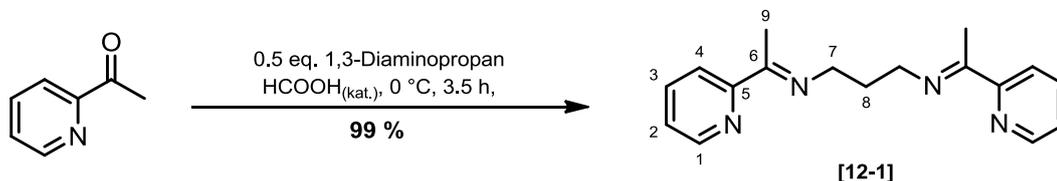
Synthese des Komplex: $[\text{Fe}(\text{BPMME})](\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{SbF}_6)_2$ - $[(N,N'$ -Dimethyl- N,N' -bis(1-(pyridyl-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamin)eisen(II)]dihexafluoroantimonat [11-5]



Es wurden 1.05 mg (3.01 mmol, 2.0 eq.) Silberhexafluoroantimonat in 10 mL entgastem Acetonitril unter Argon gelöst. Anschließend wurden 639.5 mg (1.5 mmol, 1.0 eq.) festes $[\text{Fe}(\text{BPMME})]\text{Cl}_2$ 11-4 unter Rühren portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 12 h unter Lichtausschluss gerührt. Die dunkelgraue Suspension wurde zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde feingefiltert (Cellulosefilter 0.02 μm) und am Vakuum aufkonzentriert. Es konnten 1.31 g (1.44 mmol, **96 %**) Komplex 11-5 als grauvioletter Feststoff erhalten werden.

FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 905.99$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{Sb}_2$)
 $m_{\text{gef.}} = 589.1$ (48 %, $[\text{Fe}(\text{BPMME})\text{SbF}_6]^+$, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{FeN}_4\text{SbF}_6$)
 $m_{\text{gef.}} = 373.1$ (100 %, $[\text{Fe}(\text{BPMME})\text{F}]^+$, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{FFeN}_4$)

6.4 Synthese von Ligandensystem BPMPN:

N,N'-Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyliden)propan-1,3-diamin [12-1]

Es wurden 10.0 g (82.6 mmol, 1.0 eq.) 2-Acetylpyridin in 50 mL Methanol gelöst, mit drei Tropfen Ameisensäure versetzt und auf 0 °C gekühlt. Es wurden 3.06 g (41.3 mmol, 0.5 eq.) 1,3-Diaminopropan in 10 mL Methanol gelöst und langsam hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde 3.5 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung am Vakuum bei 0 °C aufkonzentriert. Es konnten 11.5 g (40.9 mmol, **99 %**) Diimin 12-1 als gelbliches Öl erhalten werden und wurde ohne säulenchromatographische Reinigung weiter umgesetzt.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.84$ (EE/MeOH [96:4] + 5% NEt_3 , UV-aktiv, Ninhydrin = rot)

 $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$

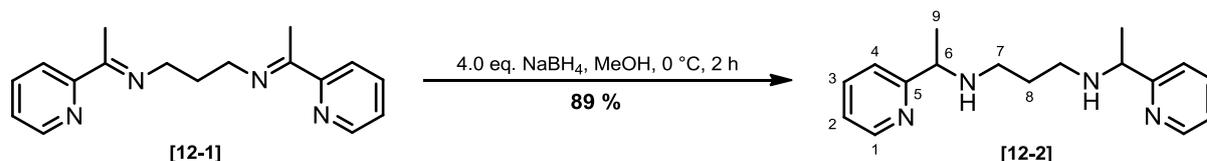
Es wurden keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.305

$m/z = 78.1$ (34 %), 106.1 (72 %), 121.1 (25 %), 133.1 (100 %), 146.1 (44 %), 160.1 (86 %), 280.2 (1 %).

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3050 (w), 3004 (w), 2910 (w), 2889 (w), 2822 (w), 1630 (m), 1585 (m), 1562 (m), 1466 (m), 1437 (m), 1357 (m), 1300 (sh), 1278 (m), 1242 (w), 1179 (m), 1104 (m), 1045 (m), 993 (w), 962 (w), 929 (w), 897 (w), 897 (sh), 788 (sh), 767 (m), 741 (m), 656 (m), 621 (sh), 575 (sh), 470 (w), 443 (w), 404 (sh).

***N,N'*-Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)propan-1,3-diamin [12-2]**

In einem 250 mL 1H-Kolben wurden 5.0 g (18 mmol, 1.0 eq.) Diimin 12-1 in 50 mL Methanol gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es wurden 2.4 g (71 mmol, 4.0 eq.) Natriumborhydrid portionsweise zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 25 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben, das Methanol am Vakuum entfernt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Es konnten 4.51 g (15.7 mmol, **89 %**) sekundäres Diamin 12-2 als farbloses Öl isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$):

δ [ppm] = 1.36 (d, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, 6H, H-9,9'), 1.73 – 1.59 (m, 2H, H-8,8'), 2.20 (s, NH), 2.47 – 2.29 (m, 4H, H7-7'), 3.72 (q, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, 2H, H-6,6'), 7.11 (dd, $^3J = 7.1$, $^3J = 5.0\text{ Hz}$, 2H, H-2,2'), 7.33 (d, $^3J = 7.9\text{ Hz}$, 2H, H-4,4'), 7.63 – 7.56 (m, 2H, H-3,3'), 8.51 (dd, $^3J = 5.2$, $^4J = 1.2\text{ Hz}$, 2H, H-1,1').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$):

δ [ppm] = 16.7 (C8,8'), 38.2 (C7,7'), 52.5 (C6,6'), 64.8 (C9,9'), 122.1 (C2,2'), 12.5 (C3,3'), 136.4 (C4,4'), 148.9 (C1,1'), 167.9 (C5,5').

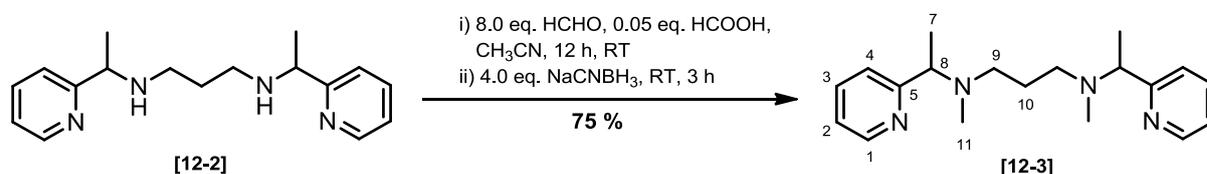
ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 284.2001$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4$)

$m_{\text{ber.}} = 285.2079$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 285.2078$ (100%, $[\text{M}+\text{H}^+]$, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_4$)

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 7.902

$m/z = 78.1$ (17%), 92.1 (5%), 106.1 (100%), 123.1 (21%), 135.1 (57%), 149.1 (33%), 178.2 (21%), 207.1 (3%), 285.2 (1%).

***N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)propan-1,3-diamin [12-3]**

Es wurden 5.0 g (18 mmol, 1.0 eq.) sekundäres Diamin 12-2 in 30 mL Acetonitril gelöst, mit 66 μ L (0.88 mmol, 0.10 eq.) Ameisensäure und mit 10.84 mL (11.74 g, 70.32 mmol, 4.0 eq.) 36 %ige Formaldehyd-Lösung versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und wurde anschließend mit 4.42 g (70.32 mmol, 4.0 eq.) Natriumcyanoborhydrid versetzt. Der Reduktionsansatz rührte weitere 6 d und wurde anschließend mit 50 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde am Vakuum entfernt und die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Vakuum aufkonzentriert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hex/EE [2:1] + 5 % NEt_3 ; EE/PE/ NEt_3 [5:5:1]). Es konnten 4.11 g (13.2 mmol, 75 %) Ligand BPMPN 12-3 erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

R_f = 0.42 (EE/PE/ NEt_3 [5:5:1], UV-aktiv)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 20 °C):

δ = 1.35 (d, 3J = 6.8 Hz, 6H, H-7,7'), 1.64 (m, 2H, H-10), 2.19 (s, 6H, H-11,11'), 2.37 (m, 4H, H-9,9'), 3.70 (q, 3J = 6.8 Hz, 2H, H-8,8'), 7.11 (m, 2H, H-4,4'), 7.33 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H, H-4,4'), 7.60 (tt, 3J = 7.8 Hz, 2J = 1.6 Hz, 2H, H-3,3'), 8.51 (d, 4J = 0.7 Hz, 3J = 4.8 Hz, 2H, H-1,1').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 20 °C):

δ = 16.9 (C7,7'), 24.8 (C10,10'), 38.5 (C11,11'), 52.9 (C9,9'), 64.9 (C8,8'), 121.7 (C2,2'), 122.1 (C4,4'), 136.2 (C3,3'), 148.7 (C1,1'), 163.7 (C5,5').

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}}$ = 312.2314 ($\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_4$), $m_{\text{ber.}}$ = 313.2392 ($\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}}$ = 313.2389 (100 %, $[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_4$)

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.13

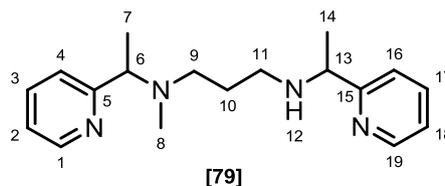
m/z = 78.1 (17 %), 92.1 (5 %), 106.1 (90 %), 149.2 (100 %), 137.1 (57 %), 149.1 (33 %), 206.1 (5 %), 297.2 (1 %), 312.3 (1 %).

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3051 (m), 2971 (m), 2935(m), 2843 (m), 2794 (m), 1588 (sh), 1568 (m), 1471 (sh), 1432 (sh), 1366 (m), 1336 (m), 1283 (w), 1220 (w), 1175 (m), 1148 (m), 1104 (m), 791 (m), 749 (sh), 650 (w), 612 (w), 588 (m), 404 (m).

Nebenprodukte A der Dimethylierung:***N*-Methyl-*N,N'*-bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)propan-1,3-diamin [79]****Dünnschichtchromatographie:**

R_f = 0.56 (EE/PE/NEt₃ [5:5:1], Ninhydrin)

**¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):**

δ [ppm] = 1.29 (d, 3J = 4.9 Hz, 3H, H-7a), 1.31 (d, 4.9 Hz, 3H, H-7b), 1.49 (d, 3J = 6.5 Hz, 3H, H-14), 1.66 (m, 2H, H-10), 2.51 (m, 2H, H-11), 2.60 (m, 1H, H-9a), 3.34 (m, 1H, H-9b), 3.77 (m, 1H, H-6), 4.88 (q, 3J = 6.5 Hz, 1H, H-13), 7.08 (m, 1H, H-2), 7.18 (m, 1H, H-18), 7.28 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H, H-4), 7.39 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 0.6 Hz, 1H, H-16), 7.57 (m, 1H, H-3), 7.67 (td, 3J = 7.7 Hz, 7.7 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, H-17), 8.46 (d, 3J = 4.9 Hz, 1H, H-1), 8.52 (d, 3J = 4.8 Hz, 1H, H-19).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 18.7 (C14a), 18.8 (C14a), 23.0/23.2 (C10a/b), 24.4 (C7), 49.8 (C11), 63.0 (C13a/b), 69.0 (C6), 70.9 (C9), 119.9 (C2), 121.9 (C18), 122.0 (C4), 122.3 (C16), 136.5 (C3), 136.9 (C17), 148.3 (C19), 148.8/148.9 (C1a/b), 163.3 (C5), 164.0 (C15).

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}}$ = 298.2157 (C₁₈H₂₆N₄)

$m_{\text{ber.}}$ = 299.2236 (C₁₈H₂₇N₄)

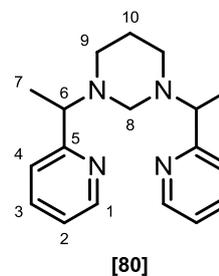
$m_{\text{gef.}}$ = 299.2235 (100 %, [M+H]⁺, C₁₈H₂₇N₄)

Nebenprodukte B der Dimethylierung:**1,3-Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)hexahydropyrimidin [80]****Dünnschichtchromatographie:**

R_f = 0.4 (EE/PE/NEt₃ [5:5:1], UV-aktiv, Ninhydrin)

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}}$ = 297.2079 (C₁₈H₂₅N₄)

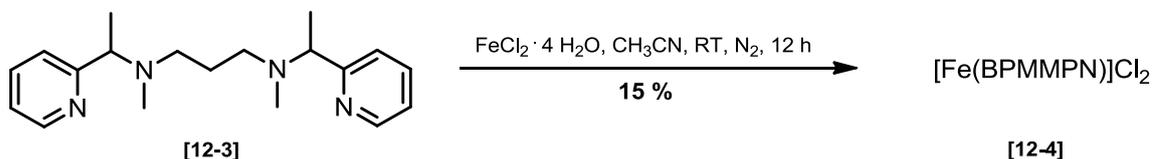
$m_{\text{gef.}}$ = 297.2082 (100 %, C₁₈H₂₅N₄)



GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.05

m/z = 77.1 (17 %), 92.1 (5 %), 106.1 (50 %), 149.1 (1 %), 175.1 (1 %), 190.2 (100 %), 297.1 (1 %), 295.2 (1 %, [M-H]).

Synthese des Komplex: [Fe(BPMMPN)]Cl₂ - [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(1-(pyridyl-2-yl)ethyl)propan-1,3-diamin)eisen(II)]dichlorid [12-4]



Es wurden 1.0 g (2.3 mmol, 1.0 eq.) säulenchromatographisch gereinigter Ligand in 5 mL entgastem und frisch getrocknetem Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 455 mg (2.25 mmol, 0.98 eq.) Eisen(II)dichlorid Tetrahydrat zugegeben. Die schwach gelbliche Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde filtriert, mit Acetonitril gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 151 mg (344 μmol , 15 %) Komplex 12-4 als gelb-grünlicher Feststoff erhalten werden.

FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 438.10$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{FeN}_4$)
 $m_{\text{gef.}} = 403.0$ (100%, $[\text{Fe}(\text{BPMMPN})\text{Cl}]^+$)

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 2977 (w), 1599 (m), 1572 (w), 1475 (m), 1436 (m), 1379 (w), 1329 (w), 1201 (w), 1168 (w), 1168 (m), 1139 (w), 1084 (w), 1051 (m), 1028 (w), 1010 (m), 993 (m), 810 (m), 781 (sh), 770 (sh), 735 (m), 637 (w), 584 (m), 563 (m).

Elementaranalyse [%]

berechnet: C = 51.96, H = 6.43, N = 12.76, Cl = 16.14, Fe = 12.72.

ermittelt: C = 48.66, H = 5.78, N = 13.30.

Kristalldaten: empirische Formel: $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Fe}$

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1

$R_{\text{int}} = 0.019$

Elementarzelle: $a = 7.7761(1)$, $b = 11.2767(2)$, $c = 12.2857(2)$

$\alpha = 95.572(1)$ $\beta = 99.759696(0)$ $\gamma = 108.764(0)$

Volumen = $991.79(2)$; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 2$

Kristallfarbe, -habitus: gelbe Blöcke

Kristallgröße: $0.100 \times 0.120 \times 0.200$ mm

Absorbtionskoeffizient = 1.041 mm^{-1} , Temp.: 100 K

Restelektronendichte: $\rho_{\text{el(max)}} = 0.596 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el(min)}} = -0.286 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$

Final R indices [I>2 sigma(I)]: R1 = 0.030

R indices [all data]: wR2 = 0.086

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1^{88, 89}

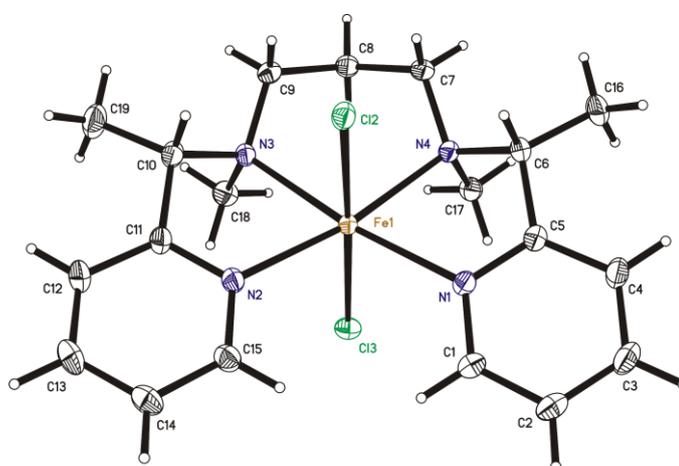


Abb. 52: Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{BPMMPN})]\text{Cl}_2$

Synthese des Komplex: $[\text{Fe}(\text{BPMMPN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ - $[(N,N'$ -Dimethyl- N,N' -bis(1-(pyridyl-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamin)eisen(II)]dihexafluoroantimonat [12-5]

Es wurden 114 mg (260 μmol , 1.0 eq.) hellgelbes $[\text{Fe}(\text{BPMMPN})]\text{Cl}_2$ in einem Schlenckrohr unter Stickstoff vorgelegt und mit 20 mL entgastem Acetonitril suspendiert. Anschließend wurden 186 mg (540 μmol , 2.1 eq.) Silberhexafluoroantimonat in 5 mL Acetonitril langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Die hellgraue Suspension wurde unter Lichtausschluss 12 h gerührt und anschließend zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde feinfiltriert (Cellulosefilter 0.02 μm) und am Vakuum aufkonzentriert. Es konnten 234 mg (254 μmol , **98 %**) Komplex 12-5 als hellgrauer Feststoff erhalten werden.

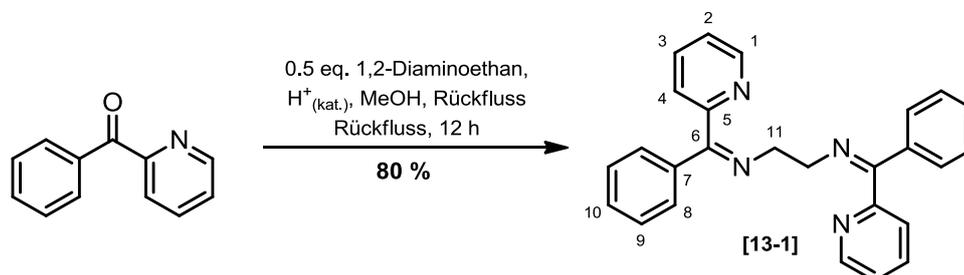
FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 837.96$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{FeN}_4\text{Sb}_2$)

$m_{\text{gef.}} = 603.1$ (100 %, $[\text{Fe}(\text{BPMMPN})\text{SbF}_6]^+$, $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{FeN}_4\text{SbF}_6$)

⁸⁸ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467.

⁸⁹ G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

6.5 Synthese von Ligandensystem BPPhMEN:

N,N'-Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)ethan-1,2-diimin [13-1]

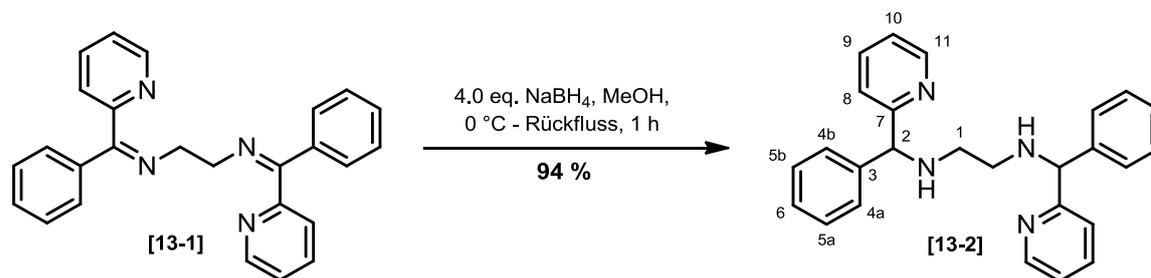
Es wurden in einem 250 mL Rundkolben 25.0 g (137 mmol, 1.0 eq.) 2-Benzoyl-pyridin in 10 mL Dichlormethan gelöst und mit 40 mL Methanol verdünnt. Anschließend wurden katalytische Mengen Ameisensäure und 4.57 mL (4.10 g, 68.2 mmol, 0.5 eq.) 1,2-Diaminoethan bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und auf die Hälfte des Volumens auf-konzentriert. Das Konzentrat wurde 12 h bei -20°C gelagert. Der ausgefallene orangefarbene Feststoff wurde filtriert und mit Diethylether gewaschen. Es konnten 21.30 g (54.54 mmol, **80 %**) Diimin 13-1 als farbloser Feststoff isoliert und weiter umgesetzt werden.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 133^\circ\text{C}$

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 390.18$ ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4$)
 $m_{\text{gef.}} = 184.0758$ [100 %],
 $m_{\text{gef.}} = 226.1340$ [64 %],

$^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$:

NMR-spektroskopische Analyse aufgrund Stereoisomeren-Gemisches des Diimin nicht möglich

***N,N'*-Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)ethan-1,2-diamin [13-2]**

Es wurden 3.00 g (7.68 mmol, 1.0 eq.) farbloses Diimin 13-1 in einem 250 mL Rundkolben vorgelegt und in 50 mL Methanol suspendiert. Anschließend wurden 1.15 g (30.0 mmol, 3.9 eq.) NaBH₄ bei 0 °C portionsweise zugegeben. Es wurde 1 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wurde abgekühlt mit 50 mL 2 N NaOH-Lösung versetzt und dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Gradient: EE/DCM+2.5% NEt₃ [9:1] und EE/DCM +2.5 % NEt₃ [7:3]). Es konnten 2.85 g (7.22 mmol, **94 %**) farbloses Diamin 13-2 erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: T_M = 109–110 °C

Dünnschichtchromatographie:

R_f = 0.20 (EE/n-Hexan [3:1], UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 2.26 (br.s, NH), 2.75 (s, 4H, H-1,1'), 4.90 (s, 2H, H-2,2'), 7.09 (ddd, ³J= 7.5 Hz, ³J= 4.9 Hz, ⁴J= 1.06 Hz, 2H, H-10,10'), 7.29 (m, 6H, H-5,5',6,6'); 7.21 (m, 2H, H-8,8'), 7.41 (d, ³J= 7.3 Hz, 2H, H-4,4'), 7.57 (dt, ³J= 7.7 Hz, ³J= 7.6 Hz, ⁴J= 1.7 Hz, 2H, H-9,9'), 8.53 (ddd, ³J= 4.9 Hz, ⁴J= 1.72 Hz, ⁴J= 0.91 Hz (N_{ar}...H-N), 2H, H-11,11').

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 47.8 (C1,1'), 68.52/68.48 (C2,2') 128.6 (C4,4') 127.4 (C6,6'), 127.8 (C5,5'), 122.1 (C8,8'), 122.0 (C10,10), 136.7 (C9,9'), 149.2 (C11,11'), 162.8 (C7,7').

ESI-MS-HR: m_{ber.} = 394.22 (C₂₆H₂₆N₄), m_{ber.} = 395.2236 (C₂₆H₂₇N₄)

m_{gef.} = 395.2229 (21%, [M+H]⁺)

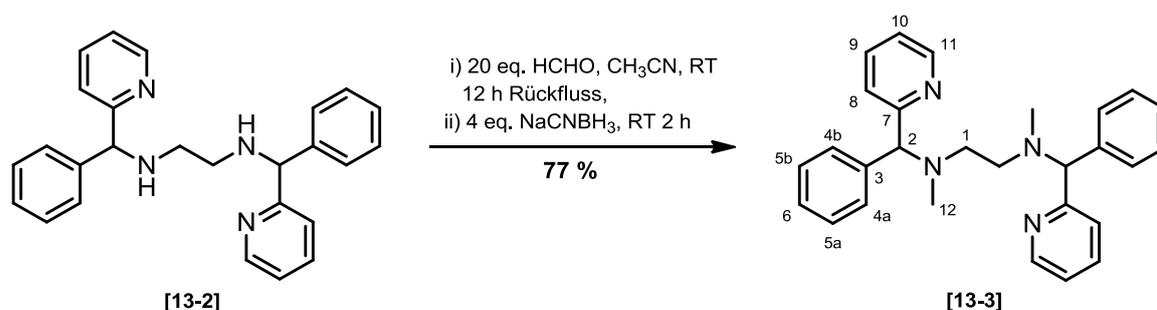
m_{gef.} = 168.0805 (100%, C₁₂H₁₀N).

6. Experimentaltteil

GC-MS: (Methode C): R_t [min] = 11.32 min

m/z = 168.1 (100 %), 197.1 (20 %), 226.2 (15 %), 394.2 (1 %).

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)ethan-1,2-diamin [13-3]



Es wurden 2.5 g (6.3 mmol, 1.0 eq.) farbloses sekundäres Diamin 13-2 in einem 250 mL Rundkolben vorgelegt und in 20 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 24 μ L (0.32 mmol, 0.1 eq.) Ameisensäure und 5.7 mL (65.2 mmol, 10 eq.) 37 %ige Form-aldehyd-Lösung bei Raumtemperatur zugegeben. Anschließend wurde 12 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt und bei Raumtemperatur mit 1.60 g (25.3 mmol, 4.0 eq.) Natriumcyanoborhydrid versetzt und 4 h gerührt. Anschließend wurden 40 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es wurden 2.25 g rotbraunes Rohprodukt isoliert. Es konnten 2.05 g (4.85 mmol, 77 %) Ligand BPhMEN 13-3 als farbloser Feststoff mittelssäulenchromatographischer⁹⁰ (Gradient: n-Hex/EE [1:2] + 5 % NEt₃, EE + 5 % NEt₃) Reinigung erhalten werden.

Alternative Synthese⁹¹:

Es wurden in einem ausgeheizten 250 mL Schlenckkolben 2.50 g (6.34 mmol, 1.0 eq.) sekundäres Diamin **13-2** in 80 mL trockenem THF unter Stickstoff vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 0°C gekühlt und 761 mg (31.7, 5.0 eq., 60%ig in Öl) Natriumhydrid zugegeben. Die gelbliche Suspension wurde 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurden 1.64 mL (26.3 mmol, 4.15 eq.) Methyljodid innerhalb von 30 min zugetropft. Es wurde 2 h bei 0 °C und weitere 12 h bei Raumtemperatur

⁹⁰ \varnothing 8cm, m_{KG} = 550 mg, m_{roh} = 6.7 g, Eluent: n-Hex/EE+5% NEt₃ [2:1], V_{tod} = 1000 mL, 50 ml Fraktion; Fr.2-18)

⁹¹ M. Wu, W. Sun, Org. Lett., 2009, 11 (16), 3622-3625.

6. Experimentalteil

gerührt. Die rötlich klare Lösung wurde mit 50 mL gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Anschließend wurde die gelbe Lösung extrahiert, mit 25 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduzierten Druck entfernt. Das feste Rohprodukt wurde mit n-Hexan aufgeschlemmt und filtriert. Es konnten 2.25 g (5.26 mmol, **86 %**) Ligand 13-3 erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 154 \text{ }^\circ\text{C}$

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.59$ (EE/ NEt_3 [95:5], UV-aktiv, Ninhydrin)

$R_f = 0.60$ (EE/n-Hexan [3:1] + 5 % NEt_3 , Spot, Ninhydrin)

$R_f = 0.56$ (DCM/MeOH (6 N NH_3) [98:2], Spot, Ninhydrin)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$):

δ [ppm] = 2.00 (s, 6H, H-12,12'), 2.45 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, H-1a,1'a), 2.55 (d, $^3J = 7.6$ Hz, H-1b,1'b), 4.46 (s, 2H, H-2,2'), 7.00 (m, 2H, H-10,10'), 7.10 (m, 2H, H-6,6'), 7.18 (m, 4H, H-4a,4b,4'a,4'b), 7.37 (m, 4H, H-5a,H-5b,H-5'a,H-5'b), 7.45 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, H-8,8'), 7.48 (m, 2H, H-9,9'), 8.49 (d, $^3J = 4.6$ Hz, 2H, H-11,11')

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$):

δ [ppm] = (C12,12'), 53.4 (C1,1'), 77.7 (C2,2'), 121.8 (C10,10'), 122.2 (C8,8'), 127.1 (C6,6'), 128.3 (C4a,4b, 4'a,4'b), 128.4 (C5a,5b,5'a,5'b), 136.4 (C9,9'), 141.8 (Cq3,3'), 149.0 (C11,11'), 162.8 (C7,7').

GC-MS: (Methode C): R_t [min] = 11.20

$m/z = 168.1$ (100 %), 211.2 (29 %), 254.2 (4 %), 422.3 (1.5 %).

ESI-MS-HR : $m_{\text{ber.}} = 422.25$;

$m_{\text{gef.}} = 168.0799$ [100%, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}$],

$m_{\text{gef.}} = 423.2523$ [64%, $[\text{M}+\text{H}]^+$]

ESI-MS-HR (neg.):

$m_{\text{ber.}} = 422.25$; $m_{\text{gef.}} = 421.1875$ (35%, $[\text{M}-\text{H}]^-$), 358.1651 (21%), 285.1126 (40%), 227.1079 (100%)

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3059 (w), 3047 (w), 2883 (w, br.), 1558 (m), 1568 (m) 1466 (m), 1451 (m), 1431 (sh), 1392 (w), 1195 (w), 1167 (m), 1140 (w), 1082 (w), 992 (m), 903 (m), 770 (sh), 745(sh), 645 (m), 616 (m), 521 (m), 402 (m).

Aufarbeitung der Nebenprodukte bei der reduktiven Aminierung:

Es wurden 18.7 g Rohprodukt in 50 mL Acetonitril aufgenommen und unlösliche Feststoffanteile abfiltriert. Es konnten 4.70 g farbloses *N*-Methyl-*N'*-(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)-2-(4-phenyl-4-(pyridin-2-yl)oxazolidin-3-yl)ethanamin isoliert werden. Anschließend wurde das Filtrat am Vakuum aufkonzentriert. Es konnten 13.0 g Ligand BPPhMEN erhalten werden.

Nebenprodukt A - Monooxazolidin

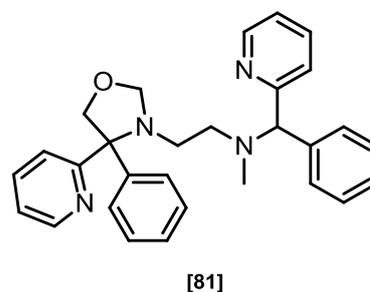
N-Methyl-*N'*-(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)-2-(4-phenyl-4-(pyridin-2-yl)oxazolidin-3-yl)ethanamin [81]

physikalische Eigenschaften: $T_m = 146.5\text{--}147\text{ }^\circ\text{C}$

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 450.24$ ($\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$)

$m_{\text{gef.}} = 451.2472$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

$m_{\text{gef.}} = 169.9872$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$)

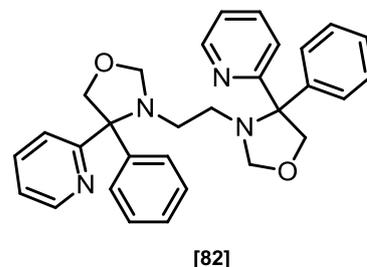
**Nebenprodukt B – Bisoxazolidin:**

1,2-Bis(4-phenyl-4-(pyridin-2-yl)oxazolidin-3-yl)ethan [82]

physikalische Eigenschaften: $T_m = 180\text{--}181\text{ }^\circ\text{C}$

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 478.24.24$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$)

$m_{\text{gef.}} = 479.2420$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)



Kristalldaten: empirische Formel: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1

$R_{\text{int}} = 0.017$

Elementarzelle: $a = 8.5593(3)$, $b = 8.6546(3)$, $c = 9.1526(3)$

$\alpha = 79.688(1)$, $\beta = 62.436(1)$, $\gamma = 86.088(1)$

Volumen = $591.25(4)$; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 1$

Kristallfarbe, -habitus: farblose Blöcke

Kristallgröße: $0.20 \times 0.21 \times 0.240$ mm

Absorptionskoeffizient = 0.086 mm^{-1}

Temp.: 100 K

6. Experimentaltteil

Restelektronendichte: $\rho_{el(max)} = 0.55 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{el(min)} = -0.1445 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$

Final R indices [I>2 sigma(I)]: R1 = 0.054

R indices [all data]: wR2 = 0.145

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1⁹²

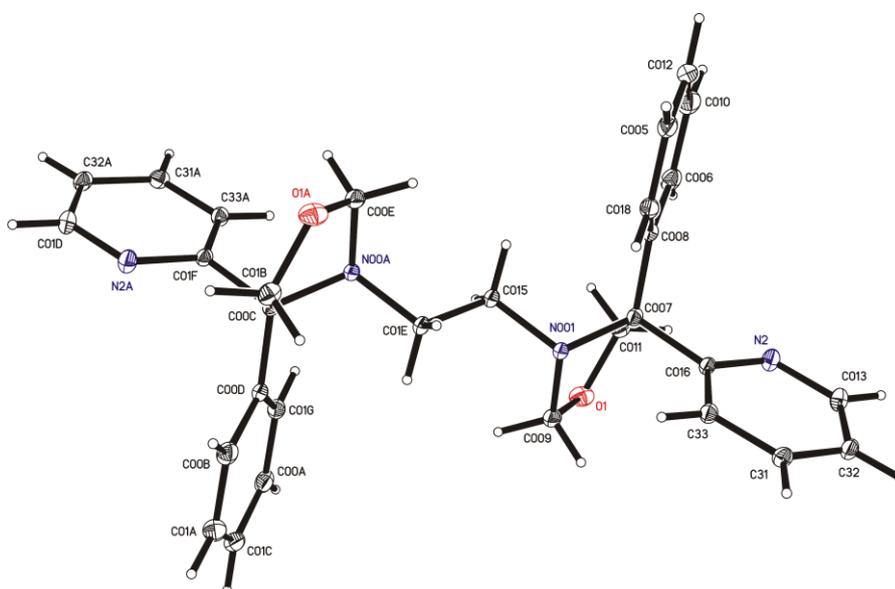
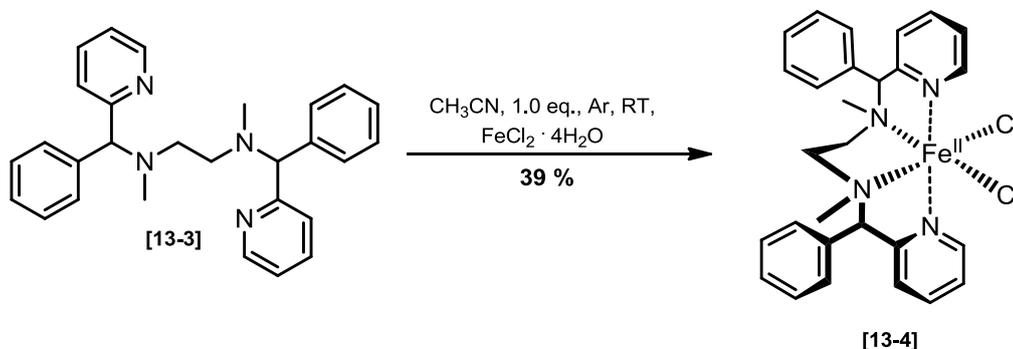


Abb. 53: Kristallstruktur des Bisoxazolidin-Nebenprodukt

⁹² SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467; G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

Synthese von Komplex [Fe^{II}(BPPhMEN)]Cl₂:

[(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)ethan-1,2-diamin)-eisen]-dichlorid [13-4]



Es wurden 1.17 g (2.77 mmol, 1.1 eq.) BPPhMEN-Ligand 13-3 in einem Schlenckkolben unter Stickstoff vorgelegt. Anschließend wurden 20 mL entgastes Acetonitril zugegeben. Unter Stickstoffstrom wurden 500 mg (2.50 mmol, 1.0 eq.) Eisen(II)-dichlorid zugegeben und bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene gelbliche Feststoff abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 534 mg (0.975 mmol, **39 %**) Komplex [Fe(BPPhMEN)]Cl₂ 13-4 als gelblicher Feststoff erhalten werden.

Es wurden 15 mg gelber [Fe(BPPhMEN)]Cl₂ in 2 mL Acetonitril gelöst und mittels Abdampfmethoden zu Kristallisationszwecken unter aeroben Bedingungen verwendet. Es konnten nach zwei Tagen gelb-kristalline Nadeln erhalten werden.

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 3369 (w), 3190 (w), 3050 (w), 1600 (m), 1569 (w), 1472 (m), 1452 (m), 1437 (m), 1156 (m), 1118 (m), 1074 (sh), 765 (sh), 752 (sh), 720 (sh), 702 (sh).

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 548.12$ (C₂₈H₃₀N₄FeCl₂)
 $m_{\text{gef.}} = 515.1$ [100%, [Fe(BPPhMEN)Cl + 2H]³⁺]
 $m_{\text{gef.}} = 516.1$ [37%, [Fe(BPPhMEN)Cl + 2H]³⁺]
 $m_{\text{gef.}} = 517.1$ [35%, [Fe(BPPhMEN)Cl + 2H]³⁺]
 $m_{\text{gef.}} = 548.1$ [4%, [Fe(BPPhMEN)Cl₂]⁺].

Elementarsanalyse [%]:

berechnet: C = 61.22, H = 5.50, N = 10.20, Cl = 12.91, Fe = 10.17.

ermittelt: C = 60.19, H = 5.60, N = 11.34.

Kristalldaten: empirische Formel: $C_{30}H_{33}N_5Cl_2Fe$

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1

$R_{int} = 0.044$

Elementarzelle: $a = 13.7876(22)$, $b = 15.1081(24)$, $c = 16.450(26)$

$\alpha = 95.572(2)$, $\beta = 110.145(2)$, $\gamma = 112.367(2)$

Volumen = 2870.39(50); Anzahl der Formeleinheiten $Z = 4$

Kristallfarbe, -habitus: gelbliche Nadeln

Kristallgröße: 0.050 x 0.050 x 0.280 mm

Absorptionskoeffizient = 0.734 mm^{-1}

Temp.: 100(2) K

Restelektronendichte: $\rho_{el(max)} = 2.13 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{el(min)} = -0.429 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$

Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R1 = 0.063$

R indices [all data]: $wR2 = 0.184$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Das im Kristall eingeschlossene Lösungsmittel Acetonitril wurde in der Verfeinerung berücksichtigt, aber nicht visualisiert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1⁹³

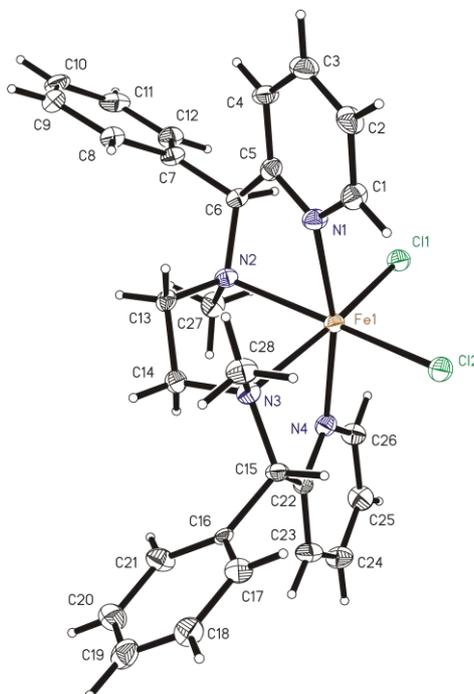


Abb. 54: Kristallstruktur von $[Fe(BPPH MEN)]Cl_2$

⁹³ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467; G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

6. Experimentaltteil

Nach abschließender Komplexsynthese wurden 5 mL gelbliches Filtrat mittels Abdampfmethode (an Luft) zu Kristallisationszwecken verwendet. Nach 15 Tagen konnten aus der orange gewordenen Mutterlauge gelbe Kristalle entnommen werden.

Kristalldaten: empirische Formel: $C_{30}H_{33}N_4Cl_4Fe_2O$

Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/n$; $R_{int} = 0.044$

Elementarzelle: $a = 14.1145(3)$, $b = 16.8544(4)$, $c = 14.5551(3)$

$\alpha = 90.000(0)$, $\beta = 110.234(1)$, $\gamma = 90.000(0)$

Volumen = $3248.85(13)$; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 5$

Kristallfarbe, -habitus: gelbe Plättchen

Kristallgröße: $0.05 \times 0.12 \times 0.38$ mm

Absorptionskoeffizient = 1.249 mm^{-1} , Temp.: $100(2)$ K

Restelektronendichte: $\rho_{el(max)} = 1.01 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{el(min)} = -0.629 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$

Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R1 = 0.039$

R indices [all data]: $wR2 = 0.098$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Das im Kristall eingeschlossene Lösungsmittel Acetonitril wurde mit berechnet, aber nicht visualisiert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1⁹⁴

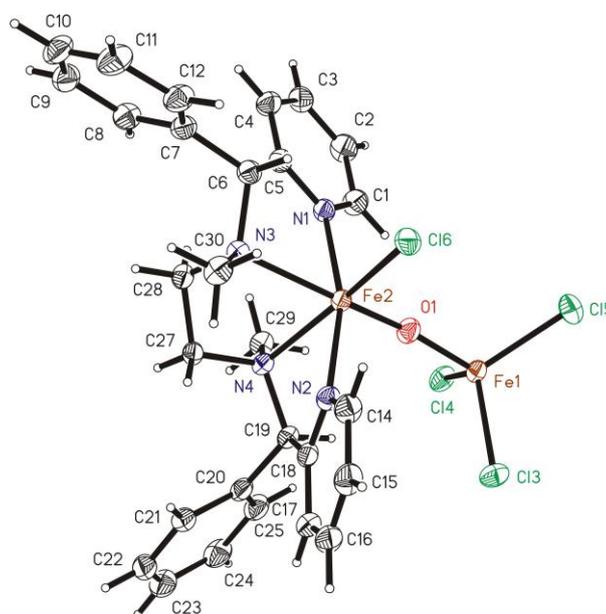
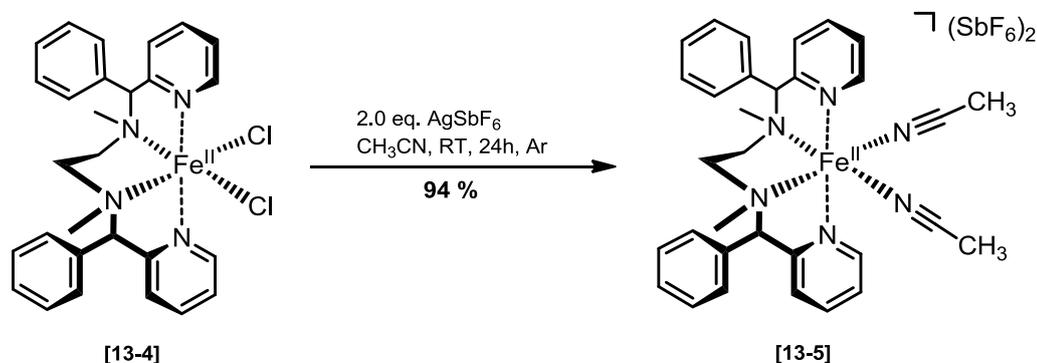


Abb. 55: Kristallstruktur von $[Fe(BPPHMEN)Cl]-O-FeCl_3$

⁹⁴ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467; G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPPhMEN})](\text{SbF}_6)_2$:

$[(N,N'$ -Dimethyl- N,N' -bis(phenyl-(2-pyridylmethyl))-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-di(hexa-fluoroantimonat) [13-5]



In einem 50 mL Schlenkrohr wurden 123 mg (350 μmol , 2.0 eq.) frisch getrocknetes AgSbF_6 in 15 mL trockenem und entgastem Acetonitril gelöst. Zu der klaren Reaktionslösung wurden unter Lichtausschluss 96.8 mg (0.175 mmol, 1.0 eq.) Komplex $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})]\text{Cl}_2$ 13-4 in 5 mL trockenem Acetonitril im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert, der Überstand wurde am Vakuum aufkonzentriert. Der dunkelbraune Feststoff wurde je zweimal in 5 mL Acetonitril aufgenommen und mittels 0.2 μm Filterspritze gefiltert. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 169.0 mg (0.164 mmol, **94 %**) Komplex 13-5 als rötlich-brauner Feststoff erhalten.

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 1030.02$ $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$
 $m_{\text{gef.}} = 713.1$ (60 %, $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})\text{SbF}_6]^+$),
 $m_{\text{gef.}} = 516.2$ (15 %, $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})\text{F}_2]^+$),
 $m_{\text{gef.}} = 497.2$ (100 % $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})\text{F}]^+$),
 $m_{\text{gef.}} = 168.1$ (100 %, $[\text{PyPhCH}]^+$).

Es wurden 30 mg $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})](\text{SbF}_6)_2$ in 1 mL Acetonitril gelöst und anschließend mittels Diffusionsmethode durch Diethylether unter Stickstoff (spezielle Inert-Glasapparatur⁹⁵) kristallisiert.

⁹⁵ S. Eckert, M. Tretbar, 2008, Leipzig, techn. Zeichnung der Inert-Kristallisationsapparatur.

Kristalldaten:



empirische Formel: $C_{32}H_{36}N_6Sb_2F_{12}Fe$

Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: Pbcn

$R_{int} = 0.044$

Elementarzelle: $a = 21.4235(2)$, $b = 10.9622(1)$, $c = 16.4263(1)$

$\alpha = \beta = \gamma = 90.000(0)$

Volumen = $3857.70(1)$; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 1$

Kristallfarbe, -habitus: violette Prisma

Kristallgröße: $0.2 \times 0.1 \times 0.05$ mm

Absorptionskoeffizient = 1.851 mm^{-1}

Temp.: $100(2)$ K

Restelektronendichte: $\rho_{el(max)} = 1.28 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{el(min)} = -1.19 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$

Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R1 = 0.0309$

R indices [all data]: $wR2 = 0.0762$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1⁹⁶

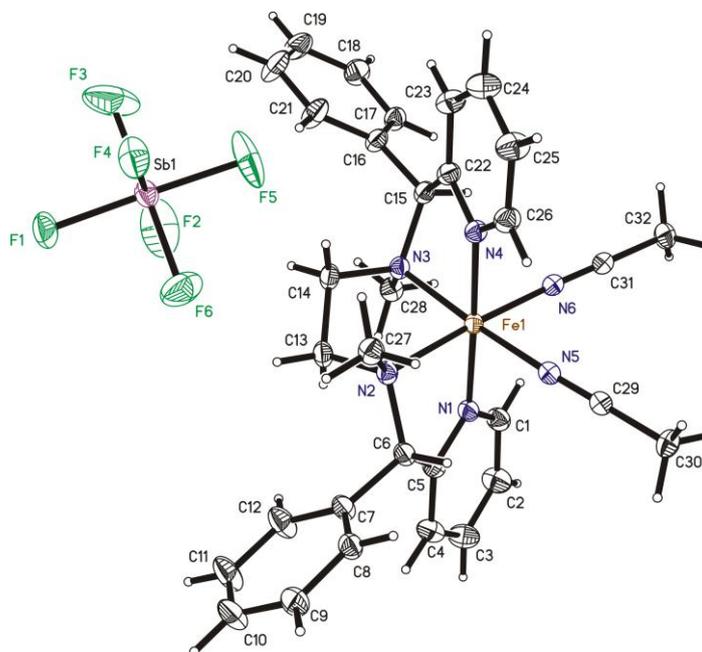
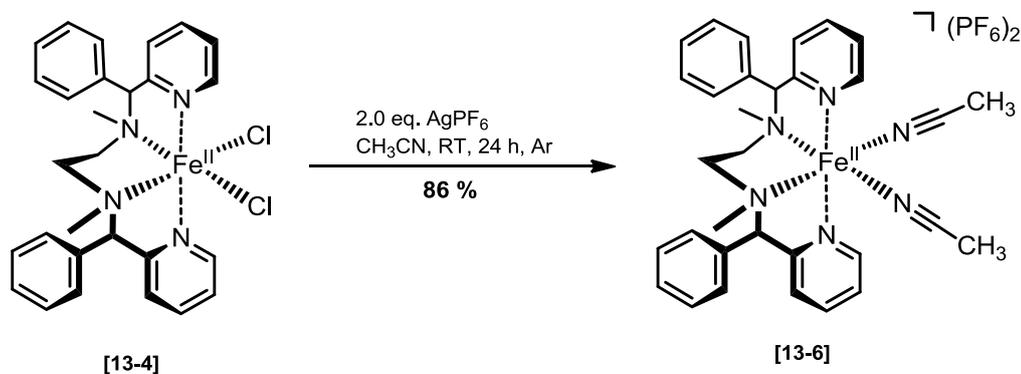


Abb. 56: Kristallstruktur von $[Fe(BPPhMEN)(CH_3CN)_2](SbF_6)_2$

⁹⁶ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467; G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPPhMEN})](\text{PF}_6)_2$:

$[(N,N'$ -Dimethyl- N,N' -bis(phenyl-(2-pyridylmethyl))-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-
di(hexa-fluorophosphat) [13-6]



Es wurde in einem Schlenckkolben 69.1 mg (273.0 μmol , 2.0 eq.) Silberphosphat unter Lichtausschluss vorgelegt und unter Stickstoff in 15 mL entgasten Acetonitril gelöst. Anschließend wurde 75 mg (0.14 mmol, 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})]\text{Cl}_2$ 13-6 in 3 mL trockenem Acetonitril im Stickstoffgegenstrom zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert. Der Überstand wurde je zweimal feingefiltert (0.2 μm Cellulosefilter), am Vakuum aufkonzentriert und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 99.5 mg (117 μmol , **86 %**) Komplex 13-6 als gelblich-hellbrauner Feststoff erhalten werden.

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 850.16$ ($[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$)

$m_{\text{gef.}} = 579.1$ (57 %, n.z.)

$m_{\text{gef.}} = 516.1$ (33 %, $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})\text{F}_2]^+$),

$m_{\text{gef.}} = 497.1$ (20 %, $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})\text{F}]^+$),

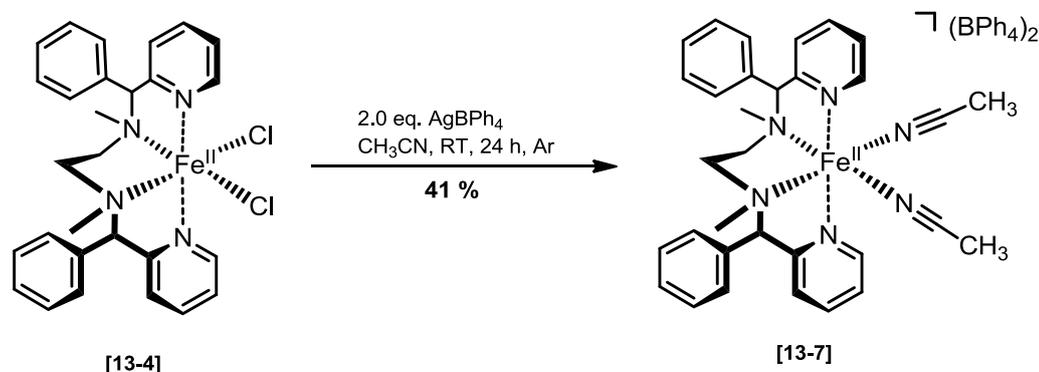
$m_{\text{gef.}} = 168.1$ (100 %, $[\text{PyPhCH}]^+$),

anionenunabhängige mononukleare Systempeaks:

$m_{\text{gef.}} = 225.1, 243.0, 532.1$

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPhMEN})](\text{BPh}_4)_2$:

$[(N,N'$ -Dimethyl- N,N' -bis(phenyl-(2-pyridylmethyl))-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-di(tetraphenylborat) [13-7]



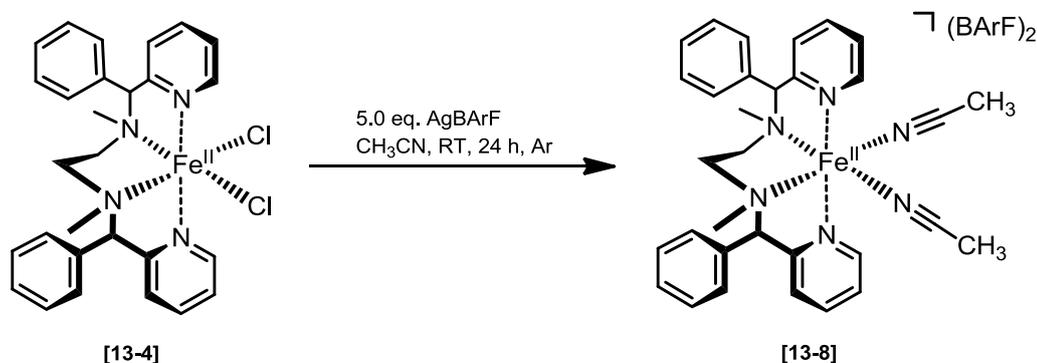
Silbertetraphenylborat: Es wurden 3.25 g (19.2 mmol, 1.0 eq.) Silbernitrat in 50 mL Wasser vollständig gelöst. Anschließend wurden 6.56 g (19.2 mmol, 1.0 eq.) Natriumtetraphenylborat in 50 mL Wasser vollständig gelöst und direkt in die wässrige Silbernitrat-Lösung zugegeben. Der entstandene farblose Feststoff wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Das farblose Silbertetraphenylborat wurde am Hochvakuum getrocknet und unter Lichtausschluss gelagert.

Es wurden 123 mg (289 μmol , 2.0 eq.) frisch hergestelltes und getrocknetes Silbertetraphenylborat in einem Schlenkkolben mit 10 mL trockenem Acetonitril unter Stickstoff versetzt. Anschließend wurde unter Lichtausschluss 79.6 mg (145 μmol , 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPhMEN})\text{Cl}_2]$ in 5 mL trockenem Acetonitril gelöst und unter Stickstoffgegenstrom zugegeben. Die Suspension wurde unter Lichtausschluss 24h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert. Der Überstand wurde je zweimal feingefiltert (0.2 μm Cellulosefilter), Vakuum aufkonzentriert und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 71 mg (59 μmol , 41 %) Komplex 10-7 als dunkelbrauner Feststoff erhalten werden.

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 1196.56$ ($[\text{Fe}(\text{BPhMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BPh}_4)_2$)
 $m_{\text{gef.}} = 513.1$ (78 %, $[\text{Fe}(\text{BPhMEN})\text{Cl}]^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 168.1$ (100 %, $[\text{PyPhCH}]^+$),
 anionenunabhängige mononukleare Systempeaks:
 $m_{\text{gef.}} = 168.1, 225.1$
 oxidiertes Intermediat
 $m_{\text{gef.}} = 1042.3$ $[\text{Fe}(\text{BPhMEN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPhMEN})\text{Cl}]$ [<1 %]

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPPhMEN})](\text{BARf})_2$:

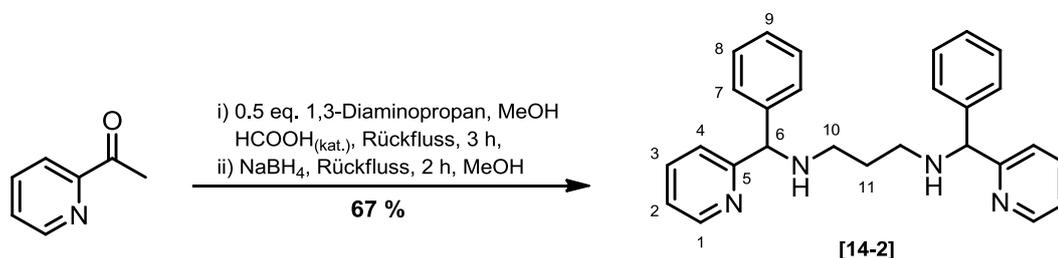
$[(N,N'$ -Dimethyl- N,N' -bis(phenyl-(2-pyridylmethyl))-ethan-1,2-diamin)eisen(II)]-
di(tetrakis(3,5-(trifluormethyl)phenyl)borat) [13-8]



Es wurden 115.5 mg (210.3 μmol , 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})]\text{Cl}_2$ 13-4 unter Stickstoff in 15 mL entgastem Acetonitril gelöst und mit 1.02 g (1.05 mmol, 5.0 eq.) AgBARf versetzt. Anschließend wurde 24 h unter Lichtausschluss gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert und der Überstand feingefiltert. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum aufkonzentriert und getrocknet. Es konnten keine Angaben zur Ausbeute gemacht werden.

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 2286.36$ ($[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BARf})_2$)
 $m_{\text{gef.}} = 513.1$ (100 %, $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})\text{Cl}]^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 497.1$ (18 %, $[\text{Fe}(\text{BPPhMEN})\text{F}]^+$).

6.6 Synthese von Ligandensystem BPPHMPN:

Synthese von *N,N'*-Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methylpropan-1,3-diamin [14-2]

Es wurden 8.0 g (44 mmol, 2.0 eq.) Benzoylpyridin in 20 mL Methanol gelöst und mit 0.5 mL HCOOH versetzt. Anschließend wurden 1.84 mL (21.8 mmol, 1.0 eq.) 1,3-Diaminopropan zugetropft und 3 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit 6.60 g (175 mmol, 8.0 eq.) Natriumborhydrid versetzt, mit 20 mL Methanol verdünnt und für 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden vorsichtig 50 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung bei 0 °C zugegeben und dreimal mit je 75 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das rötliche Rohprodukt wurde säulen-chromatographisch gereinigt (DCM/MeOH [96:4] + 5 % NEt₃). Es konnten 5.97 g (14.6 mmol, 67 %) sekundäres Diamin 14-2 als farbloses Öl erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.50$ (DCM/MeOH, [96:4]+5 % NEt₃, UV, Spot)

$R_f = 0.48$ (EE/n-Hex, [3:1]+5 % NEt₃, UV, Spot)

¹H-NMR (d⁴-MeOH, 400 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 0.64 (m, 2H, H-11), 1.66 (m, 4H, H-10,10'), 3.97 (s, 2H, H-6,6'), 6.28 - 6.47 (m, 10H, Phenyl H-7,8,9 und 2H, H-2,2'), 6.52 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, H-4,4'), 6.79 (td, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2H, H-3,3'), 7.53 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, H-1,1').

¹³C-NMR (d⁴-MeOH, 100 MHz):

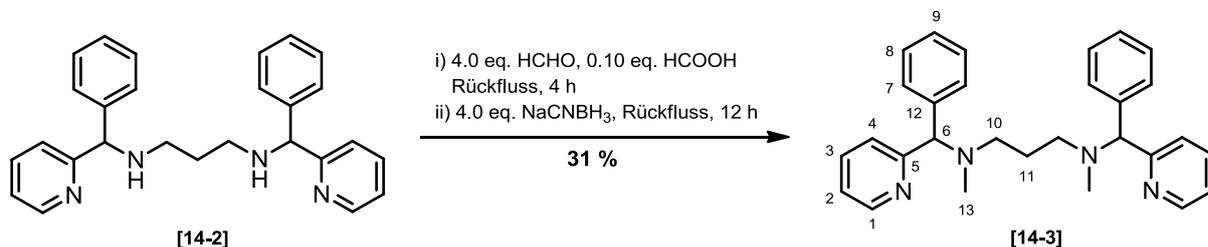
δ [ppm] = 30.1 (C11), 47.5 (C10,10'), 69.3 (C6,6'), 123.4 (C2,2'), 123.6 (C4,4'), 128.5 (C9,9'), 128.7 (C8,8'), 129.6 (C7,7'), 138.5 (C3,3'), 143.5 (C12,12'), 149.7 (C1,1'), 163.6 (C5,5').

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 408.23$ (C₂₇H₂₈N₄), $m_{\text{ber.}} = 409.2392$ (C₂₇H₂₉N₄)

$m_{\text{gef.}} = 409.23$ (C₂₇H₂₉N₄, [M+H]⁺)

GC-MS (Methode C): R_t [min] = 12.64

$m/z = 168.1$ (100 %), 185.2 (17 %), 197.2 (25 %), 211.2 (12 %), 240.2 (12 %).

***N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)propan-1,3-diamin [14-3]**

Es wurden 8.0 g (19.6 mmol, 1.0 eq.) sekundäres Diamin 14-2 in 50 mL CH₃CN gelöst mit 0.5 mL (1.96 mmol, 0.10 eq.) Ameisensäure und 6.36 mL (78.4 mmol, 4.0 eq.) 37 %ige Formaldehyd-Lösung. Die Reaktionslösung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 3.8 g (78 mmol, 4.0 eq.) Natrium-cyanoborhydrid zugegeben. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (DCM/MeOH [98:2] + 5% NEt₃). Es konnten 2.65 g (6.07 mmol, **31 %**) Ligand BPPHMPN 14-3 als gelbliches Öl und 1.78 g (4.23 mmol, **22 %**) Hexahydro-piperidin-Nebenprodukt als farbloser Schaum erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

R_f = 0.64 (DCM/MeOH, [95:5] UV-aktiv, Schmierbande, Bromkresolgrün = blau)

R_f = 0.62 (DCM/MeOH [98:2 + 5 % NEt₃], UV-aktiv, Ninhydridin = violett)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 1.76 (m, 2H, H-11), 2.15 (s, 6H, H-13,13'), 2.29 (m, 2H, H-10), 2.41 (m, 2H, H-10'), 4.50 (s, 2H, H-6,6'), 7.09 (m, 2H, H-2,2'), 7.46 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, H-4,4'), 7.47 - 7.26 (m, 10H_{aromat.}), 7.59 (m, 2H, H-3,3'), 8.50 (d, ³J = 4.16 Hz, 2H, H-1,1').

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 23.9 (C11), 40.3 (C13,13'), 53.2 (C10,10'), 76.2 (C6,6'), 121.9 (C2,2'), 122.3 (C4,4'), 127.2 (C9,9'), 128.2 und 128.4 (C8,8'; C7,7'), 136.6 (C3,3'), 142.0 (C12,12'), 149.1 (C1,1'), 163.1 (C5,5').

ESI-MS-HR: m_{ber.} = 436.26 (BPPHMEN, C₂₉H₃₂N₄)

m_{gef.} = 168.0805 (C₁₂H₁₀N)

m_{gef.} = 437.2701 (C₂₉H₃₃N₄, [M+H]⁺)

GC-MS (Methode C): R_t [min] = 12.06

m/z = 168.1 (100 %), 199.1 (8 %), 211.2 (35 %), 225.1 (1 %), 268.2 (3 %).

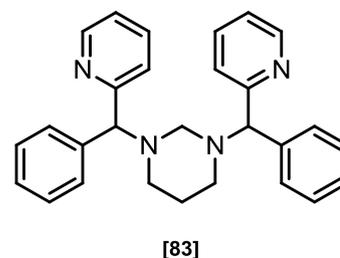
Nebenprodukt der Dimethylierung:

1,3-Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)hexahydropyrimidin [83]

Es konnte mittels säulenchromatischer Reinigung 22 % farbloses Hexahydropyrimidin Nebenprodukt erhalten werden.

Physikalische Eigenschaften: $T_M = 147\text{--}147.5\text{ }^\circ\text{C}$

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 420.23$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4$)
 $m_{\text{ber.}} = 421.2392$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_4$)
 $m_{\text{gef.}} = 421.2381$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_4$, $[\text{M}+\text{H}]^+$)



Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.19$ (EE/n-Hex, [3:1] UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

$R_f = 0.57$ (DCM/MeOH, [95:5] UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

$R_f = 0.78$ (DCM/MeOH [98:2+5 %NEt₃], UV-aktiv, Ninhydrin = weiß)

GC-MS (Methode C): R_t [min] = 11.76

$m/z = 168.1$ (100 %), 252.2 (90 %), 419.2 (1%, $[\text{M}]^+$).

Kristalldaten: empirische Formel: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4$

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1

$R_{\text{int}} = 0.023$

Elementarzelle: $a = 8.7145(2)$, $b = 11.6438(3)$, $c = 12.6881(3)$,
 $\alpha = 104.371(1)$, $\beta = 110.066(1)$, $\gamma = 101.803(1)$

Volumen = 1110.50 \AA^3 ; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 2$

Kristallfarbe, -habitus: farblose Blöcke

Kristallgröße: $0.14 \times 0.17 \times 0.20\text{ mm}$

Absorptionskoeffizient = 0.075 mm^{-1}

Temp.: 213.15 K

Restelektronendichte: $\rho_{\text{el(max)}} = 0.775\text{ e}^- \text{\AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el(min)}} = -0.262\text{ e}^- \text{\AA}^{-3}$

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.058$

R indices [all data]: $wR2 = 0.161$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1⁹⁷

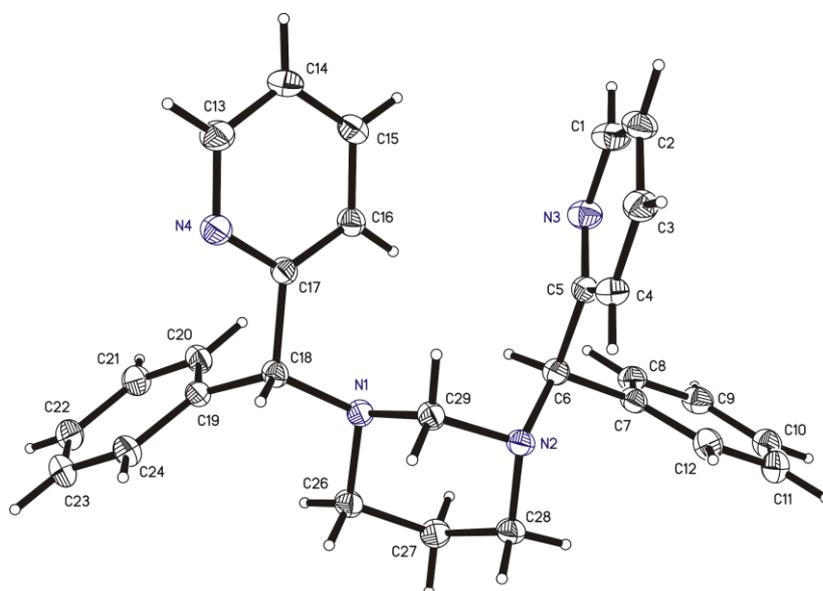
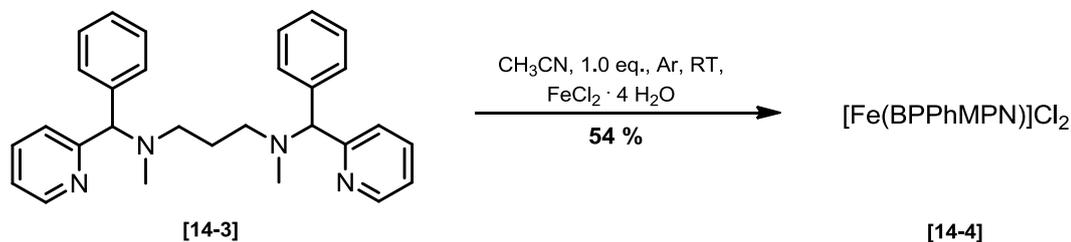


Abb. 56: Kristallstruktur von 1,3-Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)hexahydropyrimidin [83]

⁹⁷ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467, G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPPhMPN})]\text{Cl}_2$:

$[(N,N'$ -Dimethyl- N,N' -bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)propan-1,3-diamin)-eisen]-dichlorid [14-4]



Es wurden 1.55 g (3.55 mmol, 1.0 eq.) geeinigter Ligand 14-3 unter Stickstoff in entgasten 10 mL Acetonitril vorgelegt. Anschließend wurde im Stickstoffgegenstrom portionsweise festes 706 mg (3.60 mmol, 1.0 eq.) Eisen(II)dichlorid Tetrahydrat zugegeben. Die Reaktionslösung rührte 11 h bei Raumtemperatur. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 1.48 g (1.92 mmol, **54 %**) Komplex 14-4 als hellgrüner Feststoff erhalten werden.

FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 562.14$ ($\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{FeCl}_2$)

$m_{\text{gef.}} = 527.1$ ($[\text{Fe}(\text{BPPhMPN})\text{Cl}]^+$, $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{FeCl}_2$)

Elementarsanalyse [%]:

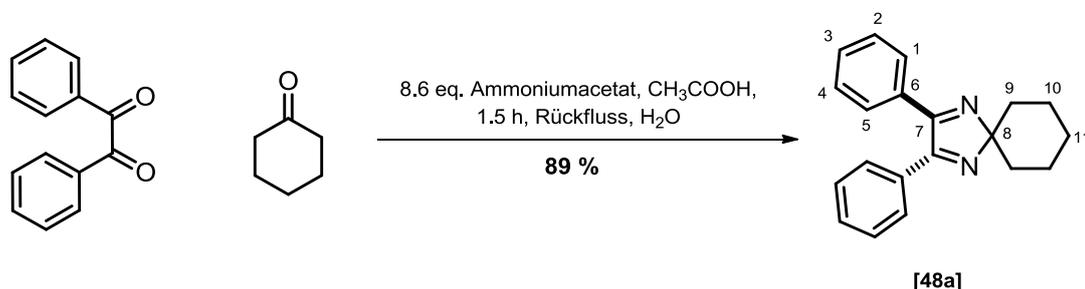
berechnet: C: 61.83, H: 5.73, N: 5.73, Fe: 9.91, Cl: 12.59

ermittelt: C: 49.78, H: 4.61, N: 8.00.

IR-Spektroskopie:

ν (cm^{-1}) = 3061 (w), 3038 (w), 2937 (w), 2884 (w), 1601 (m), 1570 (w), 1556 (w), 1437 (w), 1314 (m), 1190 (m), 1159 (m), 1120 (w), 1083 (m), 1058 (m), 1021 (m), 980 (m), 935 (w), 885 (m), 763 (m), 741 (m), 729 (m), 706 (m), 676 (sh), 637 (m), 627 (m).

6.7 Synthese von Ligandensystem BPMPHEN:

2,2-Spirocyclohexane-4,5-diphenyl-2*H*-imidazole⁹⁸ [48a]

Es wurden in einem 2.0 L 3H-Kolben (KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Gasableitung) 158 g (0.752 mol, 1.0 eq.) Benzil in 1.0 L Essigsäure gelöst. Die Lösung wurde mit 400 g (6.45 mol, 8.6 eq.) Ammoniumacetat und 80 mL (0.77 mmol, 1.02 eq.) versetzt. Die Reaktion wurde für 1.5 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde vorsichtig die heiße Reaktionslösung in 3.0 L kaltes Wasser unter starkem Rühren gegossen. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gekühlt. Anschließend wurden die Kristalle abfiltriert, dreimal mit je 300 mL Wasser gewaschen und getrocknet unter reduziertem Druck. Es konnten 205 g gelbgrünliche Kristalle erhalten werden. Anschließend wurde das Produkt aus einem Methanol/Wasser-Gemisch (alternativ aus *n*-Hexan) umkristallisiert. Es konnten 190 g (0.659 mol, **89 %**) hellbrauner Feststoff erhalten werden.

physikalische Eigenschaft: $T_M = 103\text{--}104\text{ }^\circ\text{C}$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.75 (m, 2H, H-11), 1.82 (m, 4H, H-10,10'), 1.97 (m, 4H, H-9,9'), 7.33–7.37 (m, 4H, H-2,2',4,4'), 7.41–7.45 (m, 2H, H-3,3'), 1.94–1.99 (m, 4H, H-1,1',5,5').

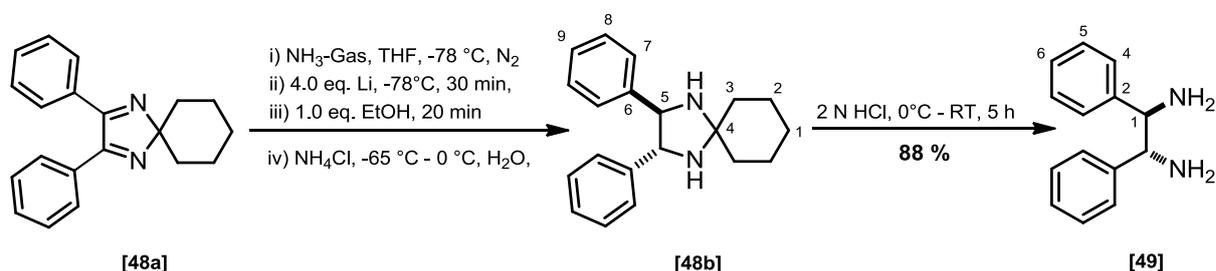
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 24.3 (C10,10'), 25.9 (C11), 34.9 (C9,9'), 104.3 (C8), 128.5 (C1,1',5,5'), 129.1 (C2,2',4,4'), 130.2 (C3), 133.2 (C6,6'), 164.3 (C7,7').

GC-MS (Methode C): R_t [min] = 6.10

m/z = 104.0 (18 %), 185.1 (100 %), 287.2 (3 %, [M-1])

⁹⁸ S. Pikul, E. J. Corey, Org. Syn. Coll., **1998**, Vol. 9, 67, , 387-389

***rac-trans*-1,2-Diphenyl-1,2-diaminoethan [49]**

Es wurden in einem ausgeheizten 1 L Dreihalskolben (Trockeneiskondensator mit Gasanschluss, Thermometer) 22 g (76 mmol, 1.0 eq.) 2,2-Spirocyclohexan-4,5-di-phenyl-2H-imidazol **48** vorgelegt. Die gesamte Apparatur wurde mit Stickstoff gespült und mit 120 mL trockenem THF versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf -78 °C gekühlt und mit Ammoniakgas auf das doppelte Volumen gespült. Anschließend wurden 2.1 g (0.31 mmol, 4.0 eq.) Lithium portionsweise zugegeben. Die rot-gefärbte Reaktionslösung wurde 30 min gerührt, dabei wurde die Temperatur von -65 °C überschritten. Anschließend wurden 9.0 mL (0.15 mol, 2.05 eq.) Ethanol zugegeben (Wärmeentwicklung!!!). Es wurde 30 min gerührt und 22.0 g (411 mmol, 5.5 eq.) Ammoniumchlorid zugegeben. Das Kältebad wurde entfernt und auf 0 °C erwärmt. Es wurden 120 mL Wasser vorsichtig zugegeben (NH₃-Gasentwicklung). Die organische Phase wurde separiert und die wässrige Phase dreimal mit 100 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natrium-chlorid-Lösung gewaschen, getrocknet, filtriert und am Vakuum auf 75 mL aufkonzentriert.

physikalische Eigenschaft: T_M = 60-61 °C

2,3-Diphenyl-1,4-diazaspiro[4.5]decan [48b]

Es wurden 2 mL der etherischen Lösung am Vakuum aufkonzentriert, getrocknet und NMR-analytisch untersucht.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.47 (m, 2H, H-1), 1.68 (m, 4H, H-2,2'), 1.78 (m, 4H, H-3,3'), 1.97 (br. s, 2H, NH), 4.19 (s, 2H, H-5,5'), 7.22-7.27 (m, 10H, arom. H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 24.1 (C2,2'), 25.7 (C1), 39.9 (C3,3'), 69.8 (C5,5'), 77.6 (C4), 127.2 (C7,7), 127.5 (C9), 128.5 (C8,8'), 140.9 (C6).

***rac-trans*-1,2-Diphenyl-1,2-diaminoethan [49]**

Es wurden 100 mL (180 mmol, 2.5 eq.) 2 N Salzsäure zu der etherischen Lösung zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde separiert und mit 100 mL Wasser gewaschen. Die wässrige Waschphase wurde mit der separierten wässrigen Phase vereinigt. Anschließend wurde mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 200 mL 2 N Natrium-hydroxid-Lösung versetzt und viermal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 14.0 g (66.0 mmol, 88 %) gelbliches Diamin erhalten werden.

physikalische Eigenschaft: $T_M = 79-80\text{ °C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.59 (s, 4H, NH_2), 4.03 (s, 2H, H-1,1'), 7.19–7.21 (m, 10H, arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 61.9 (C1,1'), 126.9 (C4,4'), 127.1 (C6), 128.2 (C5,5'), 143.4 (C2,2').

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 212.1313$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$)

$m_{\text{gef.}} = 196.1124$ (100 %, $[\text{M-NH}_2]$)

FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 212.13$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$)

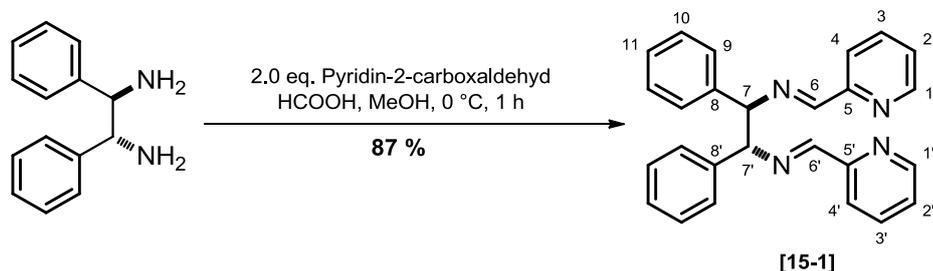
$m_{\text{gef.}} = 213.1$ (70 %, $[\text{M}+1]^+$), $m_{\text{gef.}} = 196.1$ (100 %),

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3386, 3355, 3272, 3023, 2883, 2836, 1599, 1583, 1488, 1452, 1362, 1318, 1262, 1192, 1159, 1094, 1081, 1064, 1023, 1001, 957, 929, 914, 905, 866, 852, 804, 765, 755, 697, 641, 609, 559, 515, 499, 408.

GC-MS (Methode C): R_t [min] = 5.12

77.0 (15 %), 79.0 (15 %), 104.0 (18 %), 106.0 (100 %).

***trans*-1,2-Diphenyl-*N,N'*-bispicolylethan-1,2-diimin [15-1]**

Es wurden 1.50 g (7.07 mmol, 1.0 eq.) umkristallisiertes *rac-trans*-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin in 10 mL Methanol vorgelegt und mit katalytischen Mengen Ameisensäure (0.05 eq.) versetzt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 1.51 g (14.1 mmol, 2.0 eq.) frisch destillierten 2-Pyridin-carboxaldehyd ($T_B = 60$ °C, 7.0 mbar) in 10 mL Methanol zugegeben. Anschließend rührte die gelbe Lösung 30 min bei 0°C und 2 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum zur Hälfte aufkonzentriert, auf 0 °C gekühlt und mit 5 mL auf -20 °C gekühlten Methanol tropfenweise versetzt. Das gelblich kristallisierte Rohprodukt wurde filtriert und zweimal mit je 10 mL kaltem Methanol gewaschen. Es konnten 2.39 g (6.13 mmol, **87 %**) farbloser Feststoff erhalten werden. Es wurden 5 mL des Filtrats mittels Abdampfmethode zur Kristallisation verwendet.

physikalische Eigenschaft: $T_m = 124-126$ °C (amorph aus MeOH)

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.46$ (DCM/MeOH, [9:1], Bromkresolgrün = blau)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 4.90 (s, 2H, H-7,7'), 7.16 (m, 2H, H-11,11'), 7.21-7.27 (m, 2H, H-2,2' und 4H, H-10,10'), 7.44 (m, 4H, H-9,9'), 7.68 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2H, H-2,2'), 8.02 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, H-3,3'), 8.12 (s, 2H, H-6,6'), 8.53 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, H-1,1').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 81.1 (C7,7'), 121.3 (C2,2'), 124.7 (C11,11'), 127.7 (C4,4'), 128.2 (C9,9'), 128.5 (C10,10'), 136.5 (C3,3'), 149.3 (C1,1'), 141.1 (C8,8'), 154.7 (C5,5'), 162.3 (C6,6').

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 10.99, $m/z = 194.0$ (100 %), 195.0 (15.5 %).

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 390.1844$ ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 391.1945$ (53%, $[\text{M}+1]$, $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 196.1123$ (100%, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2$)

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}]: 3082 (w), 3060 (w), 3027 (w), 2847 (w), 1644 (m), 1580 (w), 1490 (w), 1453 (w), 1378 (w), 1053 (m), 1026 (w), 885 (w), 755 (sh), 694 (sh), 616 (w), 552 (m), 486 (sh), 407 (w).

Kristalldaten: empirische Formel: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4$

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P1

$R_{\text{int}} = 0.014$

Elementarzelle: $a = 6.3081(3)$, $b = 9.2360(4)$, $c = 9.7219(4)$,
 $\alpha = 69.807(4)$, $\beta = 83.056(4)$, $\gamma = 81.145(4)$

Volumen = $1172.7(3) \text{ \AA}^3$; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 1$

Kristallfarbe, -habitus: farblose Prismen

Kristallgröße: $0.05 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}$

Absorptionskoeffizient = 0.075 mm^{-1}

Temp.: $293(2) \text{ K}$

Restelektronendichte: $\rho_{\text{el}(\text{max})} = 0.192 \text{ e}^{-} \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el}(\text{min})} = -0.215 \text{ e}^{-} \text{ \AA}^{-3}$

Final R indices [$I > 2 \text{ sigma}(I)$]: $R1 = 0.036$

R indices [all data]: $wR2 = 0.099$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1⁹⁹

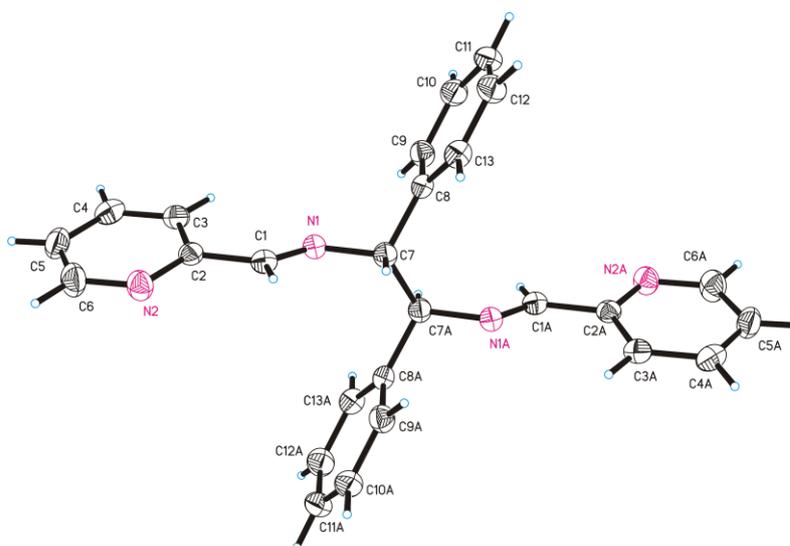
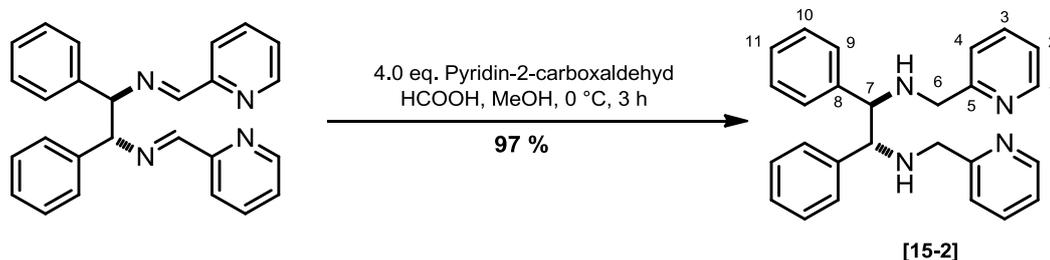


Abb. 50: Kristallstruktur von BHPEN-Diimin

⁹⁹ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467; G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

***trans*-1,2-Diphenyl- *N,N'*-bispicolylethan-1,2-diamin [15-2]**

Es wurden 1.29 g (3.30 mmol, 1.0 eq.) *trans*-1,2-Diphenyl-*N,N'*-bispicolylethan-1,2-diimin in 25 mL eiskalten Methanol suspendiert und anschließend mit 500 mg Natriumborhydrid (13.2 mmol, 4.0 eq.) bei 0 °C versetzt und 3 h gerührt. Die gelbliche Lösung wurde mit 10 mL Eiswasser behandelt und dreimal mit je 50 mL Dichlor-methan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Vakuum aufkonzentriert. Das Rohprodukt wurde über am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 1.26 g (3.19 mmol, **97 %**) gelbliches Öl erhalten werden.

IR-Spektroskopie

ν [cm⁻¹] = 3083 (w), 3060 (w), 3027 (w), 2969 (w), 2922 (w), 2840 (w), 1590 (m), 1569 (w), 1493 (m), 1453 (m), 1433 (m), 1358 (w), 1070 (m), 1027 (m), 912 (w), 850 (w), 753 (sh), 696 (sh)

ESI-MS-HR:

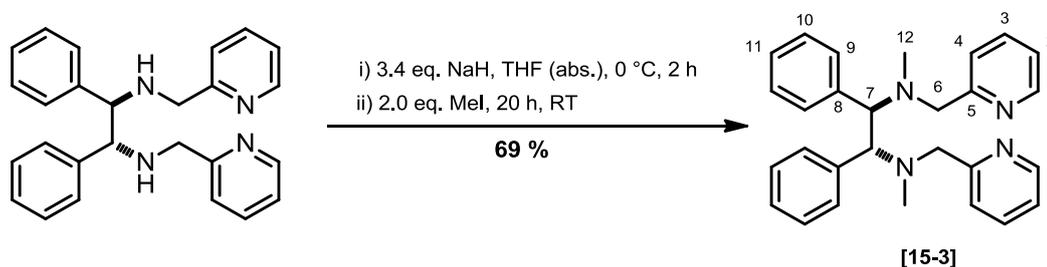
$m_{\text{ber.}}$ = 394.2157 (C₂₆H₂₆N₄)

$m_{\text{gef.}}$ = 394.2295 (70%, [M], (C₂₆H₂₆N₄))

$m_{\text{gef.}}$ = 268.1595 (43%, C₂₀H₁₈N₂)

$m_{\text{gef.}}$ = 196.1123 (100%, C₁₃H₁₂N₂)

BPMPHEN-Ligand: *trans*-*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin [15-3]



Es wurden 341 mg (14.2 mmol, 3.4 eq) Natriumhydrid in 75 mL absolutem Tetrahydrofuran suspendiert. Diese Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und mit 1.62 g (4.14 mmol, 1.0 eq) 1,2-Diphenyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-ethane-1,2-diamin in 10 mL Tetrahydrofuran unter Stickstoff zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei 0 °C gerührt und anschließend langsam mit 0.52 mL (8.3 mmol, 2.0 eq.) Methyljodid versetzt. Die Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und 20 h gerührt. Anschließend wurde 50 mL kaltes Wasser zugegeben und mehrmals mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Das Rohprodukt wurde säulen-chromatographisch gereinigt (DCM/MeOH [98:2], Ammoniak desaktiviert). Es konnten 0.99 g (2.4 mmol, 69 %) gereinigter Ligand **15-3** erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.5$ (PE/EE + 5% NEt_3 [1:1], Ninhydrin = violette Färbung, Spot)

$R_f = 0.35$ (PE/EE + 5% NEt_3 [2:1], Ninhydrin = violette Färbung, Spot)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.88 (s, 6H, H-12,12' DS1), 2.27 (s, 6H, H-12,12', DS2), 3.71 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H_A , H-6,6'), 3.96 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H_B , H-6,6'), 4.93 (s, 2H, H-7,7'), 7.19 (m, 2H, H-2,2'), 7.25 – 7.28 (m, 10H, H-9,9',10,10',11,11'), 7.79 (td, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, H-3,3'), 7.88 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, H-4,4'), 8.63 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, H-1,1').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 37.9 (C12,12'), 76.5 (C_A 6,6'), 77.9 (C_B 6,6'), 89.2 (C7,7'), 123.0 (C4,4'), 127.5, 127.9, 128.1, 128.4 (C9,9',10,10',11,11'), 128.2 (C2,2'), 136.3 (C3,3'), 139.5 (C8'), 139.6 (C8), 148.8 (C1,1'), 161.4 (C5,5')

ESI-MS:

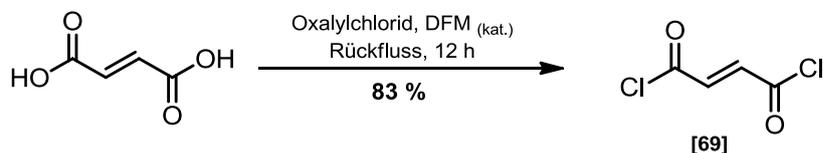
$m_{\text{ber.}} = 422.6$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 423.6$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 406.5$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4$), $m_{\text{gef.}} = 221.3$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2$)

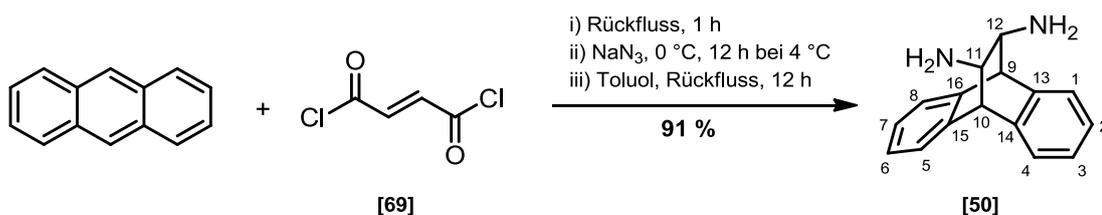
6.8 Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligandensystem BPMEAN:

Fumarsäurechlorid [69]



In einem 250 mL Zweihalskolben wurden 30 mL frisch destilliertes Oxalylchlorid (0.34 mol, 1.95 eq.) bei 0 °C vorgelegt. Anschließend wurden portionsweise 20 g (0.18 mol, 1.0 eq.) Fumarsäure und 0.14 mL (1.8 mmol, 0.01 eq.) Dimethylformamid unter mäßigem Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h unter Rückfluss gerührt (Trockenrohr, Blasenähler, Abluftleitung durch Waschflasche mit 2 N Natriumhydroxid-Lösung). Die schwarze Reaktionslösung wurde anschließend mittels Vigreuxkolonne destillativ gereinigt. Es konnten 23.6 g (155 mmol, **86 %**) farbloses Fumarsäuredichlorid 69 erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_B = 162 - 163^\circ\text{C}$; $\delta = 1.41 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

rac-trans-9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [50]^{100,101}

7.5 g (50 mmol, 1.0 eq.) frisch destilliertes Fumarsäuredichlorid 69 wurde tropfenweise zu einer Suspension aus 8.75 g (50.0 mmol, 1.0 eq.) Anthracen in 150 mL Toluol bei Raumtemperatur zugegeben. Die resultierende rote Suspension wurde 60 min unter Rückfluss gerührt. Die gelbe, klare Lösung wurde anschließend auf 4 °C gekühlt und mit 20 ml kalter wässriger Natriumazid-Lösung (110 mmol, 2.2 eq.) tropfenweise versetzt. Die zweiphasige Lösung wurde 12 h bei 4 °C stark gerührt. Anschließend wurde die organische Phase separiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die

¹⁰⁰ M. E. Fox, A. Gerlach, I. C. Lennon, G. Meek, C. Praquin, *Synthesis*, **2005**, *19*, 3196–3198.

¹⁰¹ S. Allenmark, U. Skogsberg, L. Thunberg, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2000**, *11*, 3527–3534.

6. Experimentaltteil

getrocknete organische Phase wurde tropfenweise zu 80 mL siedenden Toluol gegeben und 12 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt und mit 100 mL 1.5 M Natriumhydroxid-Lösung (150 mmol, 3.3 eq.) versetzt. Diese hellbraune dickflüssige Lösung wurde 2 h gerührt und vorsichtig mit 25 mL 6 N Salzsäure (0.15 mmol, 3.0 eq.) auf pH<1 angesäuert. Die saure wässrige Phase wurde nach Separation zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert und anschließend mit 7.0 g Natriumhydroxid (0.18 mol, 3.5 eq.) auf pH>7 eingestellt. Die alkalische Phase wurde dreimal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 10.9 g (45.5 mmol, **91%**) hell-brauner Feststoff 50 isoliert werden.

physikalische Eigenschaften: $T_m = 146\text{--}150\text{ °C}$

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.24$ (DCM/MeOH, [9:1]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

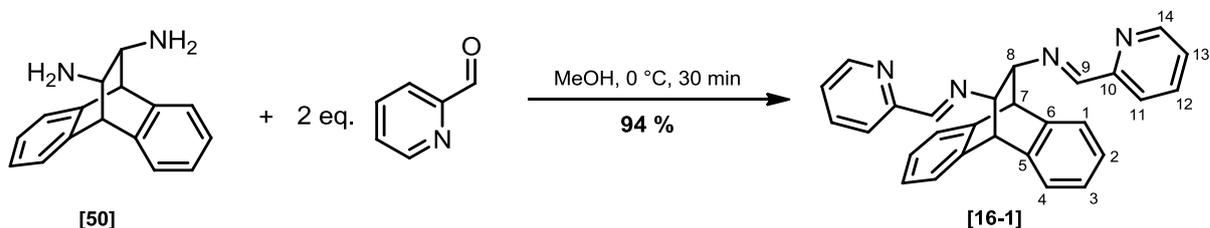
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.54 (s, 4H, NH_2), 2.65 (s, 2H, H-11,12), 4.03 (s, 2H, H-9,10), 7.13 – 7.15 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ar.}}$), 7.28 – 7.33 (m, 4H, $\text{H}_{\text{ar.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 53.77 (C9,10), 62.3 (C-11,12), 124.2 (C1,5), 126.2, 126.4, 126.6 (C2,3,4,6,7,8), 139.1 (C14,16), 142.2 (C13,15).

***rac-trans-N,N'*-Bispicolyl-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11*E*,12*E*-diimin [16-1]**



Es wurden 10.0 g (42.7 mmol, 1.0 eq.) *trans*-9,10-Dihydro-9,10-ethano-anthracen-11,12-diamin in 75 mL Methanol gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden eine vorgekühlte Lösung aus 9.1 g (85 mmol, 2.0 eq.) frisch destilliertem 2-Pyridin-carboxaldehyd ($T = 145\text{ °C}$, $5 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$) in 10 mL Methanol tropfenweise unter starken Rühren zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei 0 °C gerührt. Das

ausgefallene Rohprodukt wurde anschließend filtriert und mit kaltem Diethylether gewaschen. Es konnten 16.7 g (40.3 mmol, **94 %**) Diimin 16-1 als farbloser Feststoff erhalten werden.

Kristallisationsansatz für die Einkristallstrukturbestimmung: 250 mg Diimin 16-1 wurden in 5 mL Methanol gelöst und anschließend durch langsames Abdampfen bei Raumtemperatur kristallin erhalten.

physikalische Eigenschaften: $T_m = 239 - 241$ °C (amorph aus MeOH)

$T_m = 230 - 233$ °C (kristallin aus MeOH)

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.75$ (DCM/MeOH, [9:1]); UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 3.72 (s, 2H, H-8,8'), 4.33 (s, 2H, H-7,7'), 7.19-7.22 (m, 4H, H-1,1',2,2'), 7.39-7.36 (m, 4H, H-3,3',4,4'), 7.25 (m, 2H, H-13,13'), 7.64 (dt, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, $^2J = 1.5$ Hz, 2H, H-12,12'), 7.88 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, H-11,11'), 8.33 (s, 2H, H-9,9'), 8.57 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, H-14,14').

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 52.1 (7,7'), 77.0 (8,8'), 121.6 (11,11'), 124.9 124.1, 126.0, 126.3, 126.4 (C1,1',2,2',3,3',4,4'), (C13,13'), 136.5 (C12,12'), 141.0, 142.0 (C6,6',7,7'), 149.3 (C14,14'), 154.6 (C10,10'), 162.1 (C9,9').

UV-VIS (CHCl_3): λ_{max} (24038) = 246.0 nm λ (19617) = 273.0 nm.

IR-Spektroskopie (KBr):

ν [cm^{-1}] = 1720 – 2000, 1638 (sh), 1587 (m), 1566 (m), 1476 (sh), 1436 (m), 1042 (m), 993 (m), 775 (m), 763 (sh), 742 (sh).

Elementaranalyse:

berechnet: C = 81.13, H = 5.35, N = 13.52.

ermittelt: C = 80.99, H = 5.39, N = 13.33.

ESI-MS: $m_{\text{ber.}} = 414.18$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 415.1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}_4$)

Kristalldaten: empirische Formel: C₂₈H₂₀N₄

Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: P2(1)/a

R_{int} = 0.045

Elementarzelle: a = 22.2462(9), b = 9.8314(7), c = 10.104(3),
β = 99.45(1)

Volumen = 2179.90(48) Å³, Anzahl der Formeleinheiten Z = 4

Kristallfarbe, -habitus: farblose Prismen

Kristallgröße: 0.42 x 0.30 x 0.24 mm

Absorptionskoeffizient = 0.76 mm⁻¹, Temp.: -60 °C

Restelektronendichte: ρ_{el(max)} = 0.198 e⁻ Å⁻³, ρ_{el(min)} = -0.027 e⁻ Å⁻³

Final R indices [I>2 sigma(I)]: R1 = 0.0364

R indices [all data]:wR2 = 0.076

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Seitengruppe am N3 (C23-C28-N4) ist fehlgeordnet. Das Besetzungsverhältnis beträgt 75 %:25 %. Die Angaben zu Abständen, Winkeln, Torsionswinkeln und Ebenen befinden sich im zugehörigen CIF- und LST-File.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1^{102,103}

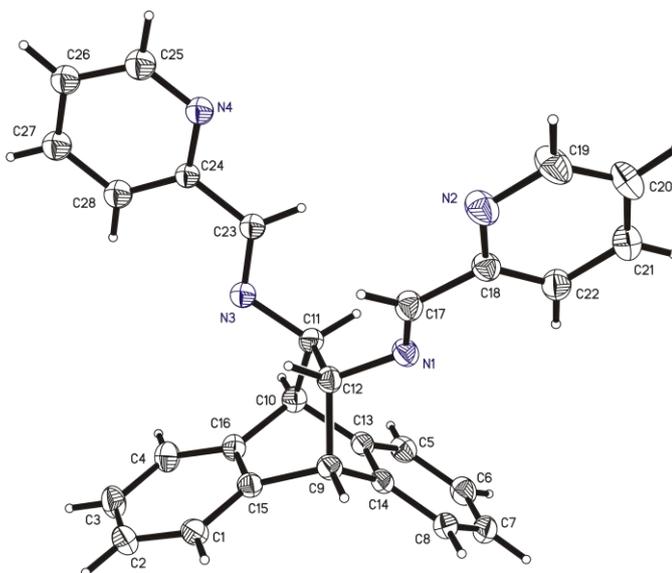
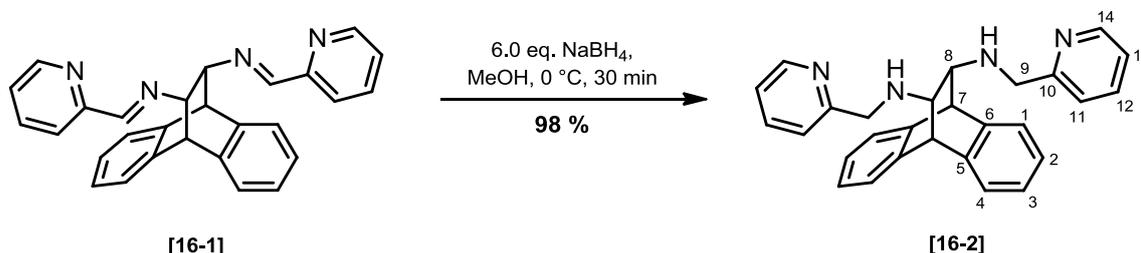


Abb. 59: Kristallstruktur des BPMEAN-Diimin [16-1]

¹⁰² Strukturlösung – direkte Methoden: G. M. Sheldrick, 1990, Acta Cryst, A46, 467.

¹⁰³ Strukturverfeinerung – G.M. Sheldrick, University of Goettingen, Germany, 1997, Release 97-2.

***rac-trans-N,N'*-Bispicolyl-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [16-2]**

Es wurde 2.67 g (6.44 mmol, 1.0 eq.) Diimin 5 in 100 mL Methanol suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden vorsichtig und portionsweise 1.5 g (39 mmol, 6.0 eq.) Natriumborhydrid zugegeben und 20 min bis zur Suspensionsauflösung gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 50 mL Wasser versetzt und das organische Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde Hochvakuum getrocknet. Es konnten 2.63 g (6.28 mmol, **98 %**) sekundäres Diamin 16-2 als farbloser Feststoff erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_m = 120\text{--}122^\circ\text{C}$

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.55$ (DCM/MeOH, [9:1]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

$R_f = 0.62$ (DCM/MeOH (6 N NH₃), [95:5]; UV-aktiv, Ninhydrin = violett, Spot)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.57 (br. s, 2H, NH), 2.72 (s, 2H, H-8,8'), 4.00 (d, ²J = 14.3 Hz, 2H, C*-H-9a,9'a), 4.11 (d, ²J = 14.3 Hz, 2H, H-9b,9'b), 4.42 (s, 2H, H-7,7'), 7.11–7.14 und 7.27–7.30 (m, 8H, H-1,1',2,2',3,3',4,4'), 7.30 (m, 2H, H-13,13'), 7.39 (d, 2H, ³J = 7.8 Hz, H-11,11'), 7.61 (dt, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, H-12,12'), 8.52 (d, ³J = 4.1 Hz, 2H, H-14,14').

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 48.8 (C7,7'), 53.0 (C9,9'), 66.1 (C8,8'), 122.0 (C11,11'), 122.5, 125.9, 126.2, 126.4 (C1,1',2,2',3,3',4,4'), 124.3 (C13,13'), 136.5 (C12,12'), 140.2 (C5,5'), 141.9 (C6,6'), 149.2 (C14,14'), 160.2 (C10,10').

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} (6996) = 262.0 nm, λ (5475) = 245.0 nm.

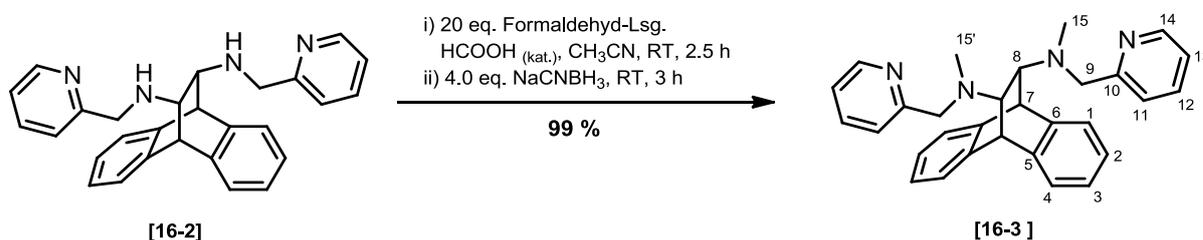
6. Experimentaltteil

IR-Spektroskopie (KBr):

ν [cm^{-1}] = 3292 (br), 1960–1950 (m), 1589 (m), 1567 (m), 1456 (sh), 1431 (m), 1123 (m), 758 (sh).

ESI-MS: $m_{\text{ber.}} = 418.55$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4$)
 $m_{\text{gef.}} = 419.2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_4$)

rac-trans-N,N'-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [16-3]



In einem 250 mL Rundkolben wurden 2.63 g (6.28 mmol, 1.0 eq.) sekundäres Diamin 16-2 in 40 mL Acetonitril vorgelegt. Anschließend wurden 4.25 mL (62.75 mmol, 10 eq.) 37 %ige wässrige Formaldehyd-Lösung zugegeben und 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 1.57 g (25.3 mmol, 4.0 eq.) Natriumcyano-borhydrid portionsweise zugegeben und weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz des sekundären Diamins wurden 100 mL Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und 10 min gerührt. Anschließend wurde dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das harzige Rohprodukt wurde anschließend säulenchromato-graphisch gereinigt (EE/n-Hex [2:1] + 5 % NEt_3). Es konnten 2.80 g (6.27 mmol, 99 %) Ligand 16-3 als farbloser Schaum erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.65$ (DCM/MeOH, [9:1]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

$R_f = 0.23$ (EE/n-Hex, [1:1]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

$R_f = 0.40$ (EE/n-Hex, [2:1; 5% NEt_3]; UV-aktiv, Spot)

6. Experimentalteil

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 2.25 (s, 6H, H-15,15'), 2.90 (s, 2H, H-8,8'), 3.58 (d, ²J = 15 Hz, 2H, H-9a,9'a), 3.77 (d, ²J = 15 Hz, 2H, H-9b,9'b), 4.63 (s, 2H, H-7,7'), 7.09-7.12 (m, 4H, H_{ar}.1,1',2,2'), 7.09 – 7.12 (m, 2H, H-13,13'), 7.26 – 7.35 (m, 4H, H_{ar}. 3,3',4,4'), 7.26 – 7.35 (m, 2H, H-11,11'), 7.54 (dt, ³J = 7.7 Hz, ²J = 1.8 Hz, 2H, H-12,12'), 8.43 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, H-14,14').

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 40.4 (C15,15'), 46.3 (C7,7'), 60.2 (C9,9'), 68.1 (C8,8'), 121.9 (C11,11'), 122.6 (C13,13'), 123.8, 125.9, 126.0, 126.3, (C1,1',2,2',3,3',4,4'), 136.8 (C12,12'), 141.9 (C5,5'), 143.0 (C6,6'), 148.6 (C14,14'), 160.8 (C10,10').

ESI-MS: m_{ber.} = 446.25 (C₃₀H₃₀N₄)
 m_{gef.} = 447.2 ([M+H]⁺, C₃₀H₃₁N₄)

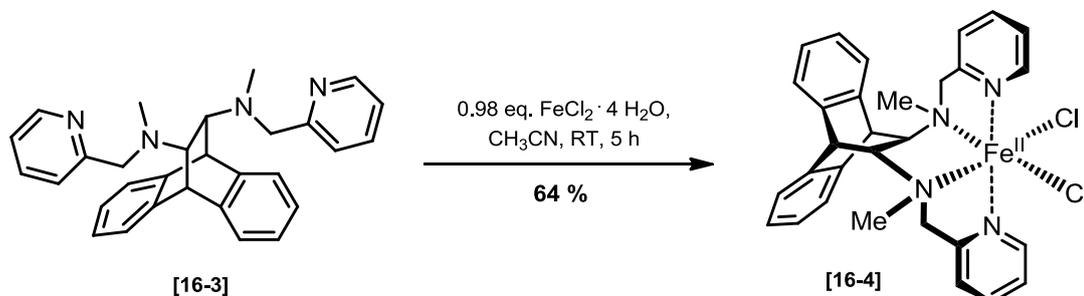
EI-MS: m = 178.0 (C₁₄H₁₀), m = 268.2 (C₁₆H₂₀N₄)

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 3009 (w), 2928 (w), 2842 (w), 2788 (w), 1738 (w), 1587 (m), 1567 (m), 1469 (m), 1457 (m), 1431 (m), 1375 (w), 1231 (m), 749 (sh), 643 (m), 626 (m), 613 (m), 529 (m), 514 (m), 466 (m), 402 (m).

Synthese von Komplex [Fe(BPMEAN)]Cl₂:

[(*trans*-*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamino)eisen(II)]dichlorid



5.86 g (13.1 mmol, 1.0 eq.) Ligand BPMEAN 16-3 wurden in 15 mL mit Argon entgasten Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 2.6 g (13 mmol, 0.98 eq.) festes Eisen(II)-dichlorid Tetrahydrat zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit 10 mL Acetonitril gewaschen und getrocknet. Es konnten 4.77 g (8.32 mmol, **64 %**) Komplex 16-4 als hell-gelber Feststoff erhalten werden. Anschließend wurde das Filtrat mit 150 mL Diethylether unterschichtet und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde filtriert. Es konnten weitere 1.45 g (2.53 mmol, **19 %**) dunkel gelber Feststoff isoliert werden.

Kristallisationsansatz für die Einkristallstrukturbestimmung: 25 mg [Fe(BPMEAN)]Cl₂ 16-4 wurden in 5 mL CH₃CN gelöst und anschließend durch langsames Abdampfen bei Raumtemperatur unter aeroben Bedingungen kristallisiert.

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 2948, 1632, 1602, 1568, 1478, 1462, 1435, 1372, 1306, 1286, 1202, 1153, 1135, 1095, 1052, 1021, 985, 954, 929, 904, 828, 782, 763, 749, 733, 693, 670, 636, 602, 570, 530, 483, 442.

ESI-MS-HR:

$m_{\text{ber.}} = 572.1197$ ([C₃₀H₃₀N₄FeCl₂]⁺),
 $m_{\text{gef.}} = 572.1192$ ([C₃₀H₃₀N₄FeCl₂]⁺),
 $m_{\text{gef.}} = 537.1500$ [Fe(BPMEAN)Cl]⁺,
 $m_{\text{gef.}} = 1109.2704$ ([C₆₀H₆₀N₈Fe₂Cl₃]⁺, $m_{\text{ber.}} = 1109.27$)

MS-FAB-HR:

$m_{\text{ber.}} = 572.1197$ (C₃₀H₃₀ N₄FeCl₂)
 $m_{\text{gef.}} = 572.1173$ (10% [Fe(BPMEAN)Cl₂]⁺),
 $m_{\text{gef.}} = 737.1484$ (100% [Fe(BPMEAN)Cl]⁺)

Isotopenmuster: $m_{\text{gef.}} = 738.1$ (38%), 739.1 (39% [Fe(BPMEAN)Cl]⁺)

Elementaranalyse (%):

berechnet: C = 62.85, H = 5.27, N = 9.77, Fe = 9.74, Cl = 12.37.

ermittelt: C = 60.96, H = 5.37, N = 9.56.

Kristalldaten: empirische Formel: $C_{30}H_{32}N_4FeCl_2O$

Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2(1)/c$

$R_{int} = 0.052$

Elementarzelle: $a = 17.3686(4)$, $b = 18.9170(3)$, $c = 17.7188(3)$,
 $\beta = 107.747(2)$

Volumen = $5544.68(37) \text{ \AA}^3$, Anzahl der Formeleinheiten $Z = 8$

Kristallfarbe, -habitus: gelbe Prismen

Kristallgröße: $0.2 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$

Absorptionskoeffizient = 0.765 mm^{-1} , Temp.: 213.15 K

Restelektronendichte: $\rho_{el(max)} = 1.493 \text{ e}^- \cdot \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{el(min)} = -0.491 \text{ e}^- \cdot \text{ \AA}^{-3}$

Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R1 = 0.042$

R indices [all data]: $wR2 = 0.112$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Ein Wassermolekül im Kristall wurde nicht mit visualisiert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1^{104,105}

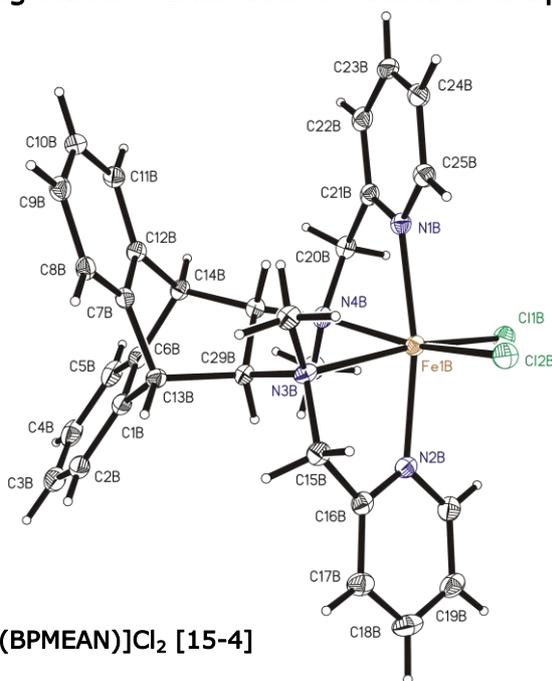


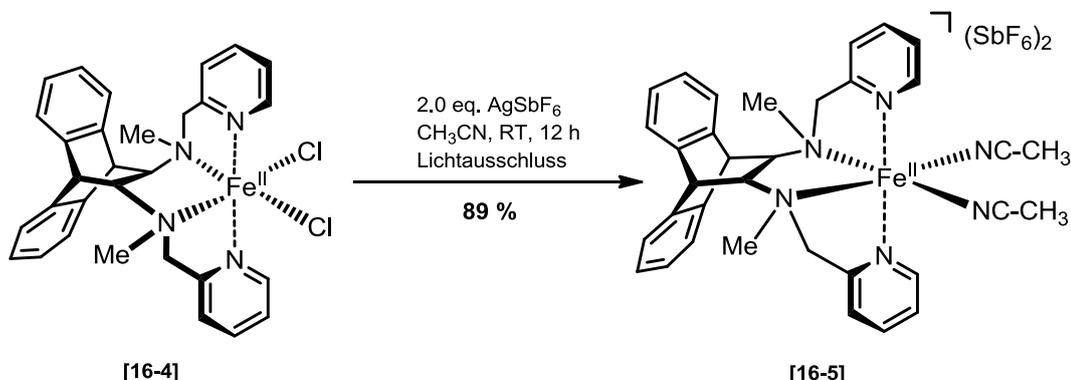
Abb. 60: Kristallstruktur von $[Fe(BPMEAN)]Cl_2$ [15-4]

¹⁰⁴ Strukturlösung – direkte Methoden: G. M. Sheldrick, 1990, Acta Cryst, A46, 467.

¹⁰⁵ Strukturverfeinerung – G.M. Sheldrick, University of Goettingen, Germany, 1997, Release 97-2.

Synthese von Komplex [Fe(BPMEAN)(CH₃CN)₂](SbF₆)₂:

[(*trans*-*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamino)eisen(II)]-di(hexafluoroantimonat) [16-5]



In einem 25 mL Schlenckkolben wurden 413 mg (1.21 mmol, 2.0 eq.) frisch getrocknetes Silberhexafluoroantimonat und 345 mg (0.601 mmol, 1.0 eq.) Komplex [Fe(BPMEAN)]Cl₂ 15-4 unter Argon vorgelegt. Anschließend wurden 10 mL trockenes und entgastes Acetonitril zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 72 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde vom ausgefallenen farblosen Niederschlag getrennt und fein filtriert (0.2 µm Cellulosefilter). Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das Rohprodukt am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 561 mg (0.111 mmol, **89 %**) Komplex 16-5 als hellbrauner Feststoff isoliert werden.

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 971.97$ ([Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂, C₃₀H₃₀N₄FeSb₂F₁₂)

$m_{\text{gef.}} = 737.07613$ ([Fe(BPMEAN)(SbF₆)]⁺, C₃₀H₃₀N₄FeSbF₆)

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 1054.02$ ([Fe(BPMEAN)(CH₃CN)₂](SbF₆)₂)

$m_{\text{gef.}} = 737.1$ (18% [Fe(BPMEAN)(SbF₆)]⁺),

$m_{\text{ber.}} = 737.1$ (C₃₀H₃₀F₆FeN₄Sb⁺)

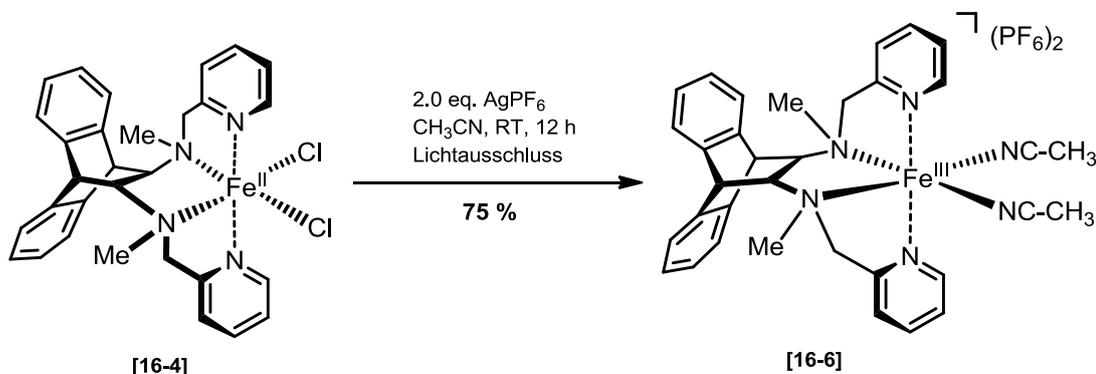
$m_{\text{gef.}} = 521.3$ (100% [Fe(BPMEAN)F]⁺); $m_{\text{ber.}} = 521.18$ (C₃₀H₃₀N₄FFe⁺)

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 1608 (w), 1484 (w), 1446 (w), 1372 (w), 1307 (w), 1160 (w), 1091 (w), 1058 (w), 1021 (w), 991 (w), 929 (w), 764 (m), 654 (sh), 570 (w), 529 (w), 490 (w), 447 (w), 430 (w), 415 (w).

Synthese von Komplex $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$:

$[(\text{trans-}N,N'\text{-Dimethyl-}N,N'\text{-bis(pyridin-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamino})\text{eisen(II)}]\text{-di(hexafluorophosphat)}$ [16-6]

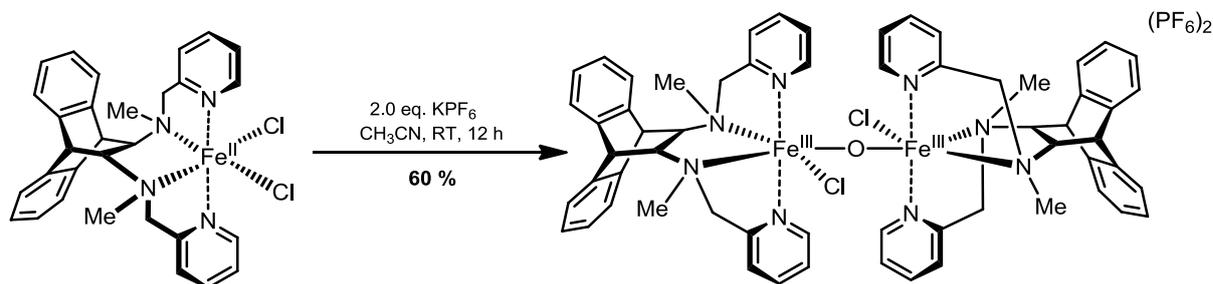


Es wurden 204 mg (807 μmol , 2.0 eq.) Silberhexafluorophosphat und 232 mg (403 μmol , 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})]\text{Cl}_2$ 16-4 vorgelegt, evakuiert und anschließend unter Stickstoff mit 10 mL entgasten Acetonitril unter Rühren versetzt. Die Reaktionslösung wurde 24 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert. Der Überstand wurde vom farblosen Feststoff getrennt und fein filtriert (0.2 μm Cellulosefilter). Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das Rohprodukt am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 266 mg (0.303 mmol, 75 %) Komplex 16-6 als hellbrauner Feststoff erhalten werden.

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 874.16$ ($[\text{Fe}(\text{BPMEAN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$)
 $m_{\text{gef.}} = 603.2$ (75%, n.d.)
 $m_{\text{gef.}} = 521.3$ (100% $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{F}]^+$); $m_{\text{ber.}} = 521.18$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{FFe}^+$)
 $m_{\text{gef.}} = 537.2$ (57% $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]^+$); $m_{\text{ber.}} = 537.15$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{ClFe}^+$)

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 1609 (w), 1237 (w), 1154 (w), 1092 (w), 1056 (w), 1022 (w), 835 (sh), 739 (m), 556 (sh).

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEAN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ [84]

Es wurden 44 mg (0.24 mol, 2.0 eq.) Silberhexafluorophosphat in 5 mL Acetonitril vorgelegt. 69 mg (0.12 mmol, 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]_2$ 16-4 wurden in 5 mL Acetonitril gelöst und zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert. Der Überstand wurde vom farblosen Feststoff getrennt und fein filtriert (0.2 μm Cellulosefilter). Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das Rohprodukt am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 55 mg (40 μmol , 60 %) Komplex 84 als hellbrauner Feststoff erhalten werden. Es wurden 15 mg in 3 mL Acetonitril gelöst und mittels Abdampfmethode aerob kristallisiert.

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 1380.22$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{OP}_2\text{F}_{12}$)

$m_{\text{gef.}} = 603.1$ (57%)

$m_{\text{gef.}} = 537.2$ (100% $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]^+$); $m_{\text{ber.}} = 537.15$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{ClFe}^+$)

$m_{\text{gef.}} = 521.3$ (86% $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{F}]^+$); $m_{\text{ber.}} = 521.18$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{FFe}^+$)

$m_{\text{gef.}} = 1091.4$ (8% $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]\text{H}$, $\text{C}_{60}\text{H}_{61}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}$)

Kristalldaten: empirische Formel: $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Fe}_2\text{Cl}_2\text{OP}_4\text{F}_{12}$

Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: C2/c

$R_{\text{int}} = 0.079$; Temp.: -60 °C

Elementarzelle: $a = 23.930(2)$, $b = 15.6056(14)$, $c = 17.2536(16)$,
 $\beta = 98.062(1)$

Volumen = $6379.65(14) \text{ \AA}^3$, Anzahl der Formeleinheiten $Z = 4$

Kristallfarbe, -habitus: rot-gelbe Blättchen

Kristallgröße: 0.07 0.09 0.24 mm

Absorptionskoeffizient = 0.670 mm^{-1}

Restelektronendichte: $\rho_{\text{el}(\text{max})} = 0.416 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el}(\text{min})} = -0.454 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$

Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R_1 = 0.060$

R indices [all data]: $wR_2 = 0.172$

6. Experimentaltteil

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1^{106,107}

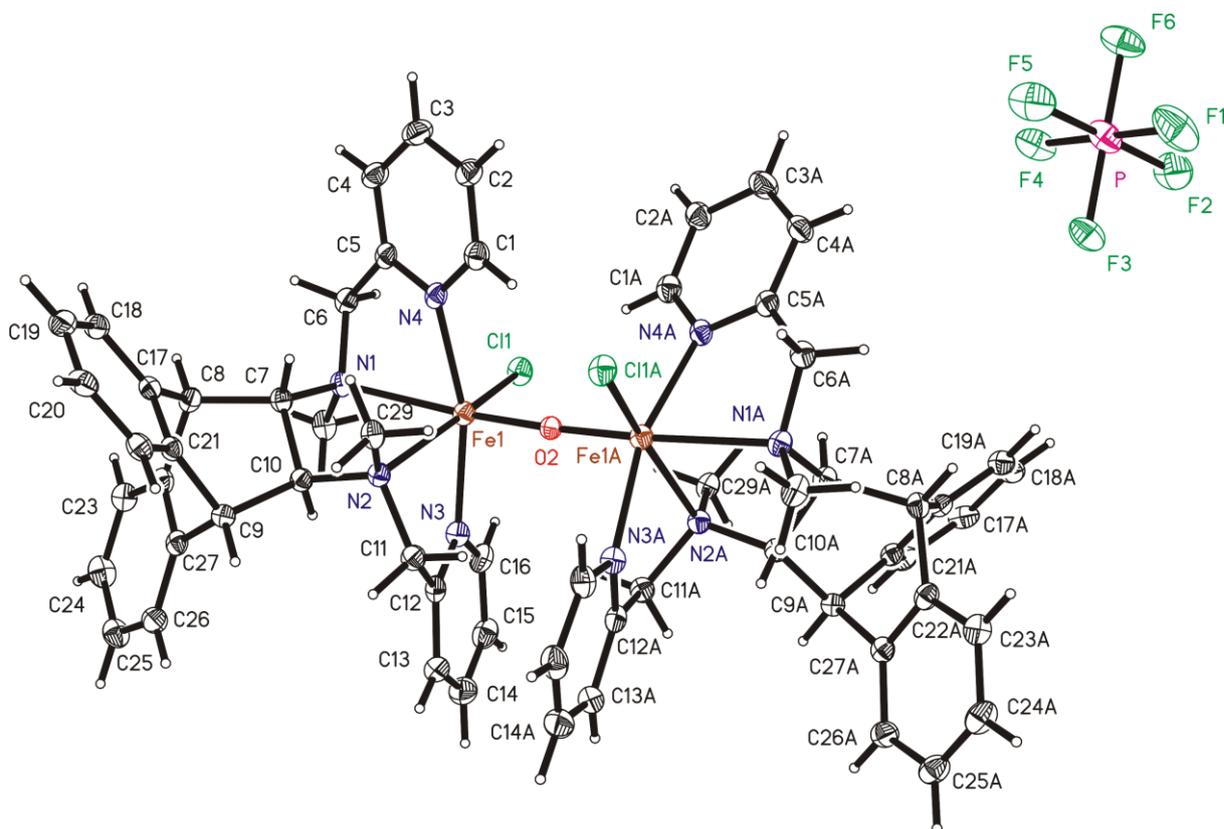


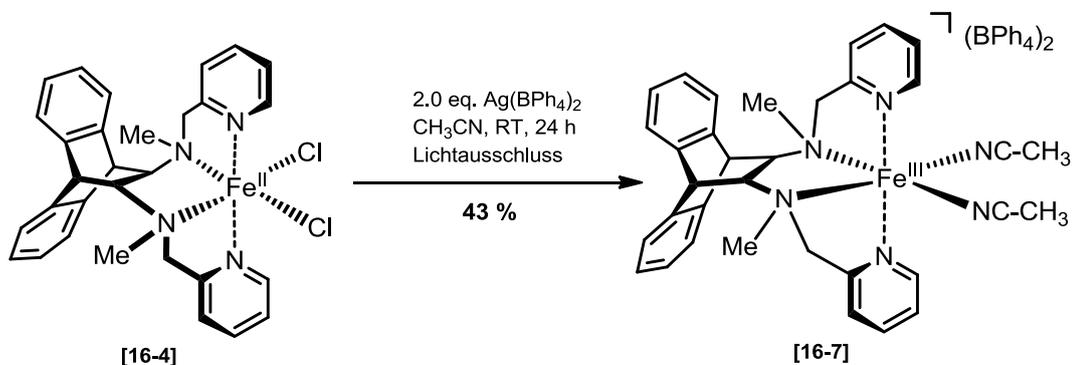
Abb. 61: Kristallstruktur von [Fe(BPMEAN)Cl]-O-[Fe(BPMEAN)Cl](PF₆)₂ [84]

¹⁰⁶ Strukturlösung – direkte Methoden: G. M. Sheldrick, 1990, Acta Cryst, A46, 467.

¹⁰⁷ Strukturverfeinerung – G.M. Sheldrick, University of Goettingen, Germany, 1997, Release 97-2.

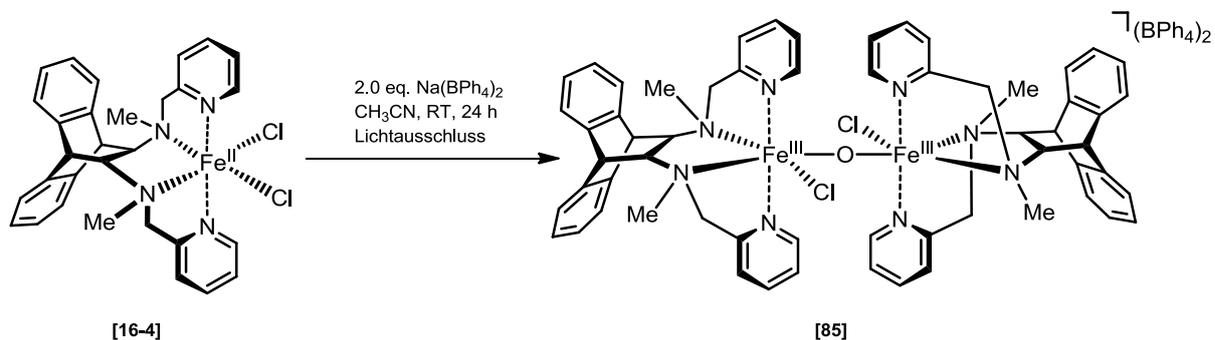
Synthese von Komplex $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BPh}_4)_2$:

$[(\textit{trans}\text{-}N,N'\text{-Dimethyl-}N,N'\text{-bis(pyridin-2-ylmethyl)-9,10\text{-dihydro-9,10\text{-ethanoanthracen-11,12\text{-diamino}}\text{eisen(II)}\text{)]-di(tetraphenylborat) [16-7]$



Es wurden 142 mg (332 μmol , 2.0 eq.) frisch hergestelltes Silbertetraphenylborat in einem Schlenckrohr unter Argon vorgelegt. Anschließend wurden 5 mL trockenes und entgastes Acetonitril zugegeben. Die Lösung wurde mit 95.5 mg (0.166 mmol, 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})]\text{Cl}_2$ 16-4 unter Stickstoffgegenstrom bei Raumtemperatur versetzt und 24 h unter Lichtausschluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde zentrifugiert, und feingefiltert. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das Rohprodukt wurde am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 85.6 mg (143 μmol , **43 %**) Komplex 16-7 als hellgrauer Feststoff erhalten werden.

ESI-MS (neg.): $m_{\text{ber.}} = 1140.51$ ($[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{BPh}_4)_2$, $\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{FeB}_2$)
 $m_{\text{gef.}} = 319.17$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}^-$)

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BPMEAN})\text{Cl}](\text{BPh}_4)_2$ [85]

Es wurden 50 mg (84 μmol) $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{BPh}_4)_2$ in Acetonitril gelöst und mittels Abdampfmethode aerob kristallisiert. Es konnten keine Kristalle erhalten werden. Das erhaltene Pulver des Komplex 85 wurde massenspektroskopisch untersucht.

ESI-MS:

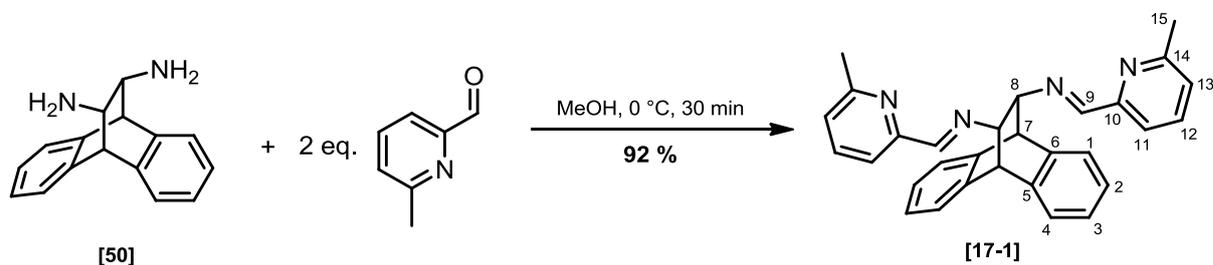
$m_{\text{ber.}} = 1728.63$ ($[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}](\text{BPh}_4)_2$, $\text{C}_{108}\text{H}_{100}\text{N}_8\text{FeCl}_2\text{B}_2\text{O}$)

$m_{\text{gef.}} = 1090.30$ (2%, $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]\text{-O-}[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}](\text{BPh}_4)]^+$, $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}$)

$m_{\text{gef.}} = 537.15$ (100%, $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})\text{Cl}]^+$, $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{ClFeN}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 319.17$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}^-$)

6.9 Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligand BMPMEAN:

trans-N,N'-Bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11*E*,12*E*-diimin

In einem 50 mL Rundkolben wurden 1.5 g (12 mmol, 2.0 eq.) 6-Methylpyridin-2-carboxaldehyd in 5 mL Methanol gelöst und mit drei Tropfen Ameisensäure versetzt. Die farblose Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend mit 1.46 g (6.19 mmol, 1.0 eq.) *rac-trans*-9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin in 10 mL Methanol tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 h gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 1.06 g (2.41 mmol, **39%**) des Diimin durch direktes Ausfällen erhalten werden. Anschließend wurde das Filtrat am Vakuum aufkonzentriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Es konnten insgesamt 2.52 g (5.70 mmol, **92%**) Diimin als farbloser Feststoff isoliert werden.

physikalische Eigenschaften: $T_m = 203^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

Dünnschichtchromatographie:

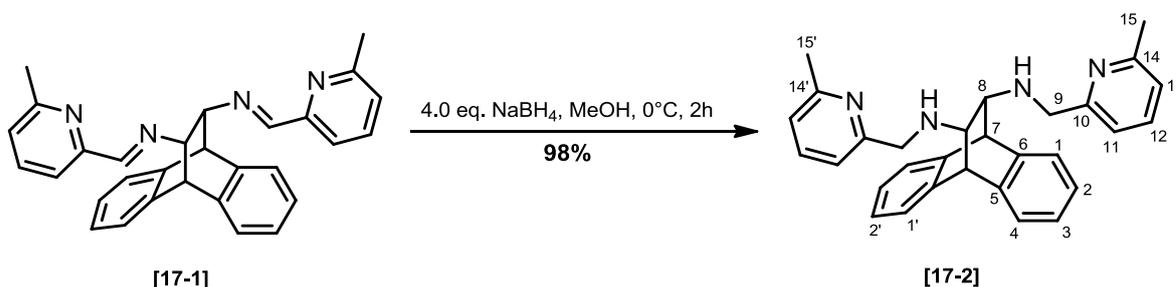
$R_f = 0.45$ (DCM/MeOH, [9:1]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ [ppm] = 2.53 (s, 6H, H-15,15'), 3.69 (s, 2H, H-8,8'), 4.30 (s, 2H, H-7,7'), 7.18-7.20 und 7.34-7.39 (m, 8H, H-1,1',2, 2',3,3',4,4'), 7.12 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, H-11,11'), 7.68 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, H-13,13'), 7.69 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, H-12,12'), 8.29 (s, 2H, H-9,9').

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ [ppm] = 24.3 (C15,15'), 52.1 (C7,7'), 77.0 (C8,8'), 118.7 (C11,11'), 24.3 (C15,15'), 66.1 (C8,8'), 48.8 (C7,7'), 52.9 (C9,9'), 118.7 (C11,11'), 124.0 (C13,13'), 124.5, 125.9, 126.2, 126.3 (C1,1',2,2',3,3',4,4'), 136.7 (C12,12'), 141.1 (C5',6'), 141.9 (C5,6), 154.2 (C14,14'), 157.9 (C10,10'), 162.3 (C9,9').

IR-Spektroskopie: ν [cm^{-1}] = 3020 (w), 2874 (w), 1637 (m), 1589 (m), 1572 (m), 1456 (sh), 1374 (w), 1354 (w), 1220 (w), 1154 (w), 1048 (m), 1023 (w), 987 (m), 967 (w), 957 (w), 794 (sh), 776 (sh), 741 (sh), 670 (m), 670 (sh), 629 (sh), 566 (m), 547 (w), 526 (sh), 472 (m), 446 (w).

***trans*-*N,N'*-Bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [17-2]**



Es wurden 5.35 g (12.1 mmol, 1.0 eq.) festes Diimin 17-1 in 30 mL Methanol suspendiert. Anschließend wurde 1.83 g (48.4 mmol, 4.0 eq.) Natriumborhydrid portionsweise bei 0 °C zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 20 mL gesättigter Natriumcarbonatlösung versetzt und je dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 5.35 g (12.0 mmol, **99 %**) farbloses Diamin 17-2 erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

R_f = 0.43 (i-HEX/EE, [1:2] + 5 % NEt₃; UV-aktiv, Ninhydrin = violett, Spot)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 1.69 (br.s, 2H, NH), 2.43 (s, 6H, H-15,15'), 2.64 (s, 2H, H-8,8'), 3.89 (d, 2H, ²*J* = 14.37 Hz, H-9a,9'a), 4.00 (d, ²*J* = 14.4 Hz, 2H, H-9b,9'b), 4.34 (s, 2H, H-7,7'), 6.90 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, H-13,13'), 7.03–7.07 und 7.19–7.23 (m, 4H, H-1,1',2,2',3,3',4,4'), 7.11 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2H, H-11,11'), 7.41 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 2H, H-12,12')

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 24.3 (C15,15'), 66.1 (C8,8'), 48.8 (C7,7'), 52.9 (C9,9'), 119.3 (C11,11'), 121.5 (C13,13'), 124.3, 126.0, 126.2, 126.4 (8C, C1,1',2,2',3,3',4,4'), 136.8 (C12, 12'), 140.1 (C5',6'), 141.8 (C5,6), 157.7 (C14,14'), 159.3 (C10,10').

6. Experimentalteil

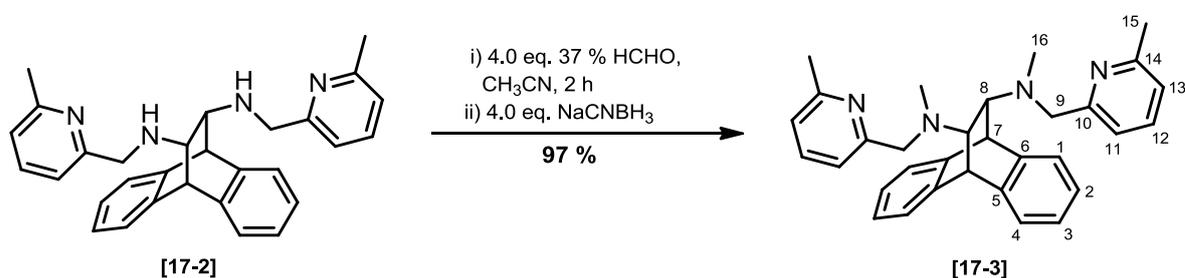
ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 446.2470$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4$)

$m_{\text{ber.}} = 447.2549$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 447.2543$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_4$)

IR-Spektroskopie: ν [cm^{-1}] = 3065 (w), 3020 (w), 2918 (w), 2847 (w), 1673 (w), 1641 (w), 1592 (sh), 1576 (sh), 1454 (sh), 1373 (w), 1336 (w), 1222, 1169 (m), 1121 (m), 1088 (m), 1036 (w), 851 (w), 780 (m), 704 (sh), 636 (m), 514 (w).

trans-*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [17-3]



Es wurden 3.72 g (8.33 mmol, 1.0 eq.) *trans*-*N,N'*-Bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin 17-2 in einem Rundkolben mit 15 μL (0.42 mmol, 0.05 eq.) Ameisensäure vorgelegt und in 50 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 2.56 mL (33.3 mmol, 4.0 eq.) 37 %ige Formaldehyd-Lösung zugegeben und 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der klaren Lösung wurden 2.13 g (33.3 mmol, 4.0 eq.) Natriumcyanoborhydrid bei Raumtemperatur zugegeben und weitere 12 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit 50 mL Wasser versetzt. Das Acetonitril wurde unter verminderten Druck entfernt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde am Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (i-Hex/EE [1:2] + 5 % NEt₃). Es konnten 3.84 g (8.08 mmol, 97 %) des Ligands 17-3 als farbloser Feststoff erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.79$ (i-HEX/EE, [1:2] + 5 % NEt₃; UV-aktiv, Ninhydrin = violett)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 2.21 (s, 6H, H-16,16'), 2.49 (s, 6H, H-15,15'), 2.95 (s, 2H, H-8,8'), 3.67 (d, ²J = 14.7 Hz, 2H, H-9a,9'a), 3.79 (d, ²J = 14.8 Hz, 2H, H-9b,9'b), 4.64 (s, 2H, H-7,7'), 6.94 (d, ³J = 7.6 Hz, 2H, H-11,11'), 7.03 – 7.10 (m, 6H, H-1,1',2,2'; H-13,13'), 7.42 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, H-12,12').

6. Experimentalteil

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ [ppm] = 24.4 (C15,15'), 39.9 (C16,16'), 67.5 (C8,8'), 46.3 (C7,7'), 60.5 (C9,9'), 121.3 (C11,11'), 123.6 (C13,13'), 125.8, 125.7, 126.1 (8C, C1,1',2,2',3,3',4,4'), 136.7 (C12,12'), 140.8 (C5',6'), 142.9 (C5,6), 157.2 (C10,10',14,14').

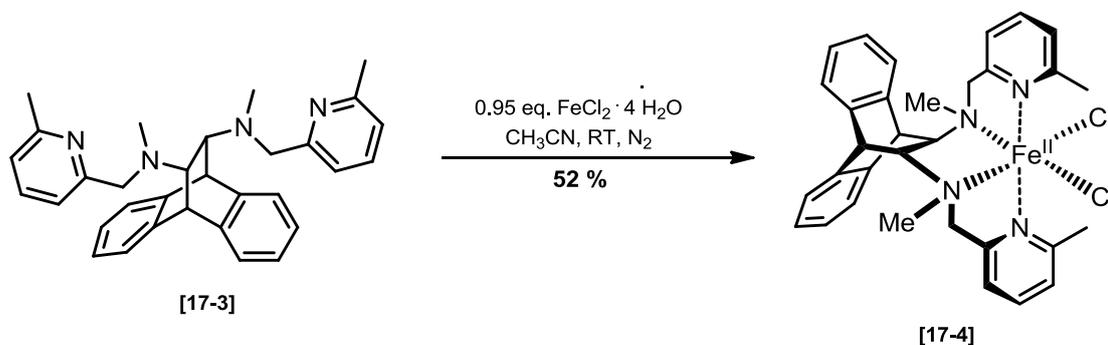
ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 474.2783$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{N}_4$)

$m_{\text{ber.}} = 475.2862$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 475.2862$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BMPMEAN})]\text{Cl}_2$:

[(*trans*-*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethano-anthracen-11,12-diamino)eisen(II)]dichlorid [17-4]



Es wurden 1.98 g (4.17 mmol, 1.0 eq.) BMPMEAN-Ligand 17-3 vorgelegt und in 25 mL mit Argon entgastem Acetonitril gelöst. Unter Stickstoffgegenstrom wurden 829 mg (3.96 mmol, 0.95 eq.) Eisen(II)dichlorid Tetrahydrat zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der gelbe Feststoff filtriert und am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1.31 g (2.18 mmol, **52 %**) des Produkts als gelben Feststoff $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})]\text{Cl}_2$ 17-4 erhalten.

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 600.15$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{FeCl}_2$)

$m_{\text{ber.}} = 565.18$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{FeCl}$)

$m_{\text{gef.}} = 565.2$ (68 % $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})\text{Cl}]^+$, $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{FeCl}$),

Isotopenmuster: $m_{\text{gef.}} = 566.3$ (28 % $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})\text{Cl}]^+$)

$m_{\text{gef.}} = 567.3$ (27 % $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})\text{Cl}]^+$)

$m_{\text{gef.}} = 475.4$ (72 % $[\text{BMPMEAN}+\text{H}]^+$, $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{N}_4^+$)

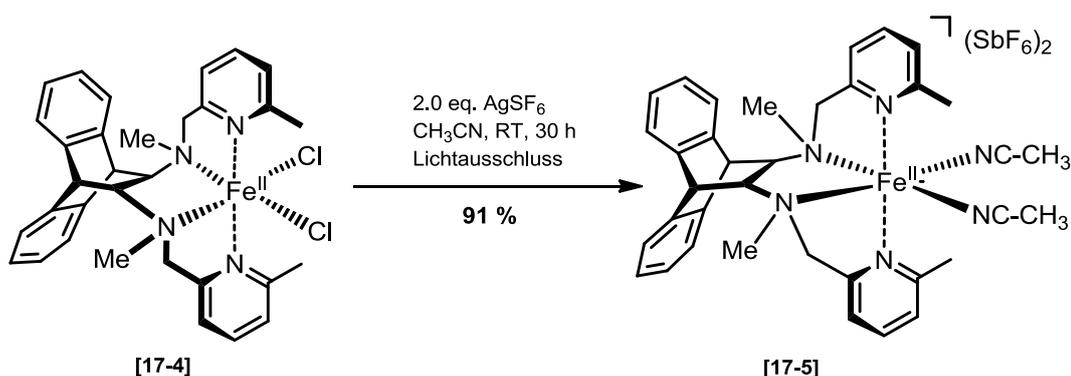
IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3064 (w), 3013 (w), 2923 (w), 2815 (w), 2250 (w), 1603 (m), 1575 (m), 1462 (sh), 1449 (sh), 1365 (w), 1295 (w), 1219 (w), 1163 (w), 1128 (w), 1095 (w), 1038 (w), 1005 (w), 990 (sh), 969 (w), 929 (w), 885 (w), 866 (w), 771 (w), 751 (sh), 639 (m).

Elementaranalyse [%]:

berechnet: C: 63.91, H: 5.70, N: 9.32, Fe: 9.29, Cl: 11.79

ermittelt: C: 61.10, H: 5.73, N: 9.75.

Synthese der Komplex: $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ [17-5]

Es wurden 312 mg (909 μmol , 2.0 eq.) Silberhexafluoroantimonat in 10 mL mit Argon entgasten Acetonitril gelöst. Unter Stickstoff wurden 267 mg (443 μmol , 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})]\text{Cl}_2$ 17-4 gelöst und 30 h unter Lichtausschluss gerührt. Die Suspension wurde anschließend zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde fein filtriert und das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 437 mg (403 μmol , 91 %) Komplex 17-5 als brauner Feststoff erhalten werden.

MS-FAB:

$m_{\text{ber.}} = 1082.05$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{FeN}_4\text{Sb}_2\text{F}_{12}$)

$m_{\text{ber.}} = 765.1075$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{FeSbF}_6$)

$m_{\text{gef.}} = 765.2$ (30 % $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})\text{SbF}_6]^+$, $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{FeSbF}_6$)

$m_{\text{gef.}} = 549.3$ (100 % $[\text{Fe}(\text{BMPMEAN})\text{F}]^+$, $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{FeF}$)

Elementaranalyse [%]:

berechnet: C: 39.88; H: 3.72; N: 7.75; Fe: 5.15; Sb: 21.03; F: 22.46.

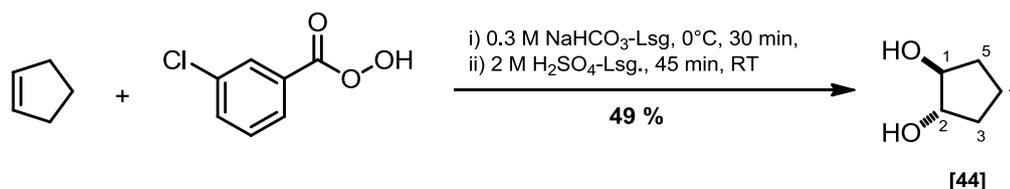
ermittelt: C: 37.25; H: 3.75; N: 6.95.

6.10 Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligandensystem BPMCPN:

Synthese des 1,2-Diaminocyclopentan über das 1,2-Diazidocyclopentan

Synthese von *trans*-Cyclopentan-1,2-diol [44]

Methode 1



Es wurden 22 mL (16.6 g, 0.24 mol, 1.0 eq.) Cyclopenten mit 3.0 g (36 mmol, 0.15 eq.) Natriumhydrogencarbonat in 120 mL Wasser in einem 500 mL 3H-Kolben (Innenthermometer Thermometer, Rückflusskühler) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 65 g (0.24 mmol, 1.1 eq.) 70 %ige mCBPA portionsweise zugegeben. Die Temperatur der Reaktionslösung durfte 15 °C nicht überschreiten. Nach vollständiger Zugabe wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Suspension filtriert und das auf 0 °C gekühlte Filtrat mit 25 mL (50 mmol, 2.0 eq.) 2 N Schwefelsäure versetzt. Die trübe Reaktionslösung rührte für weitere 45 min und wurde anschließend in 150 mL gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung gegossen. Die wässrige Lösung wurde dreimal mit je 75 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es wurden 12.2 g (120 mmol, 49 %) farbloses Cyclopentan-1,2-diol 44 erhalten werden.

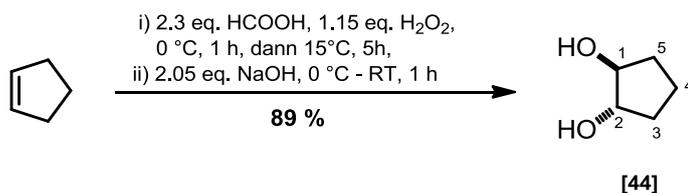
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.51 (td, ³J = 7.4 Hz, ²J = 14.2 Hz, 2H, H-3a,5a), 1.70 (m, 2H, H-4), 1.98 (td, ³J = 6.6 Hz, ²J = 13.2 Hz, 2H, H-3b,5b), 3.95 (p, ³J = 4.9 Hz, H-1,2), 4.06 (s, OH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 19.4 (C4), 31.0 (C3,5), 79.0 (C1,2).

Methode 2



Es wurden in einem 1000 mL Dreihalskolben (Tropftrichter, Rückflusskühler mit Gasableitungsventil, Innenthermometer) 77 mL (2.0 mol, 92.1 g, 2.3 eq.) Ameisensäure in 102 mL (1.00 mol, 1.15 eq., 34.0 g) 30 %igem Wasserstoffperoxid bei 0 °C vorgelegt. Die farblose Lösung rührte 15 min bei 0 °C. Anschließend wurde tropfenweise 58.0 g (0.85 mol, 1.0 eq.) Cyclopenten zugetropft. Die Innentemperatur wurde während der Zugabe zwischen 0 °C bis 15 °C gehalten. Nach vollständiger Zugabe wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde bei 50 °C am Vakuum aufkonzentriert und anschließend mit 290 mL (1.75 mmol, 2.05 eq.) 6 N Natronlauge bei 0 °C versetzt und 1 h gerührt. Die wässrige Lösung wurde neutralisiert und zehnmal mit je 75 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und am Vakuum aufkonzentriert. Es konnten 77 g (0.76 mol, **89 %**) *trans*-Cyclopentan-1,2-diol 44 erhalten werden.

Anmerkung: Während der Reaktion bildeten sich das Cyclopentan-1,2-diol, Cyclopentan-1,2-mono und das -diformiat.

Es konnten 20 g (0.20 mmol) farbloses 1,2-Cyclopentandiol mittels säulenchromatographischer Reinigung (n-Hex/EE [1:3]; Spülung mit reinem EE) erhalten werden

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

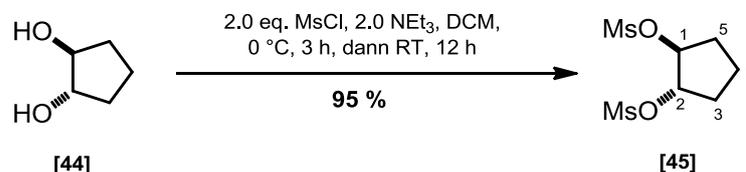
δ [ppm] = 1.51 (td, ³J = 7.45 Hz, ²J = 13.6 Hz, 2H, H-3^a,5^a), 1.65 (m, 2H, H-4), 1.94 (td, ³J = 7.7 Hz, ²J = 15.5 Hz, 2H, H-3^b,5^b), 3.92 (p, ³J = 4.9 Hz, H-1,2), 3.02 (s, OH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 19.4 (C4), 31.0 (C3,5), 79.0 (C1,2).

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 3313 (br. OH) 2959 (m), 1082 (sh, C-O), 1035 (m), 970 (sh).

Synthese von *trans*-Cyclopentan-1,2-dioldimesylat [45]

Es wurden 20 g (0.20 mol, 1.0 eq.) *trans*-1,2-Cyclopentandiol 44 und 55 mL (39.6 g, 391.6 mmol, 2.0 eq.) Triethylamin in 130 mL Dichlormethan gelöst. Die farblose Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und anschließend vorsichtig mit 30.3 mL (44.9 g, 0.392 mmol, 2.0 eq.) Methansulfonsäuredichlorid tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung rührte drei Stunden bei 0 °C und anschließend weitere 12 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wurde mit 100 mL kaltem Wasser gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuum aufkonzentriert werden. Es konnten 48.0 g (185.8 mmol, **95 %**), säulenchromatographisch (i-Hex/EE [1:3]) gereinigter farbloser Feststoff 45 erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 83\text{-}84^\circ\text{C}$

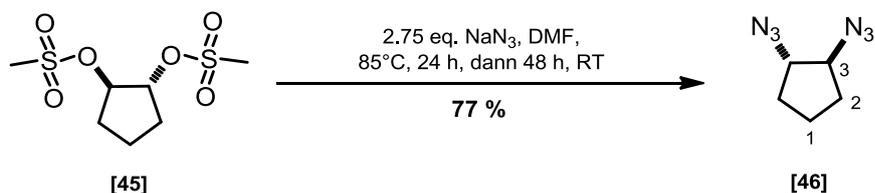
Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.35$ (i-Hex/EE [3:2], Valinfärbung = grau)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 20.9 (C4), 30.5 (C3,5), 38.5 (1,4), 84.8 (S- CH_3).

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 6.87

m/z = 79.1 (85 %), 83.1 (100 %), 101.1 (49 %), 135.1 (50 %), 162.1 (1 %)

Synthese des *trans*-1,2-Diazidocyclopentan [46]

Es wurden 38 g (147.1 mmol, 1.0 eq.) Cyclopentan-1,2-dioldimesylat 45 und 26.3 g (404.5 mmol, 2.75 eq.) Natriumazid in 250 mL absoluten Dimethylformamid aufgenommen. Die Suspension rührte 24 h bei 85 °C und anschließend weitere 48 h bei Raumtemperatur. Die schwarze Reaktionslösung wurde mit 100 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzt und anschließend mehrmals mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuum aufkonzentriert. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch (DCM [1:0], Säulenfiltration) gereinigt. Es konnten 17.2 g (113 mmol, 77 %) Diazids 46 als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.30$ (i-Hex/EE [3:2], Valinfärbung = graublau)

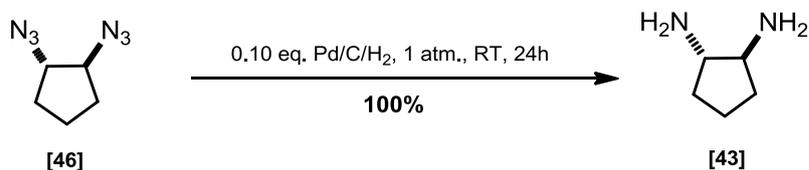
$R_f = 0.92$ (DCM [1:0], UV-aktiv)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

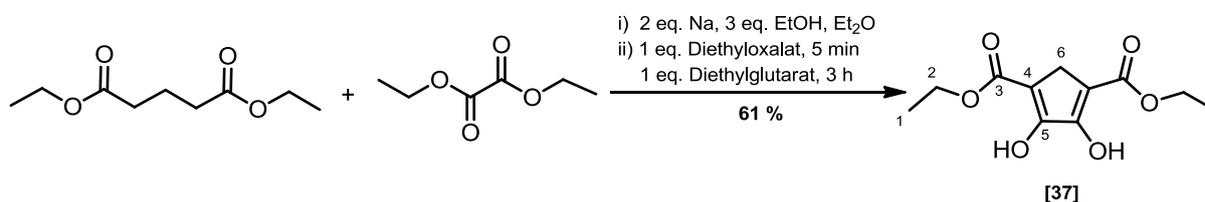
δ [ppm] = 1.69 (m, 2H, H-2a,2'a), 1.78 (dt, $^3J = 7.31$ Hz, $^3J = 14.5$ Hz, 2H, H-1,1'), 2.06 (td, $^3J = 6.8$ Hz, $^3J = 13.5$ Hz, 2H, H-2b,2'b), 3.73 (p, $^3J = 4.7$ Hz, 2H, H-3,3').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 21.0 (C1), 29.4 (C2,2'), 67.1 (C3,3').

Synthese des *trans*-1,2-Diaminocyclopentan [43]

Es wurden 8.02 g (52.5 mmol, 1.0 eq.) säulenchromatographisch gereinigtes 1,2-Diazidocyclopentan 46 in 50 mL Methanol gelöst und mit 5.9 g (10 mol %) 10 %iges Palladium auf Kohle versetzt. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei RT unter Wasserstoffatmosphäre gerührt (1 atm.). Die Reaktion wurde feinfiltriert und anschließend nach dünnschichtchromatographischer Nachweis zum Diimin weiterumgesetzt.

Synthese des 1,2-Diaminocyclopentan über das Cyclopentan-1,2-diondioxim**Synthese von Diethyl-4,5-dihydroxycyclopenta-3,5-dien-1,3-dicarboxylat [37]**

in einem 1000 mL Zweihalskolben wurde mit Rückflusskühler und Tropftrichter 23 g elementares Natrium (1.0 mol, 2.0 eq.) in 300 mL Diethylether vorgelegt. Anschließend wurden langsam unter Eisbadkühlung 60 mL (1.0 mol, 2.0 eq.) frisch destilliertes Ethanol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2h unter Rückfluss gerührt, sodass das Natrium teilweise verbraucht wurde. Anschließend wurden unter Rückfluss 67.6 mL (73.0 g, 0.499 mol, 1.0 eq.) Oxalsäurediethylester in 30 mL Diethylether zugetropft. Die gelbliche Reaktionslösung wurde 5 min unter Rückfluss gerührt. Im letzten Schritt wurden 91.0 mL (94.1 g, 0.5 mol, 1.0 eq.) Glutarsäurediethylester innerhalb von 10 min zugetropft. Die rotgefärbte Reaktionslösung mit metallische Natriumstückchen wurde 1 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung heiß filtriert. Das Filtrat wurde nach dem Abkühlen in einen 2 L Einhalskolben am Vakuum bis zur Trockene aufkonzentriert. Der braune Feststoff wurde abgekühlt und mit 750 mL 2 M Schwefelsäure (1.5 mol, 3.0 eq.) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das gelblich flockige Rohprodukt in Ethanol umkristallisiert. Es konnten 74 g (0.31 mmol, **61 %**) des Cyclisierungsprodukt 37 als farblose Nadeln erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 119-120\text{ °C}$

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.59$ (*n*-Hex/EE [1:1], UV-aktiv)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.33 (t, 6H, $^3J = 7.1$ Hz, H-1,1'), 3.20 (s, 2H, H-6), 4.28 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 4 H, H-2,2'), 9.67 (s, 2H, OH).

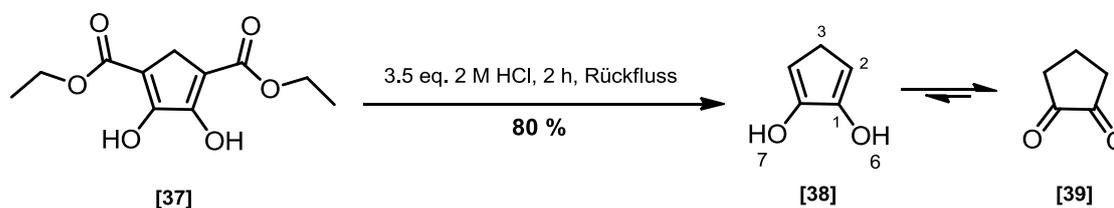
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 14.4 (C1,1'), 28.7 (C2,2'), 60.7 (C6), 106.3 (C4,4'), 162.9 (C5,5'), 168.1 (C3,3')

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 242.08$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$), $m_{\text{ber.}} = 265.0688$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Na}$)

$m_{\text{gef.}} = 265.0679$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Na}$)

Synthese von 1,2-Cyclopentandion [39]



In einem 1 L Rundkolben mit Rückflusskühler und Blasenähler wurden 35.0 g (145.0 mmol, 1.0 eq.) frisch umkristallisiertes Diethyl-4,5-dioxo-1,2-cyclopentandicarboxylat 37 in 50 mL destilliertem Wasser vorgelegt und unter Rühren mit 175 mL 3 M Salzsäure (525.0 mmol, 3.6 eq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Es wurde anschließend viermal mit je 60 mL Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuum aufkonzentriert. Die tiefrote, viskose Rohflüssigkeit wurde am Hochvakuum destilliert (50°C, 2 mbar). Es konnten 11.3 g (116 mmol, 80%) farbloser Feststoff 39 erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_B(2.5 \text{ mbar}) = 53 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_B(24 \text{ mbar}) = 95 \text{ }^\circ\text{C}$

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.60$ (n-Hex/EE [1:1], UV-aktiv, Spot)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 2.39-2.55 (m, 4H, H-4,5), 5.97 (s, 1H, OH), 6.57 (t, $^3J = 3.0 \text{ Hz}$, 1H, H-3)

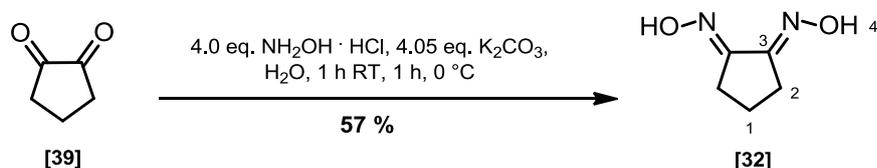
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 22.0 (C4), 32.3 (C5), 129.9 (C3), 153.1 (C2), 204.3 (C1).

GC-MS (Methode B): R_t [min] = 3.48

m/z = 55.0 (90 %), 69.0 (40 %), 98.0 (100 %).

Synthese des Cyclopentan-1,2-diondioxim [32]



Es wurden 3.62 g (52.16 mmol, 4.0 eq.) Hydroxylamin Hydrochlorid 25 mL Wasser gelöst und mit 7.30 g K_2CO_3 (52.8 mmol, 4.05 eq.) versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wurden 1.28 g (13.04 mmol, 1.0 eq.) frisch destilliertes 1,2-Cyclopentandion 39 bei Raumtemperatur zugegeben und 1h unter Rückfluss gerührt. Die klare Reaktionslösung wurde auf 0°C gekühlt und anschließend der Feststoff abfiltriert. Es konnten 0.95 g (7.41 mmol, 57%) Dioxim 32 erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 184\text{-}186^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (d^6 -DMSO, 400 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 1.75 (p, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, H-1), 2.51 (m, 4H, H-2,2'), 11.21 (br.s, N-OH).

$^1\text{H-NMR}$ (d^4 -MeOH, 300 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 1.85 (p, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, H-1), 2.64 (t, $^3J = 7.70$ Hz, $^3J = 7.70$ Hz, 4H, H-2,2'), kein N-OH Signal.

$^{13}\text{C-NMR}$ (d^6 -DMSO, 100 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 19.2 (C1), 26.8 (C2,2'), 156.1 (C3,3').

$^{13}\text{C-NMR NMR}$ (d^4 -MeOH, 75 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 20.7 (C1), 27.8 (C2,2'), 158.5 (C-3,3').

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3380 (w), 3187 (w), 3158 (w), 3035 (w), 2962 (w), 2864 (w), 1606 (w), 1417 (m), 1383 (w), 1281 (m), 1105 (m), 993 (sh), 822 (m), 713 (m), 637 (m), 532 (w), 433 (m).

Es wurden 100 mg Cyclopentan-1,2-diondioxim in 10 mL Methanol unter Rückfluss gelöst und unter aeroben Bedingungen mittels Abdampfmethode kristallisiert.

Kristalldaten: empirische Formel: C₅H₈N₂O₂

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1

R_{int} = 0.056

Elementarzelle: a = 7.0253(10), b = 7.5593(8), c = 11.3030(19)

$\alpha = 90.00$, $\beta = 95.107(19)$, $\gamma = 90.00$

Volumen = 697.88(15) Å³; Anzahl der Formeleinheiten Z = 4

Kristallfarbe, -habitus: farblose Prismen

Kristallgröße: 0.1 x 0.1 x 0.1 mm

Absorptionskoeffizient = 0.112 mm⁻¹

Temp.: 213(2) K

Restelektronendichte: $\rho_{el(max)} = 0.274 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$, $\rho_{el(min)} = -0.191 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$

Final R indices [I>2 sigma(I)]: R1 = 0.042

R indices [all data]: wR2 = 0.105

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1¹⁰⁸

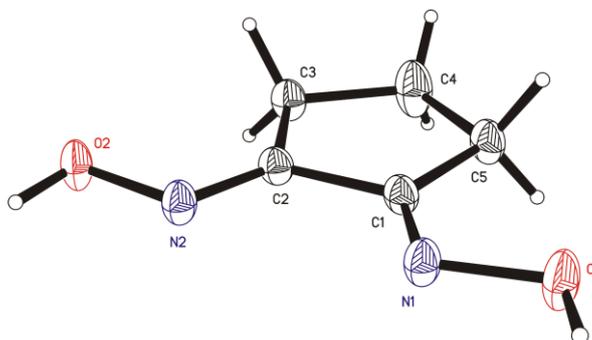
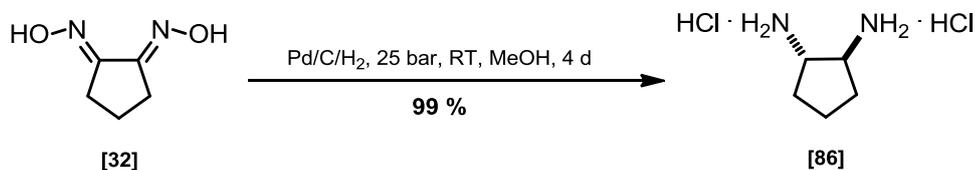


Abb. 62: Kristallstruktur von *E,E*-Cyclopentan-1,2-diondioxim [32]

¹⁰⁸ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467, G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

Synthese des *trans*-1,2-Diaminocyclopentan [86]

Es wurden 1.50 g (11.7 mmol, 1.0 eq.) Cyclopentan-1,2-diondioxim 32 in 100 mL Methanol gelöst und mit 1.64 g (1.17 mmol, 10 mol %) 10 % Palladium auf Kohle versetzt. Anschließend wurde bei 60 bar mit Wasserstoffgas im Hochdruckreaktor 12 h gerührt. Die Lösung wurde durch einen metallischen Feinfilter filtriert und das getrocknete Palladium auf Kohle re-isoliert. Die farblose Lösung wurde mit Chlorwasserstoff-Gas durchspült und am Vakuum aufkonzentriert. Es konnten 2.0 g (12 mmol, 99 %) bräunlicher Feststoff 86 erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.5$ (DCM/MeOH (6 N NH_3) [1:1], Ninhydrin = violett)

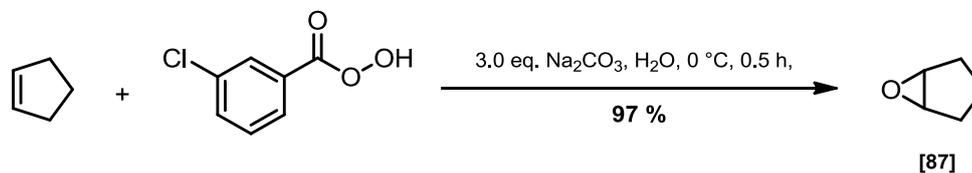
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 20 °C):

δ [ppm] = 1.82 (m, 2H, H-1), 1.90 (m, 2H_A, H-2,2'), 2.33 (m, 2H_B, H-2,2'), 3.83 (p, $^3J = 5.8$ Hz, 2H, H-3,3').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O , 20 °C):

$\delta = 21.9$ (C1), 29.9 (C2,2'), 55.4 (C3,3').

Synthese des 1,2-Diaminocyclopentan über das Aziridin

Synthese von Cyclopentenoxid [87]¹⁰⁹

Es wurden 15 g (0.22 mol, 1.0 eq.) Cyclopenten in 120 mL wässriger 0.3 M Natriumhydrogencarbonat-Lösung emulgiert und bei 0 °C mit 59.7 g (242 mmol, 1.1 eq.) 70 %iger meta-Chlorperbenzoesäure langsam versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und bei 1 atm. aufkonzentriert. Es konnten 17.9 g (213 mmol, 97 %) Cyclopentenoxid 87 erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.85 (m, 2H), 2.35 (m, 4H), 5.77 (s, 2H).

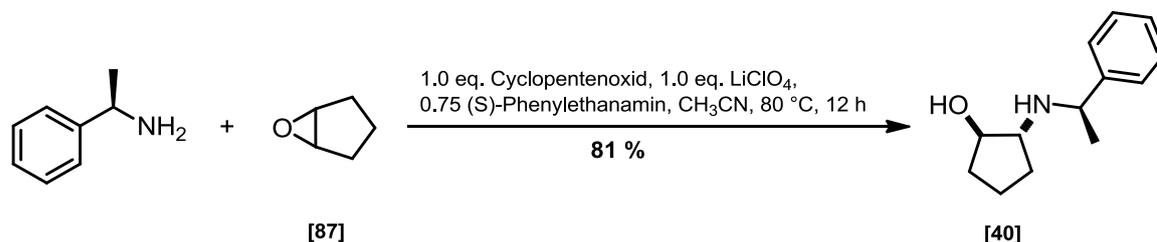
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 18.3 (C1,1'), 27.3 (C2,2'), 57.3 (C3,3').

GC-MS (Methode B): R_t[min] = 2.44

m/z = 55.0 (100 %), 69.0 (30 %), 83.0 (45 %).

¹⁰⁹ F. Fringuelli, R. Germani, F. Pizzo, G. Savelli, *Tetrahed. Lett.*, 1989, Vol. 30, 11, 1427-1428.

***trans*-2-((*S*)-1-Phenylethylamino)-cyclopentan-1-ol [40]¹¹⁰**

In einem 250 mL Rundkolben wurden 7.50 g (89.2 mmol, 1.0 eq.) Cyclopentenoxid 87 und 9.6 g (90 mmol, 1.0 eq.) Lithiumperchlorat in 50 mL Acetonitril vorgelegt. Anschließend wurden 8.2 g (68 mmol, 0.75 eq.) (*S*)- α -Methylbenzylamin in 50 mL Acetonitril zugegeben. Die trübe Reaktionsmischung wurde über 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung der trüben, farblosen Reaktionslösung wurden langsam 80 mL gesättigte Kaliumcarbonatlösung hinzugefügt. Es wurde viermal mit je 100 mL Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und am Vakuum aufkonzentriert. Es wurden 17.8 g rötliches Rohprodukt erhalten. Anschließend wurde das Aminol säulenchromatographisch gereinigt [Eluentgradient: Eluent A: *n*-Hex/EE/NEt₃ [1:1:0.1], Eluent B: *n*-Hex/EE/NEt₃ [3:1:0.2], Änderung von Eluent A auf Eluent B nach $V = 2350$ mL (inkl. $V_{\text{tod}} = 450$ mL)]. Es konnten 14.8 g (72.2 mmol, 81 %) Aminol 40 als farblose Flüssigkeit erhalten werden

physikalische Eigenschaften: $T_M = 77-78$ °C

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.42$ (EE/*n*-Hex/NEt₃, [1:1:0.1]; Vanillin, Spot).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C)

δ [ppm] = 1.04 (m, 1H, H-3), 1.28 (d, ³ $J = 6.6$ Hz, 3H, H-7), 1.42 (m, 1H, H-4), 1.53 (m, 2H, H-4,5), 1.71 (m, 1H, H-3), 1.85 (m, 1H, H-5), 2.00 (br. s, 1H, NH), 2.72 (q, ³ $J = 7.5$ Hz, 1H, H-2), 3.80 Hz (m, 2H, H-1,6), 7.14 – 7.27 (m, 5H_{aromat.}).

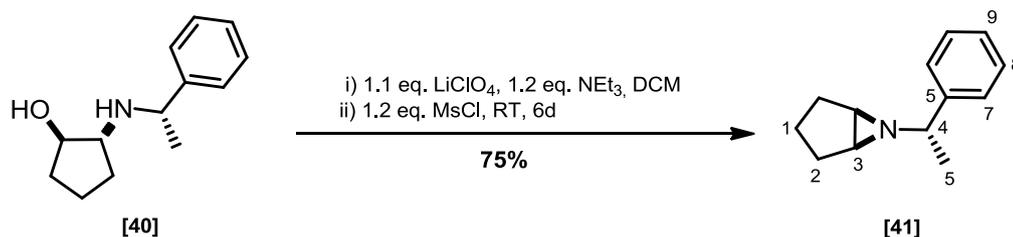
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C)

δ [ppm] = 20.5 (C-4), 24.1 (C-7), 31.2 (C-3), 32.6 (C-5), 57.0 (C-6), 65.0 (C-2), 78.5 (C-1), 126.7 (C-9,9'), 127.1 (C, C-11), 128.6 (C-10,10'), 146.2 (C-8).

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 6.20

m/z = 56.0 (32 %), 77.0 (23 %), 105.0 (100 %), 106.0 (19 %), 160.0 (15 %), 172.0 (5 %), 190.0 (77 %), 205.2 (2 %, [M]).

¹¹⁰ C. Anaya de Parrodi, P. J. Walsh, Synlett 2004, 13, 2417–2420.

***N*-((*S*)-1-Phenylethyl)-cyclopentanaziridin [41]**

In einem 500 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 10.0 g (48.7 mmol, 1.0 eq.) *trans*-2-((*R*)-1-Phenylethylamino)-cyclopentan-1-ol 40 in 100 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 5.70 g (53.6 mmol, 1.1 eq.) Lithiumperchlorat und 8.10 mL (58.5 mmol, 1.2 eq.) Triethylamin zugegeben. Anschließend wurden langsam und vorsichtig 4.50 mL (6.70 g, 58.5 mmol, 1.2 eq.) Methansulfonylchlorid in 50 mL Dichlormethan bei 0 °C hinzugegeben. Die trübe, gelbe Suspension wurde 6 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden vorsichtig 200 mL gesättigter Natriumhydrogen-Lösung zugegeben und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 75 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 15.8 g zähflüssiges, gelbes Rohprodukt erhalten. Das Rohprodukt wurde in 20 mL Essigester gelöst und die festen Bestandteile abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hex/EE [10:1]). Es konnten 6.84 g (36.5 mmol, 75 %) Aziridin 41 als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.39$ (*n*-Hex/EE, [10:1]; Bromkresolgrün, Spot).

$R_f = 0.92$ (*n*-Hex/EE + NEt₃ [2:1]; UV-aktiv, Ninhydrin = keine Färbung, Spot).

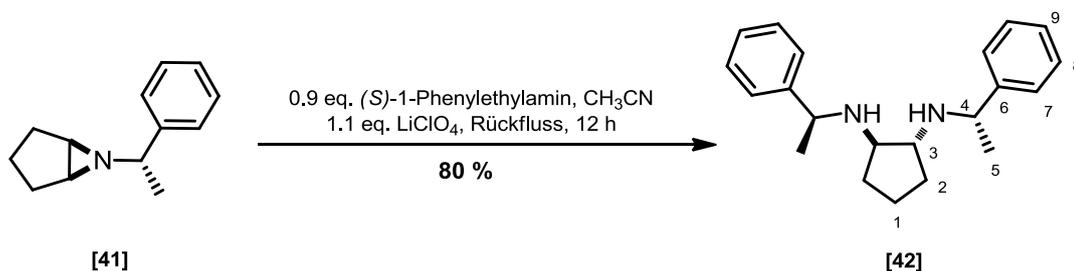
GC-MS (Methode A): R_t [min] = 5.34

$m/z = 55.0$ (42 %), 68.0 (26 %), 78.0 (8 %), 82.0 (35 %), 83.0 (61 %), 105.0 (100 %), 119.0 (7 %), 172.0 (5 %), 186.1 (10 %, [M-1]).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.71 (m, 2H, H-1_{eq}/1_{ax}), 1.81 (d, ³ $J = 6.9$ Hz, 3H, H-5), 1.95-2.12 (m, 4H, H-2,2'), 4.24 (q, ³ $J = 6.7$ Hz, 1H, H-4), 7.36 (m, 3H, H-8,8',9), 7.51 (d, ³ $J = 6.9$ Hz, 2H, H-7,7').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 21.5 (C1), 23.7 (C5), 28.0 (C2), 65.2 (C4), 67.0 (C3), 126.7 (C7,7'), 128.2 (C8,8'), 128.9 (C9), 136.1 (C5).

rac-trans-N,N'-Bis((*S*)-1-Phenylethyl)cyclopentan-1,2-diamin [42]

Es wurden in einem 100 mL Rundkolben 5.5 g (29 mmol, 1.0 eq.) Aziridin 41 und 3.45 g (32.2 mmol, 1.1 eq.) Lithiumperchlorat in 100 mL Acetonitril vorgelegt. Es wurden 3.40 mL (3.20 g, 26.4 mmol, 0.9 eq.) (*S*)-1-Phenylethylamin tropfenweise zugegeben. Die klare Lösung wurde anschließend 12 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 50 mL 0.5 M Natriumhydroxid-Lösung versetzt und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Vakuum aufkonzentriert. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Spülung: *n*-Hex/EE [10:1], SR: *n*-Hex/EE [10:1] + 2.5 % NEt₃) gereinigt. Es konnten 7.22 g (23.4 mmol, **80 %**) chirales Diamin 42 als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

R_f (DS1) = 0.54 (*n*-Hex/EE + NEt₃ [2:1]); Ninhydrin = orange Färbung, Spot).

R_f (DS2) = 0.46 (*n*-Hex/EE + NEt₃ [2:1]); Ninhydrin = orange Färbung, Spot).

¹H-NMR (400 MHz, d⁴-MeOH, 20 °C):

δ [ppm] = 1.15 (m, 2H, NH), 1.34 (d, ³J = 6.6 Hz, 6H, H-5,5', DS1) und 1.38 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H, H-5,5', DS2), 1.51 – 1.65 (m, 6H, H-1,1',2,2'), 2.53 (q, ³J = 7.4 Hz, 2H, H-3,3', DS1) und 2.75 (q, ³J = 7.4 Hz, 2H, H-3,3', DS2) 3.77 (dq, ³J = 6.7 Hz, 4H, H-4,4', DS1 und DS2), 7.26 (m, 4H, H-9,9', DS1 und DS2), 7.32 (m, 8H, H-7,7',8,8', DS1) und 7.36 (m, 8H, DS 2).

¹³C-NMR (100 MHz, d⁴-MeOH, 20 °C):

δ [ppm] = 22.3 (C1, DS1, DS2), 23.8 (C5,5', DS1) und 24.6 (DS2), 31.1 (C2,2', DS1) und 32.4 (DS2), 57.7 (C3,3', DS1) und 58.5 (DS2), 63.1 (C4,4', DS1) und 64.6 (DS2), 127.9 (C7,7', DS1) und 128.0 (DS2), 128.1 6 (C9,9', DS1) und 128.2 (DS2), 129.6 (C8,8', DS1) und 129.7 (DS2), 146.8 (C6,6', DS1) und 146.2 (DS2).

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 7.96

m/z = 56.1 (15%), 79.1 (15%), 105.2 (100%), 120.21 (20%), 160.2 (20%), 172.2 (8%), 189.2 (14%), 203.2 (18%), 308.3 (2%).

ESI-MS: $m_{\text{ber.}} = 308.23$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2$)
 $m_{\text{ber.}} = 309.2331$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2$)
 $m_{\text{gef.}} = 309.2328$ (100 %), 188.1431 (60 %).

rac-trans-N,N'-Bis((*R*)-1-Phenylethyl)cyclopentan-1,2-diamin

Die Reaktion wurde analog der oben genannten Vorschrift durchgeführt. Es konnten während der Reaktion 15 % des ausgefallenen Diastereomer erhalten werden. Es wurden 100 mg festes *rac-trans-N,N'*-Bis((*R*)-1-Phenylethyl)cyclopentan-1,2-diamin in 5 mL Methanol gelöst und mittels Abdampfmethode kristallin erhalten.

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 7.82

$m/z = 56.1$ (15 %), 79.1 (15 %), 105.0 (100 %), 120.0 (20 %), 160.0 (20 %), 172.2 (8 %), 189.2 (14 %), 203.2 (18 %), 308.3 (2 %).

Kristalldaten: empirische Formel: $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2$

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1

$R_{\text{int}} = 0.024$

Elementarzelle: $a = 7.0056(2)$, $b = 11.0931(2)$, $c = 13.0110(3)$

$\alpha = 71.911(1)$, $\beta = 75.521(1)$, $\gamma = 77.199(1)$

Volumen = $922.43(4) \text{ \AA}^3$; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 2$

Kristallfarbe, -habitus: farblose Prismen

Kristallgröße: $0.05 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}$

Absorptionskoeffizient = 0.071 mm^{-1}

Temp.: 213(2) K

Restelektronendichte: $\rho_{\text{el(max)}} = 0.554 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el(min)}} = -0.256 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$

Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R1 = 0.052$

R indices [all data]: $wR2 = 0.139$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1¹¹¹

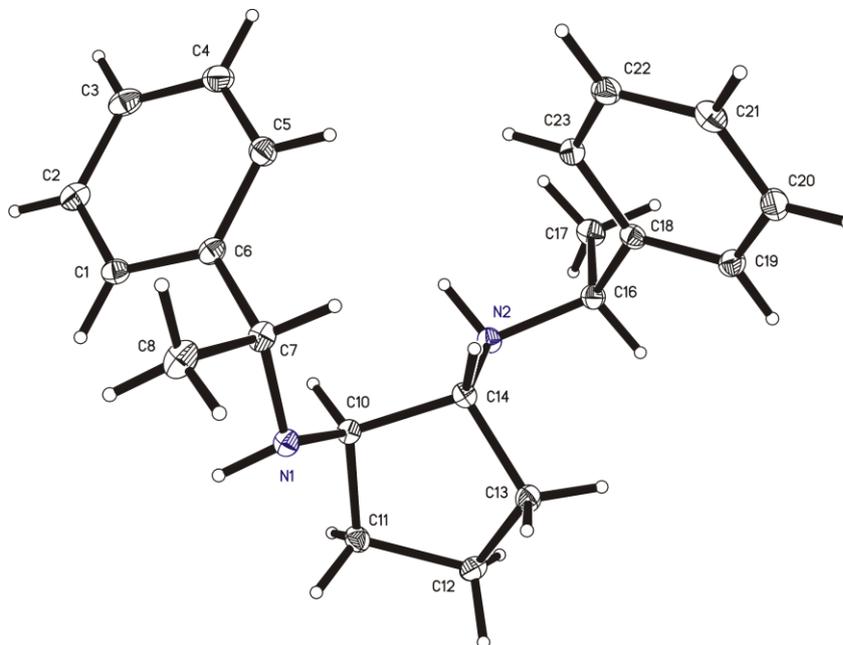
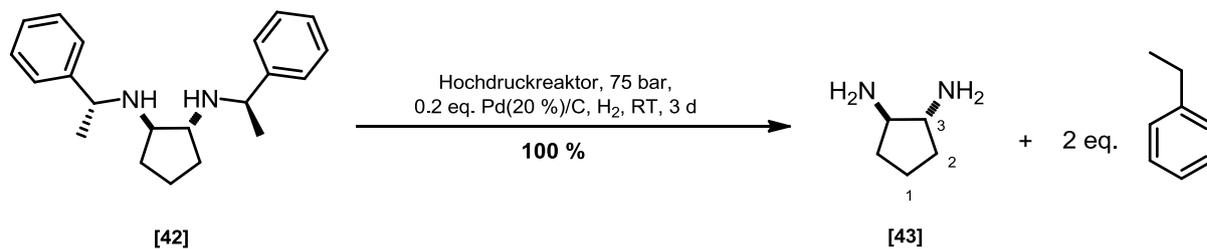


Abb. 63: Kristallstruktur *trans-N,N'*-Bis((*R*)-1-Phenylethyl)cyclopentan-1,2-diamin [42]

¹¹¹ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467, G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

Synthese von 1,2-Diaminocyclopentan [43]¹¹²

Es wurden 1.225 g (4 mmol, 1 eq.) *trans-N,N'*-Bis((*R*)-1-Phenylethyl)cyclopentan-1,2-diamin 42 in 50 mL MeOH mit 20 mol% Pd(OH)₂/C in einem Hochdruckreaktor vereint (Pd(OH)₂ sehr vorsichtig handhaben!) und bei 75 bar und RT für 3 Tage hydriert. Die Reaktionslösung wurde abfiltriert und am Vakuum ggf. mit zusätzlicher Kühlfalle aufkonzentriert (T = 40°C, p = 320 mbar). Es wurde das 1,2-Diaminoethan mit HCl-Gas als Dichlorid ausgefällt.

Dünnschichtchromatographie:

R_f (1,2-Diaminopentan) = 0.5 (DCM/MeOH (6N NH₃) [2:1], Ninhydrin = violett, Spot)

R_f (Ethylbenzol) = 0.9 (DCM/MeOH (6N NH₃) [2:1], UV-aktiv, Spot)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O):

δ [ppm] = 1.81 (m, 2H, H-1), 1.91 (m, 2H, H-2,2'), 2.33 (m, 2H, H-2,2'), 3.83 (m, 2H, H-3,3').

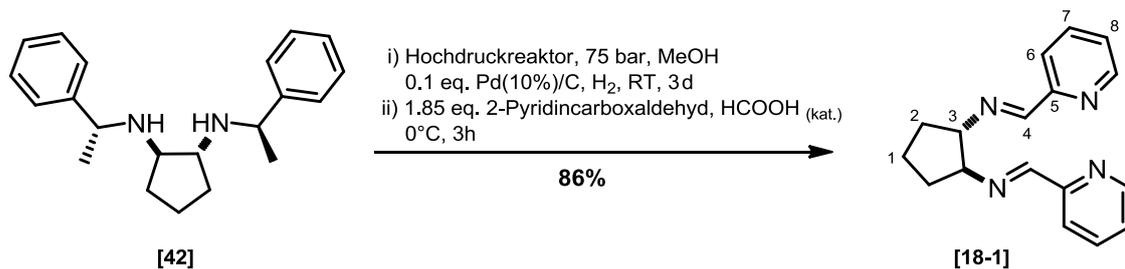
¹³C-NMR (100 MHz, D₂O):

δ [ppm] = 21.9 (C-1), 29.9 (C-2,2'), 55.4 (C-3,3').

GC-MS (DB-50_S) des Ethylbenzol: R_t [min] = 3.22

m/z = 77.0 (8%), 91.1 (100%), 106.1 (32%).

¹¹² J. G. Dabin, F. Rebolledo, V. Gotor - Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1916-1925

***N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethylene)cyclopentan-1,2-diimin [18-1]**

Es wurden 2.93 g (9.49 mmol, 1.0 eq.) chirales Diamin in 100 mL Methanol gelöst und mit 1.33 g (0.949 mmol, 0.1 eq.) 10 %iges Palladium auf Kohle versetzt. In einem Hochdruckreaktor wurde 3 Tage bei 75 bar und Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung mittels Feinfilterkanüle filtriert. Das farblose Filtrat wurde auf 0 °C gekühlt und mit drei Tropfen Ameisensäure versetzt. Anschließend wurden 1.88 g (17.6 mmol, 1.85 eq.) frisch destilliertes 2-Pyridincarboxaldehyd in 10 mL Methanol zugetropft. Die Reaktionslösung rührte 3 Stunden bei 0 °C. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde anschließend am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 2.25 g (8.08 mmol, **86 %**) Diimin 18-1 als farbloser Feststoff erhalten wird.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C)

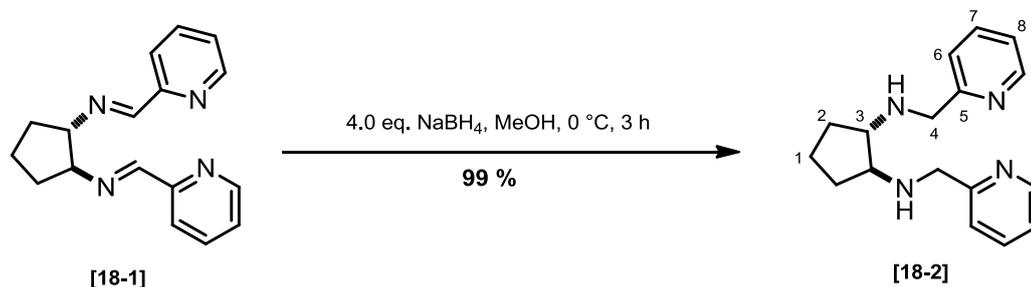
δ [ppm] = 2.00 (m, 2H, H-1,1'), 2.06 (m, 2H, H-2a,2'a), 2.20 (m, 2H, H-2b,2'b), 3.95 (p, ³J = 6.6 Hz, 2H, H-3,3'), 7.28 (t, ³J = 5.8 Hz, 2H, H-8,8'), 7.72 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, H-7,7'), 7.99 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, H-6,6'), 8.32 (s, 2H, H-4,4'), 8.60 (d, ³J = 4.6 Hz, H-9,9').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C)

δ [ppm] = 22.4 (C1,1'), 32.9 (C2,2'), 77.2 (C3,3'), 121.6 (C8,8'), 124.6 (C7,7'), 136.5 (C6,6'), 149.4 (C9,9'), 154.5 (C5,5'), 161.6 (C4,4').

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.29

m/z = 65.1 (22 %), 92.1 (63.5 %), 107.1 (35 %), 118.1 (40 %), 131.1 (82 %), 132.1 (100 %), 144.1 (49 %), 160.2 (20 %), 172.2 (89 %), 186.2 (24 %), 200.2 (9 %), 222.2 (9 %), 278.2 (32 %).

***N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethylene)cyclopentan-1,2-diamin [18-2]**

Es wurden 2.24 g (8.05 mmol, 1.0 eq.) Diimin 18-1 in 20 mL Methanol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 1.22 g (32.3 mmol, 4.0 eq.) Natriumborhydrid langsam zugegeben und bei Raumtemperatur für 12 h gerührt. Es wurden 25 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Es konnten 2.25 g (7.98 mmol, **99 %**) sekundäres Diamin 18-2 als rötliche Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.43 (dt, 2H, ³J = 7.6 Hz, ³J = 20.5 Hz, H-2a,2'a), 1.69 (dt, ³J = 7.4 Hz, ³J = 14.6 Hz, H-1), 1.99 (m, 2H, H-2b,2'b), 2.35 (br. s, 2H, NH), 2.90 (m, 2H, H-3,3'), 3.89 (d, ³J = 14.1 Hz, 2H, H-4a,4'a), 3.97 (d, ³J = 14.1 Hz, 2H, H-4b,4'b), 7.14 (dd, ³J = 5.0 Hz, ³J = 6.6 Hz, 2H, H-8,8'), 7.32 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, H-6,6'), 7.62 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, H-7,7'), 8.54 (dd, ³J = 4.87 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2H, H-9,9').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 21.7 (C1,1'), 31.4 (C2,2'), 53.9 (C3,3'), 65.1 (C4,4'), 121.8 (C8,8'), 122.4 (C6,6'), 136.4 (C7,7'), 149.2 (C9,9'), 160.0 (C-5,5').

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.72

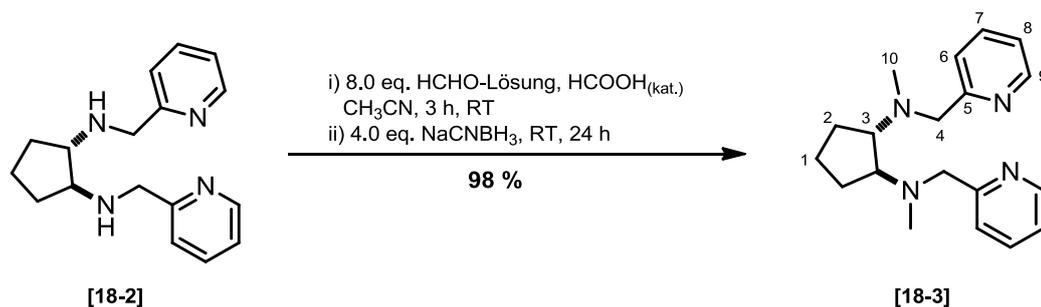
m/z = 65.1 (19 %), 82.1 (10 %), 93.1 (100 %), 109.1 (38 %), 119.1 (20 %), 135.2 (17 %), 147.1 (24 %), 161.1 (3 %), 174.2 (44 %), 190.2 (34 %), 282.2 (1 %).

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 3225 (w), 3011 (w), 3867 (w), 1593 (m), 1570 (w), 1475 (w), 1433 (m), 1358 (w), 1120 (w), 1148 (w), 1100 (w), 1059 (m), 1002 (w), 993 (w), 753 (sh), 728 (m), 630 (w), 599 (w), 463 (w), 434 (w), 402 (m).

ESI-MS-HR: m_{ber.} = 282.1844 (C₁₇H₂₂N₄), m_{ber.} = 283.1923 (C₁₇H₂₃N₄)

m_{gef.} = 283.1921 (70 %, [M+H]⁺, C₁₇H₂₃N₄)

***N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclopentan-1,2-diamin [18-3]**

Es wurden 3.50 g (12.4 mmol, 1.0 eq.) sekundäres Diamin 18-2 in 20 mL Acetonitril vorgelegt und mit drei Tropfen Ameisensäure versetzt. Zu der Reaktionslösung wurden 7.38 mL (8.04 g, 99.2 mmol, 8.0 eq.) 37 %iger Formaldehyd-Lösung bei getropft und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 3.12 g (49.6 mmol, 4.0 eq.) zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 2 N Natriumhydroxid-Lösung versetzt und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 3.75 g (12.1 mmol, **98 %**) säulenchromatographisch gereinigter (n-Hex/EE [1:1]) Ligand 18-3 erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 1.61 (m, 2H, H-1,1'), 1.68 (m, 2H, H-2a,2'a), 1.78 (m, 2H, H-2b,2'b), 2.23 (s, 6H, H-10,10'), 3.43 (d, ³J = 14.4 Hz, 2H, H-4a,4'a), 3.87 (d, ³J = 14.4 Hz, 2H, H-4b,4'b), 7.10 (m, 2H, H-8,8'), 7.47 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, H-6,6'), 7.59 (dt, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, H-7,7'), 8.49 (d, ³J = 4.9 Hz, 2H, C-9,9')

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 23.5 (C1,1'), 26.1 (C2,2'), 39.3 (C10,10'), 61.2 (C4,4'), 68.1 (C3,3'), 121.7 (C8,8'), 122.9 (C6,6'), 136.5 (C7,7'), 148.8 (C9,9').

ESI-MS-HR: m_{ber.} = 311.2236 (C₁₉H₂₇N₄); m_{gef.} = 311.2188 ([M+H]⁺, C₁₉H₂₇N₄)

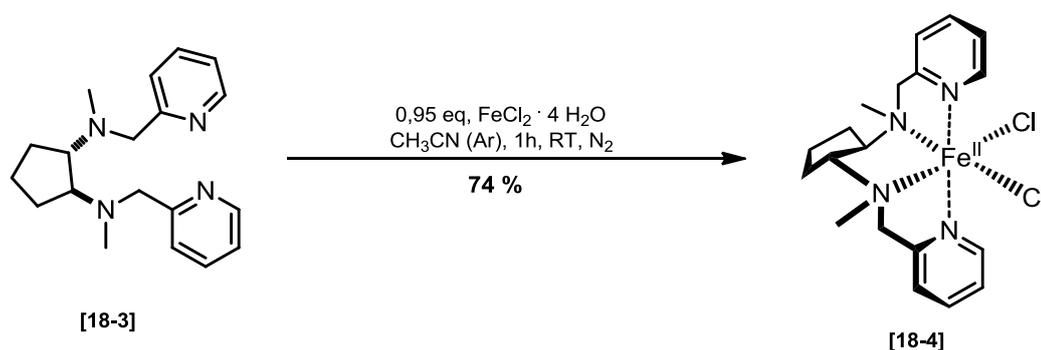
IR-Spektroskopie: ν [cm⁻¹] = 3241 (w), 3063 (w), 3008 (w), 3949 (w), 2868 (w), 2843 (w), 2789 (w), 1590 (m), 1569 (w), 1473 (w), 1433 (m), 1352 (w), 1313 (w), 1225 (w), 1180 (w), 1146 (w), 1123 (w), 1098 (w), 1044 (m), 994 (w), 980 (w), 945 (w), 921 (w), 897 (w), 840 (w), 754 (sh), 730 (w), 619 (w).

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.49

m/z = 65.1 (15 %), 93.1 (100 %), 106.1 (4 %), 121.1 (7 %), 135.1 (35 %), 148.1 (3 %), 161.1 (58 %), 175.2 (9 %), 188.2 (45 %), 218.2 (9 %), 310.3 (1 %, [M]).

Synthese von Komplex: [Fe(BPMCPN)]Cl₂

[(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethylen)cyclopentan-1,2-diamino)eisen(II)]-dichlorid [18-4]



Es wurden 2.80 g (9.04 mmol) Ligand 18-3 in einem 100 mL Schlenckkolben vorgelegt und in 7.5 mL mit Argon entgastem Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 1.7 g (8.58 mmol, 0.95 eq.) festes Eisen(II)dichlorid Tetrahydrat im Stickstoffgegenstrom portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung rührte 45 min bei Raumtemperatur. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und unter Stickstoff getrocknet. Es konnten 2.91 g (6.66 mmol, **74 %**) Komplex [Fe(BPMCPN)]Cl₂ 18-4 als gelber Feststoff erhalten werden.

MALDI-MS: $m_{\text{ber.}} = 436.0884$ (C₁₉H₂₆N₄FeCl₂)

$m_{\text{ber.}} = 401.1195$ (C₁₉H₂₆N₄FeCl)

$m_{\text{gef.}} = 401.050$ ([Fe(BPMCPN)Cl]⁺, C₁₉H₂₆N₄FeCl)

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 436.0884$ (C₁₉H₂₆N₄FeCl₂)

$m_{\text{ber.}} = 401.1195$ (C₁₉H₂₆N₄FeCl)

$m_{\text{gef.}} = 401.0961$ ([Fe(BPMCPN)Cl]⁺, C₁₉H₂₆N₄FeCl)

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 3463 (w), 3023 (w), 2964 (w), 2902 (w), 2808 (w), 1651 (w), 1602 (m), 1570 (w), 1474 (m), 1435 (m), 1372 (w), 1304 (w), 1272 (w), 1055 (w), 772 (sh), 738 (w), 640 (m), 568 (m), 491 (m).

Kristalldaten: empirische Formel: $C_{19}H_{26}N_4FeCl_2$

Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: $Pn2a/1$

$R_{int} = 0.033$

Elementarzelle: $a = 16.0308(3)$, $b = 14.6291(2)$, $c = 8.5061(1)$

$\alpha = 90.000(0)$, $\beta = 90.000(0)$, $\gamma = 90.000(0)$

Volumen = $1994.82(1) \text{ \AA}^3$; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 4$

Kristallfarbe, -habitus: gelber Block

Kristallgröße: $0.07 \times 0.12 \times 0.20 \text{ mm}$

Absorptionskoeffizient = 1.034 mm^{-1}

Temp.: 100 K

Restelektronendichte: $\rho_{el(max)} = 0.76 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{el(min)} = -0.22 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$

Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R1 = 0.0273$

R indices [all data]: $wR2 = 0.1264$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1¹¹³

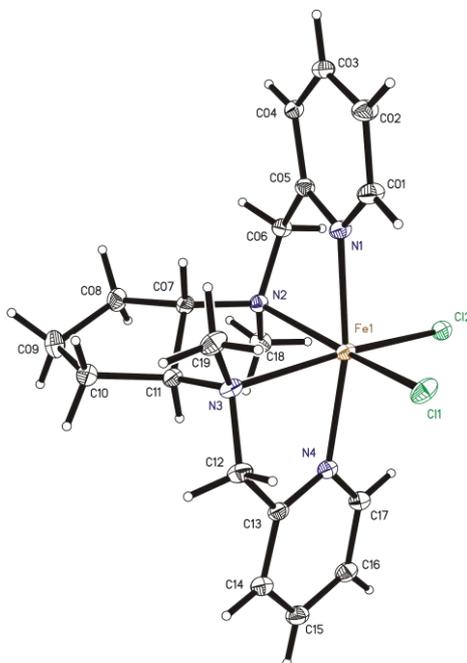
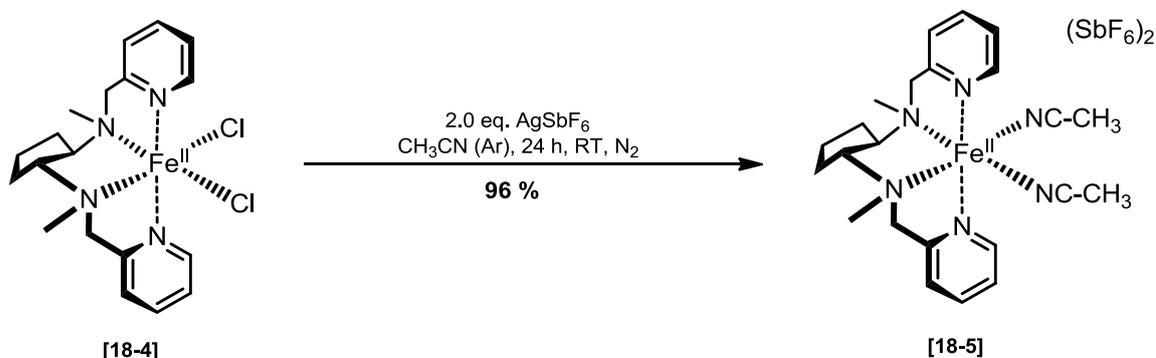


Abb. 64: Kristallstruktur des $[Fe(BPMCPN)]Cl_2$

¹¹³ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, 1990, A46, 467, G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

Synthese von Komplex: $[\text{Fe}(\text{BPMCPN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$

$[(N,N'$ -Dimethyl- N,N' -bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclopentan-1,2-diamino)eisen(II)]-di(hexafluoroantimonat) [18-5]



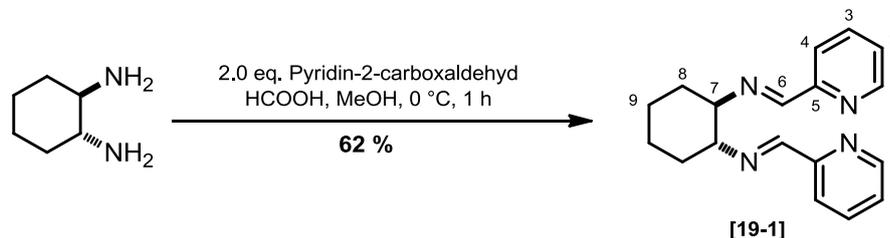
Es wurden 1.50 g (3.44 mmol, 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPMCPN})\text{Cl}_2]$ 18-4 und 2.35 g (6.86 mmol, 2.0 eq.) AgSbF_6 unter Stickstoff mit 20 mL Acetonitril versetzt. Die Reaktionslösung rührte 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss. Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert und der Überstand unter verminderten Druck aufkonzentriert. Das Konzentrat wurde feinfiltrierte und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde am Hochvakuum 12 h getrocknet. Es konnten 3.04 g (3.31 mmol, 96 %) Komplex $[\text{Fe}(\text{BPMCPN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ 18-5 als hellgraues Pulver erhalten werden.

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber}} = 917.9923$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{Sb}_2$)

$m_{\text{ber.}} = 601.0449$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{FeN}_4\text{Sb}$)

$m_{\text{gef.}} = 601.0439$ ($[\text{Fe}(\text{BPMCPN})(\text{SbF}_6)]^+$, $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{FeSbF}_6$)

6.11 Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligandensystem BPMCN:

Synthese von *N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diimin [19-1]

Es wurden in einem 100 mL Rundkolben 10.0 g (87.6 mmol, 1.0 eq.) *rac-trans*-1,2-Diaminocyclohexan in 40 mL Methanol mit drei Tropfen Ameisensäure bei 0 °C vorgelegt. Zu der gekühlten Lösung wurden 18.7 mL (175 mmol, 1.95 eq.) 2-Pyridin-carboxaldehyd in 5 mL Methanol langsam hinzugegeben. Die klare, gelbe Reaktionslösung wurde 1 h gerührt. Der ausgefallene gelbliche Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit je 5 mL eiskaltem Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde auf am Vakuum auf die Hälfte des Volumens aufkonzentriert und über Nacht bei 5 °C zur weiteren Feststofffällung gelagert. Es konnten insgesamt 15.9 g (54 mmol, 62 %) farbloses Diimin 19-1 als Feststoff erhalten.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 140-141\text{ °C}$

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.66$ (DCM/MeOH, [9:1], UV)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.49, 1.85 (m, 4H, H-9,9'), 1.80 - 1.82 (m, 4H, H-8,8'), 3.51 (m, 2H, H-7,7'), 7.19 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 4.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, H-2,2'), 7.6 (dt, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2H, H-3,3'), 7.86 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, H-4,4'), 8.52 (dd, $^3J = 4.0$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 2H, H-1,1'), 8.30 (s, 2H, H-6,6').

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 24.5 (C-9,9'), 32.8 (C-8,8'), 73.7 (C-7,7'), 121.4 (C-4,4'), 124.6 (C-3,3'), 136.5 (C-2,2'), 149.4 (C-1,1'), 154.8 (C-5,5'), 161.5 (C-6,6').

IR-Spektroskopie (KBr-Pressling):

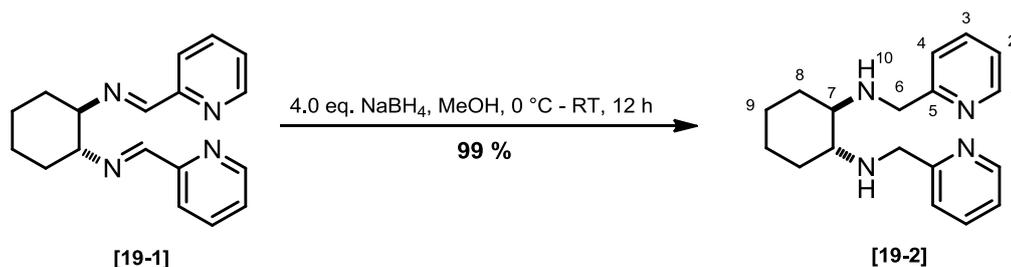
ν [cm^{-1}] = 3005 (m), 2933 (sh), 2851 (sh), 1644 (sh), 1585 (sh), 1566 (sh), 1467 (sh), 1435 (sh), 1369 (m), 1078 (m), 992 (sh), 935 (m), 789 und 770 (m).

6. Experimentaltteil

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.19

m/z = 79.0 (42.5%), 107.0 (100%), 145.0 (55%), 171.0 (41%), 200.0 (39%), 214.0 (10%), 292.1 (47%, [M]).

rac-trans-N,N'-Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [19-2]



In einem 250 mL Rundkolben wurden 6.45 g (22.3 mmol, 1.0 eq.) *trans-N,N'*-Bis-(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diimin 19-1 in 100 mL Methanol suspendiert. Unter Eiskühlung wurden portionsweise 3.00 g (88.0 mmol, 4.0 eq.) Natriumborhydrid zugegeben (Vorsicht: Gasentwicklung). Es wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit ca. 50 mL 2N Natronlauge versetzt, sodass sich die Lösung kräftig trübte. Die methanolische Lösung wurde am Vakuum aufkonzentriert und die übrig verbliebene wässrige Phase fünfmal mit je 35 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das gelblich, viskose Rohprodukt wurde anschließend am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 6.52 g (22.0 mmol, **99 %**) sekundäres Diamin 19-2 als gelbliches Öl erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

R_f = 0.22 (DCM/MeOH, [9:1]); UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 1.10 (m, 4H, H-9,9'), 1.64 (m, 2H, H-8_{eq}), 2.07 (dd, ³J_{ax,ax} = 10.6 Hz; ³J_{ax,eq} = 2.5 Hz, 2H, H-8_{ax}), 2.26 (dd, ³J = 5.2 Hz, ³J = 3.7 Hz, 2H, H-7), 2.42 (s, 2H, NH), 3.78 (d, ²J = 14.2 Hz, 2H, H-6a,6a'), 3.96 (d, ²J = 14.2 Hz, 2H, H-6b,6'b), 7.05 (m, 2H, H-2,2'), 7.33 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, H-4,4'), 7.54 (dt, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, H-3,3'), 8.44 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 3.3 Hz, 2H, H-1,1').

6. Experimentalteil

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 25.0 (C-9,9'), 31.6 (C-8,8'), 52.5 (C-6,6'), 61.3 (C-7,7'), 121.7 (C-4,4'), 122.2 (C-2,2'), 136.3 (C-3,3'), 149.0 (C-1,1'), 160.7 (C-5).

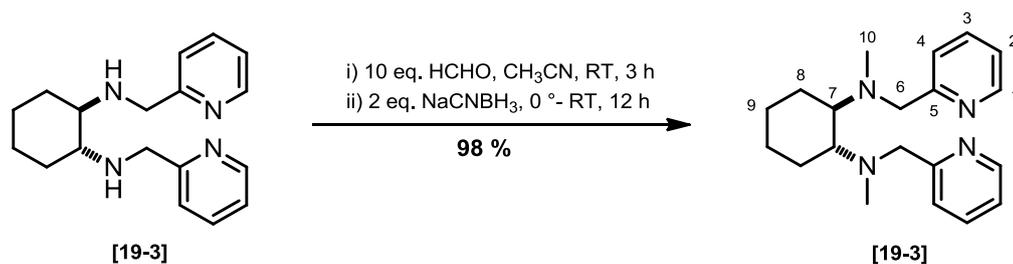
IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3294 (br.), 2927 (sh), 2854 (sh), 1591 (sh), 1569 (sh), 1473 (sh), 1451 (sh), 1433 (sh), 1121 (m), 1048 (w), 994 (w), 856 (w), 757 (sh).

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.56

m/z = 93.0 (100 %), 109.0 (54 %), 187.0 (38 %), 189.0 (10 %), 204.1 (40 %), 296.1 (3 %, M).

***trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [19-3]**



In einem 100 mL Rundkolben wurden 1.36 g (4.40 mmol, 1.0 eq.) *rac-trans-N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin 19-2 in 15 mL Acetonitril gelöst und mit 247 μL Ameisensäure (220 μmol , 0.05 eq.) versetzt. Unter Rühren wurden 3.2 mL (44 mmol, 10.0 eq.) 30 %ige Formaldehydlösung mit weiteren 10 mL Acetonitril bei Raumtemperatur hinzugefügt und 3 h gerührt. Anschließend wurde zu der gelblich, klaren Lösung 600 mg (9.50 mmol, 2.0 eq.) Natriumcyanoborhydrid portionsweise unter Eiskühlung gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 50 mL 2 N Natronlauge zugegeben bis eine deutliche Trübung der Lösung einsetzte. Die wässrige Reaktionslösung wurde viermal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, unter verminderten Druck das Lösungsmittel entfernt und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1.5 g (4.6 mmol, 98 %) Ligand 19-3 als zähfließende, gelbe Flüssigkeit erhalten.

6. Experimentalteil

Es wurden 10 mL der Reaktionslösung vor Zugabe von 1 N Natriumhydroxid-Lösung zu Kristallationszwecken mittels Abdampfmethode bei Raumtemperatur verwendet. Es konnten innerhalb von 24 h farblose Kristalle erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.74$ (DCM/MeOH(6N NH₃), [95:5], UV-aktiv, Ninhydrin, Spot)

$R_f = 0.46$ (DCM/MeOH, [9:1]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 1.17 (m, 4H, H-9,9'), 1.85 (m, 4H, H-8,8'), 2.27 (s, 6H, H-10,10'), 2.53 (m, 2H, H-6,6'), 3.84 (dd, ²J = 14.58 Hz, 4H, H-5,5'), 7.08 (m, 2H, H-2,2'), 7.54 (m, 4H, H-4,4' und 2,2'), 8.46 (m, 2H, H-1,1').

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 25.9 (C-9,9'), 29.6 (C-8,8'), 36.8 (C-10,10'), 60.5 (C-6,6'), 69.3 (C-7,7'), 121.7 (C-4,4'), 123.0 (C-2,2'), 136.5 (C-3,3'), 149.1 (C-1,1'), 161.4 (C-5,5').

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 324.2314$ (C₂₀H₂₈N₄; BPMCN-Ligand),

$m_{\text{ber.}} = 324.2392$ ([M+H]⁺, C₂₀H₂₉N₄),

$m_{\text{gef.}} = 325.2385$ ([M+H]⁺; C₂₀H₂₉N₄),

$m_{\text{gef.}} = 203.1542$ (C₁₃H₁₉N₂)

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 6.86

$m/z = 93.1$ (90 %), 110.1 (100 %), 123.1 (28 %), 133.1 (13 %), 161.1 (7 %), 202.2 (15 %), 232.2 (20 %), 324.3 (8 %, [M]).

Kristalldaten: empirische Formel: C₂₁H₃₁N₅NaB

Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: P-1

$R_{\text{int}} = 0.017$

Elementarzelle: $a = 9.9239(2)$, $b = 11.0561(2)$, $c = 11.6111(2)$,

$\alpha = 81.227(0)$, $\beta = 68.494(0)$, $\gamma = 69.507(0)$

Volumen = 1109.83(0) Å³; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 3$

Kristallfarbe, -habitus: farbloser Block

Kristallgröße: 0.120 x 0.180 x 0.0400 mm

Absorptionskoeffizient = 0.088 mm⁻¹

Temp.: 293(2) K

Restelektronendichte: $\rho_{\text{el(max)}} = 0.32 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$, $\rho_{\text{el(min)}} = -0.26 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$

Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R_1 = 0.037$

R indices [all data]: $wR_2 = 0.106$

6. Experimentaltteil

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1¹¹⁴

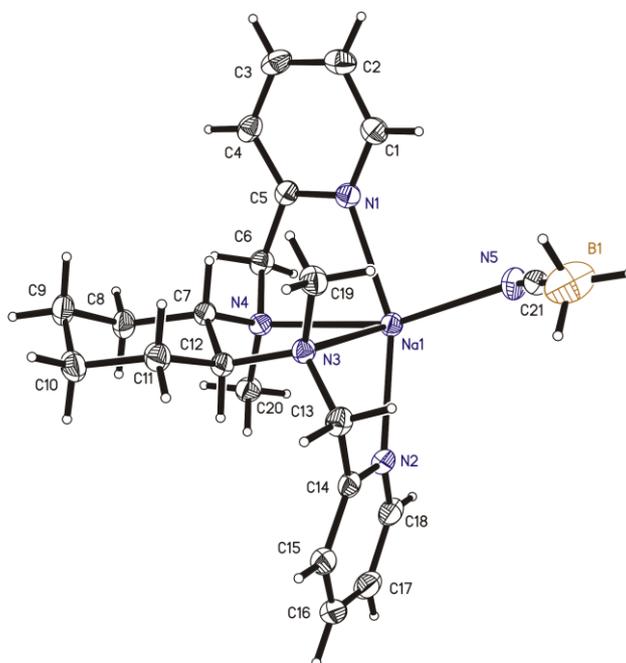
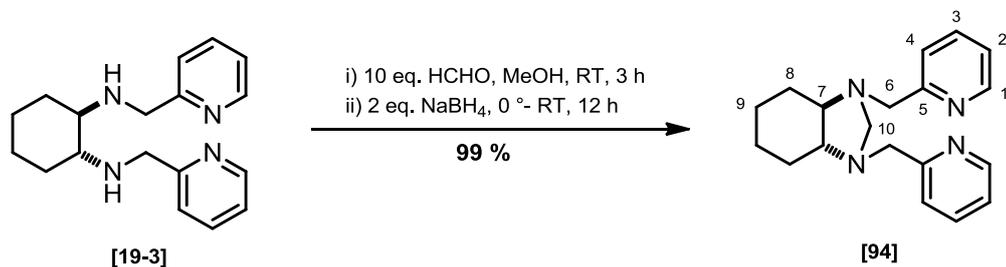


Abb. 65: Kristallstruktur von BPMCN · NaCNBH₃

¹¹⁴ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, **1990**, *A46*, 467, G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, **1997**, 97.

Nebenprodukt: *trans*-1,3-Bis(pyridin-2-ylmethyl)octahydro-1H-benzo[d]imidazol

Dieses Nebenprodukt **94** wird quantitativ erhalten in dem die Reduktion mittels NaBH₄ statt mit NaCNBH₃ durchgeführt wurde.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 1.24 (m, H-9,9', 4H), 1.77 (m, 2H, H-8a,8'a), 1.89 (m, 2H, H-8b,8'b), 2.39 (dd, ³J = 5.4 Hz, ³J = 2.6 Hz, 2H, H-7,7'), 3.55 (d, ²J = 14.3 Hz, 2H, H-6,6'), 3.63 (s, 2H, H-10,10'), 7.10 (dd, ³J = 5.4 Hz, ³J = 6.8 Hz, 2H, H-2,2'), 7.37 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, H-4,4'), 7.59 (dt, ³J = 7.7 Hz, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, H-3,3'), 8.48 (dd, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 2H, H-1,1').

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 24.5 (C9,9'), 29.6 (C8,8'), 59.8 (C10,10'), 69.3 (C6,6'), 121.9 (C4,4'), 122.8 (C2,2',7,7'), 136.5 (C,3,3'), 149.2 (C1,1'), 159.8 (C5,5').

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.87

m/z = 93.1 (35%), 119.1 (2%), 216.2.1 (100%), 307.2 (3%, [M]).

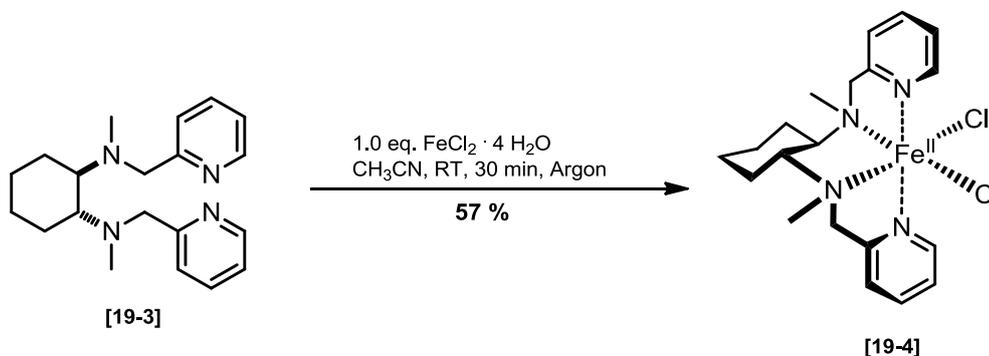
ESI-MS-HR: m_{ber.} = 308.2001 (C₁₉H₂₄N₄; BPMCN-Nebenprodukt),

m_{ber.} = 309.2079 (C₁₉H₂₅N₄)

m_{gef.} = 309.2074 ([M+H]⁺, C₁₉H₂₅N₄),

Synthese des Komplex: [Fe(BPMCN)]Cl₂

[(*trans*-*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamino)-eisen(II)]dichlorid [19-4]



Es wurden 3.70 g (11.7 mmol, 1.0 eq.) Ligand 19-3 vorgelegt und in 10 mL mit Argon entgastem Acetonitril bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wurden 2.29 g (11.2 mmol, 0.95 eq.) festes Eisen(II)chlorid Tetrahydrat (99.98 %ig) unter Stickstoff zugegeben und 45 min gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene gelbe Feststoff unter Stickstoff abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 3.80 g (6.67 mmol, 57 %) Komplex Fe(BPMCN)]Cl₂ 19-4 als gelb-oranger Feststoff erhalten.

Es wurden 50 mg in 3 mL Acetonitril gelöst und unter Stickstoff mittels Diffusionsmethode durch Diethylether in 5 Tagen kristallisiert.

IR-Spektroskopie:

$\nu [\text{cm}^{-1}] = 3470 \text{ (w)}, 2942 \text{ (w)}, 2905 \text{ (w)}, 2866 \text{ (w)}, 1649 \text{ (w)}, 1601 \text{ (m)}, 1568 \text{ (w)}, 1475 \text{ (m)}, 1445 \text{ (m)}, 1435 \text{ (m)}, 1373 \text{ (m)}, 1307 \text{ (m)}, 1257 \text{ (m)}, 1190 \text{ (m)}, 1154 \text{ (m)}, 1104 \text{ (m)}, 1053 \text{ (m)}, 1017 \text{ (m)}, 1004 \text{ (m)}, 995 \text{ (m)}, 986 \text{ (m)}, 972 \text{ (m)}, 954 \text{ (m)}, 926 \text{ (m)}, 907 \text{ (m)}, 879 \text{ (m)}, 870 \text{ (m)}, 772 \text{ (sh)}, 736 \text{ (w)}, 641 \text{ (w)}, 579 \text{ (m)}, 545 \text{ (m)}, 498 \text{ (sh)}, 468 \text{ (w)}, 459 \text{ (w)}, 419 \text{ (m)}.$

FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 450.11 \text{ (C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{FeCl}_2, [\text{Fe}(\text{BPMCN})]\text{Cl}_2)$
 $m_{\text{gef.}} = 450.2 \text{ (10 \%}, [\text{Fe}(\text{BPMCN})\text{Cl}_2]^+)$
 $m_{\text{gef.}} = 415.2 \text{ (100 \%}[\text{Fe}(\text{BPMCN})\text{Cl}]^+)$

Elementaranalyse [%]:

berechnet: C: 53.24, H: 6.25, N:12.42, Fe: 12.38, Cl: 15.71
 ermittelt: C: 52.40, H: 6.38, N: 12.93.

Kristalldaten: empirische Formel: $C_{20}H_{28}Cl_2FeN_4 \cdot H_2O$
Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: $P2_1/n$
 $R_{int} = 0.06$
Elementarzelle: $a = 16.3270(0)$, $b = 14.7460(0)$, $c = 8.8090(0)$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90.000(0)^\circ$
Volumen = $2120.84(0) \text{ \AA}^3$; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 4$
Kristallfarbe, -habitus: farblose Blöcke
Kristallgröße: $0.050 \times 0.070 \times 0.120 \text{ mm}$
Absorptionskoeffizient = 0.0982 mm^{-1}
Temp.: $293(2) \text{ K}$
Restelektronendichte: $\rho_{el(max)} = 1.10 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{el(min)} = -0.49 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$
Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R1 = 0.0514$
R indices [all data]: $wR2 = 0.1371$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1¹¹⁵

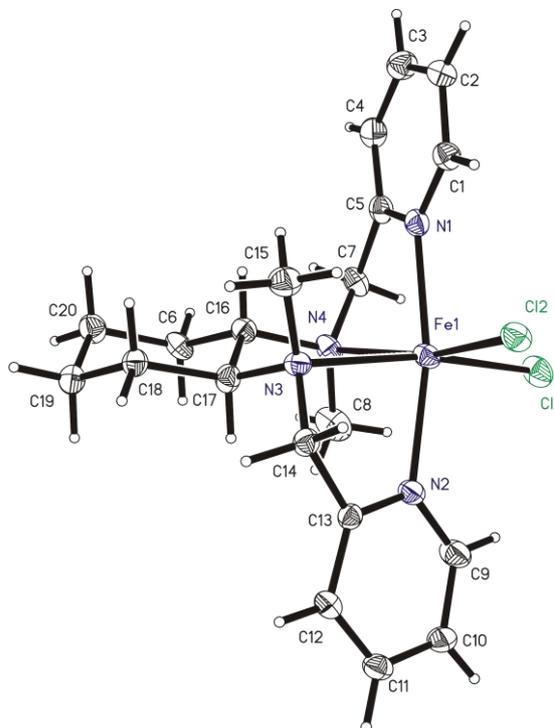
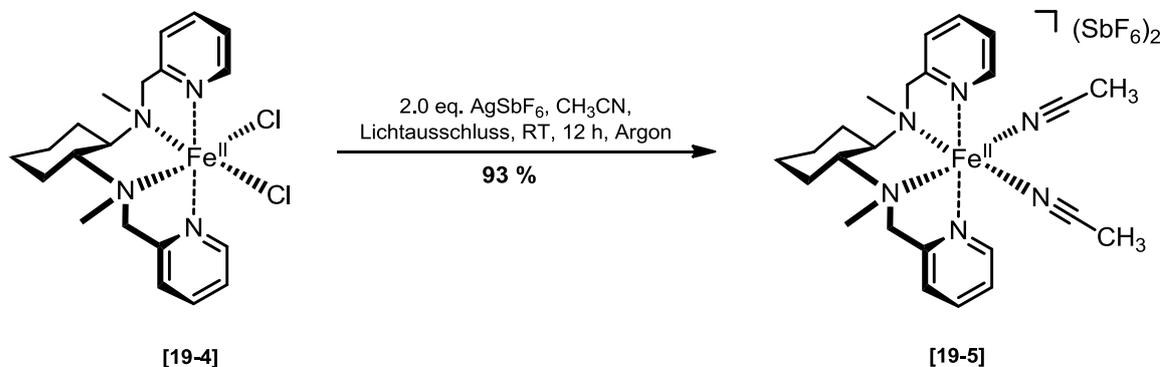


Abb. 66: Kristallstruktur von $[Fe(BPMCN)]Cl_2$ [19-4]

¹¹⁵ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, **1990**, *A46*, 467, G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, **1997**, 97.

Synthese des Komplex: $[\text{Fe}(\text{BPMCN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$

$[(\textit{trans}\text{-}N,N'\text{-Dimethyl-}N,N'\text{-bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamino})\text{-eisen(II)}]\text{dihexafluoroantimonat}$ [19-5]

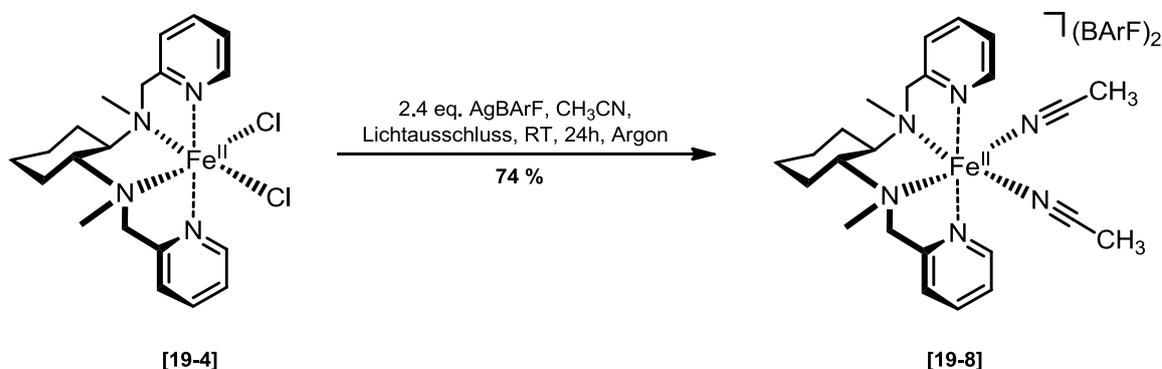


Es wurden 1.01 g (2.95 mmol, 2.0 eq.) Silberhexafluoroantimonat in 10 mL mit Argon entgasten Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 675 mg (1.50 mmol, 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPMCN})]\text{Cl}_2$ 19-4 unter Stickstoff zugegeben und 12 h unter Licht-ausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelbraune Suspension wurde zentrifugiert und abgetrennt. Das Zentrifugat wurde feinfiltriert (Cellulosefilter 0.2 μm) und das Lösungsmittel unter verminderten Druck am Vakuum entfernt. Es konnten 1.30 g (1.40 mmol, **93 %**) Komplex 19-5 als dunkelgrauer Feststoff erhalten werden.

FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 932.0$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{FeSb}_2\text{F}_{12}$; $[\text{Fe}(\text{BPMCN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$)
 $m_{\text{gef.}} = 615.0$ ($[\text{Fe}(\text{BPMCN})\text{SbF}_6]^+$, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{FeSbF}_6$)

Synthese des Komplex: $[\text{Fe}(\text{BPMCN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BArF})_2$

$[(\textit{trans}\text{-}N,N'\text{-Dimethyl-}N,N'\text{-bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamino})\text{-eisen(II)}]\text{di}(\text{tetrakis}(3,5\text{-}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl})\text{borat})$ [19-8]



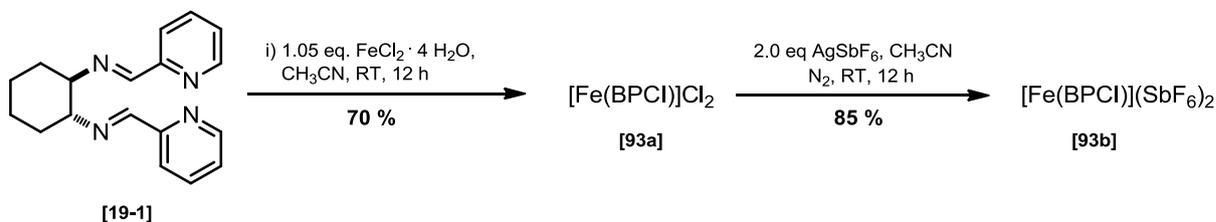
Es wurden 90.7 mg (201 μmol , 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPMCN})]\text{Cl}_2$ 19-4 in unter Stickstoff in 10 mL mit Argon entgasten Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 478 mg (492 μmol , 2.4 eq.) AgBARF zugegeben und 24 h unter Lichtausschluss gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert und abgetrennt. Das Zentrifugat wurde feingefiltert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde am Hochvakuum 36 h getrocknet. Es konnten 328 mg (150 μmol , **74 %**) Komplex 19-8 als dunkelbrauner Schaum erhalten werden.

FAB-MS: $m_{\text{ber.}} = 2188.35$ ($\text{C}_{88}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{FeB}_2\text{F}_{48}$, $[\text{Fe}(\text{BPMCN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BArF})_2$)
 $m_{\text{gef.}} = 425.1$ (100%, $[\text{Fe}(\text{BPMCN})\text{Cl}]^+$, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{FeCl}$)

ESI-MS: $m_{\text{ber.}} = 2188.35$ ($[\text{Fe}(\text{BPMCN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BArF})_2$; $\text{C}_{88}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{FeB}_2\text{F}_{48}$)
 $m_{\text{ber.}} = 415.1352$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{FeCl}$)
 $m_{\text{gef.}} = 415.1348$ ($[\text{Fe}(\text{BPMCN})\text{Cl}]^+$, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{FeCl}$)
 $m_{\text{gef.}} = 425.1628$

Synthese des Komplex: $[\text{Fe}(\text{BPCI})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$

$[(\textit{trans-N,N}'\text{-Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclo-hexan-1,2-diimino)-eisen(II)]\text{di}(\text{hexa-fluoroantimonat}): [\text{Fe}(\text{BPCI})](\text{SbF}_6)_2$ [93b]



Es wurden 1.0 g (3.42 mmol, 1.0 eq.) Diimin-Ligand 19-1 unter Stickstoff in Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 0.75 g (3.5 mmol, 1.05 eq.) Eisendichlorid Tetrahydrat zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 20 mL Diethylether versetzt und der ausgefallene blaue Feststoff abfiltriert. Es konnten 1.02 g (2.39 mmol, **70 %**) blauer Feststoff erhalten werden. Anschließend wurden 111 mg (0.265 mmol, 1.0 eq.) $[\text{Fe}(\text{BPMCI})]\text{Cl}_2$ in 10 mL Acetonitril vorgelegt. Zu der blauen Lösung wurden 182 mg (0.532 mmol, 2.0 eq.) Silberhexafluoroantimonat unter Stickstoff zugegeben. Die Reaktionslösung rührte 12 h bei Raumtemperatur. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt. Die überstehende Lösung unter verminderten Druck entfernt. Der violette Feststoff wurde am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 226 mg (0.251 mmol, **85 %**) violetter Feststoff erhalten werden

Es wurden 30 mg in 1 mL Acetonitril gelöst und mittel Diffusionsmethode bei 7 °C zwei Wochen kristallisiert.

Kristalldaten: empirische Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FeN}_6\text{SbF}_8 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$
 Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: Cc
 Elementarzelle: $a = 8.9737(2)$, $b = 23.5064(6)$, $c = 16.3294(4)$
 $\beta = 103.746(2)^\circ$
 Volumen = $3345.86(17) \text{ \AA}^3$; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 4$
 Kristallfarbe, -habitus: violette Blöcke
 Kristallgröße: $0.030 \times 0.020 \times 0.050 \text{ mm}$
 Absorptionskoeffizient = 2.126 mm^{-1} , Temp.: $-143 \text{ }^\circ\text{C}$
 Restelektronendichte: $\rho_{\text{el}(\text{max})} = 0.64 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{\text{el}(\text{min})} = -0.63 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$
 Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R1 = 0.0309$
 R indices [all data]: $wR2 = 0.0517$

6. Experimentaltteil

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1¹¹⁶

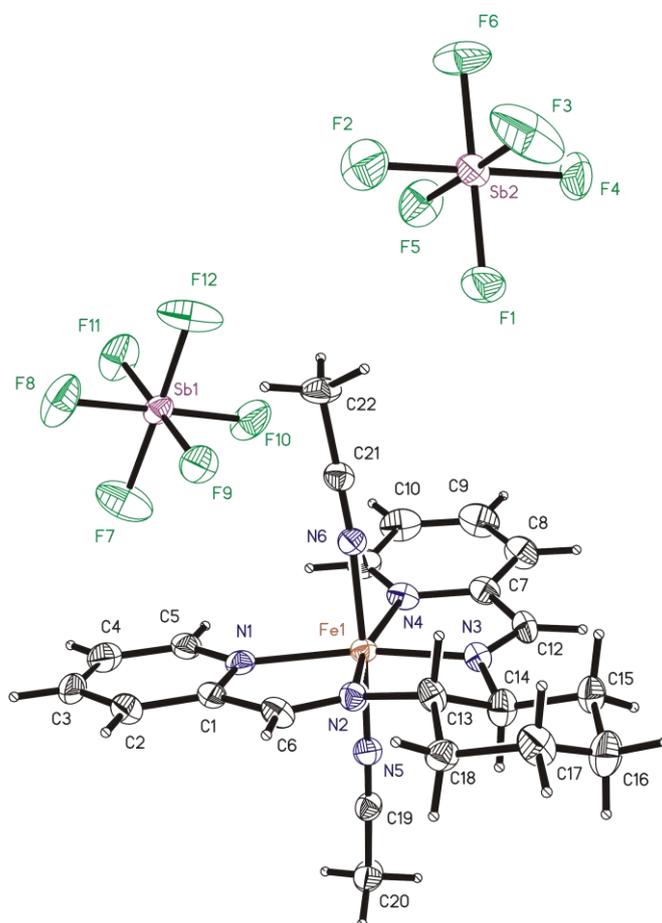
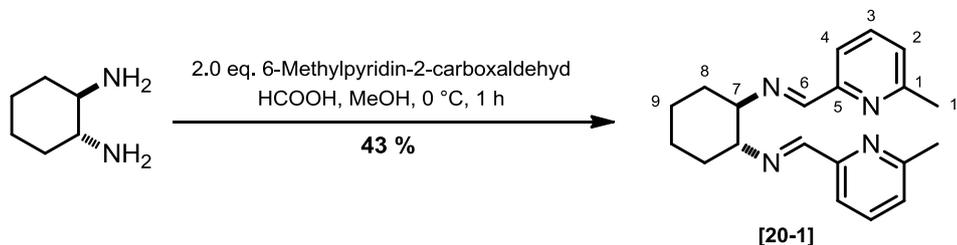


Abb. 67: Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{BPCI})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ [93b]

¹¹⁶ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, **1990**, A46, 467, G.M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, **1997**, 97.

6.12 Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligandensystem BMPMCN:

Synthese von *N,N'*-Bis((6-methylpyridin-2-yl)methyl)cyclohexan-1,2-diimin [20-1]

Es wurden in einem 50 mL Rundkolben 4.30 g (35.1 mmol, 2.0 eq.) 6-Methyl-2-pyridincarboxaldehyd in 10 mL Methanol gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden 33.0 µL (900 µmol, 0.05 eq.) Ameisensäure und 2.10 mL (17.5 mmol, 1.0 eq.) 1,2-Diaminocyclohexan zugetropft. Es wurde 1 h bei 0°C gerührt und anschließend über 12 h bei 7 °C auskristallisiert. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit eiskalten Methanol gewaschen und getrocknet. Es konnten 2.40 g (7.5 mmol, 43 %) Diimin 20-1 als farbloser Feststoff erhalten werden.

Es wurden aus 5 mL methanolischem Filtrat des Rohprodukts farblose Kristalle mittels Abdampfmethode erhalten.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 151-152\text{ °C}$

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.50$ (DCM/MeOH, [95:5]; UV, Schmierbande)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C)

δ [ppm] = 1.49 (m, 2 $H_{\text{eq.}}$, H-9,9'), 1.80 (m, 2 $H_{\text{ax.}}$, H-9,9'), 1.75 - 1.78 (m, 4H, H-8,8'), 2.51 (s, 6H, H-10,10'), 3.49 (m, 2H, H-7,7'), 7.07 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, H-4,4'), 7.51 (dd, $^3J = 5.57$, $^3J = 9.8$ Hz, 2H, H-3,3'), 7.86 (d, $^3J = 7.8$, 2H, H-2,2'), 8.28 (s, 2H, H-6,6').

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C)

δ [ppm] = 24.4 (C10,10'), 24.5 (C-9,9'), 32.9 (C-8,8'), 73.7 (C-7,7'), 118.4 (C-2,2'), 124.2 (C-3,3'), 136.7 (C-4,4'), 154.4 (C-5,5'), 157.1 (C-1,1'), 161.8 (C-6,6').

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.64

m/z = 93.1 (50 %), 106.1 (34 %), 121.1 (85 %), 185.1 (36 %), 214.2 (65 %), 320.3 (100 %).

Kristalldaten: empirische Formel: $C_{20}H_{24}N_4$
Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2(1)/n$
 $R_{int} = 0.037$
Elementarzelle: $a = 10.8839(2)$, $b = 15.2953(2)$, $c = 11.1037(2)$
 $\alpha = 90.000(0)$, $\beta = 104.256(0)$, $\gamma = 90.000(0)$
Volumen = $1791.53(1) \text{ \AA}^3$; Anzahl der Formeleinheiten $Z = 4$
Kristallfarbe, -habitus: farblose Blöcke
Kristallgröße: $0.14 \times 0.18 \times 0.24 \text{ mm}$
Absorptionskoeffizient = 0.072 mm^{-1}
Temp.: $100(2) \text{ K}$
Restelektronendichte: $\rho_{el(max)} = 0.53 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$, $\rho_{el(min)} = -0.49 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$
Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$]: $R1 = 0.056$
R indices [all data]: $wR2 = 0.130$

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

Kristallstrukturvisualisierung via XP – Interactive Molecular Graphics 5.1¹¹⁶

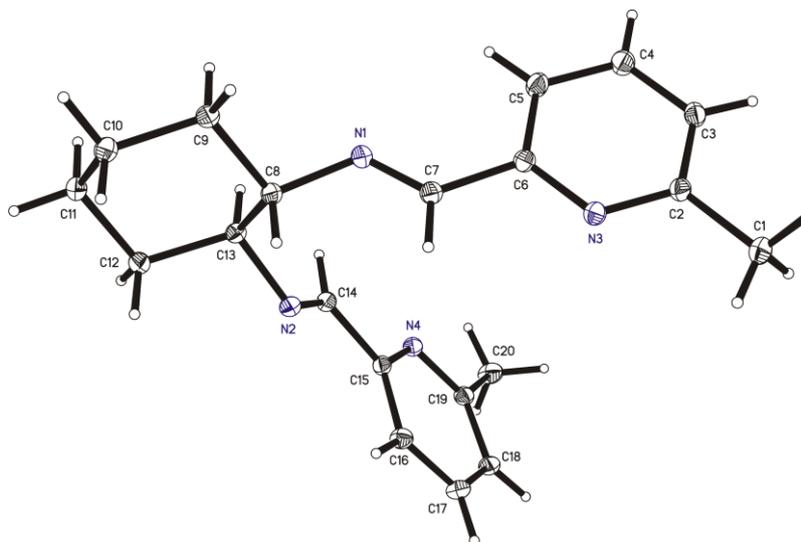
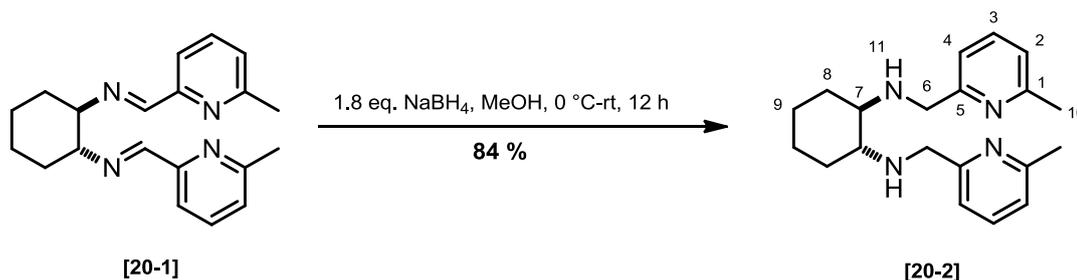


Abb. 68: Kristallstruktur von BMPMCN-Diimin [20-1]

¹¹⁶ SHELX-97, G.M. Sheldrick, Acta Cryst, **1990**, *A46*, 467; G. M. Sheldrick, University Of Göttingen, Germany, 1997, 97.

rac-trans-N,N'-Bis((6-methylpyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [20-2]

Es wurden 3.5 g (10.9 mmol, 1.0 eq.) festes Diimin 20-1 in 100 mL Methanol suspendiert und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden 0.75 g (20 mmol, 1.8 eq.) Natriumborhydrid vorsichtig und portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und 3 h gerührt. Es wurden 25 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 2.70 g (8.94 mmol, **84 %**) sekundäres Diamin 20-2 als gelbliches Öl erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.22$ (DCM/MeOH, [9:1]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau, Schmier-Bande)

$R_f = 0.50$ (DCM/MeOH, [95:5]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau, Schmier-Bande)

¹H-NMR (400 MHz, d⁴-MeOH, 20 °C):

δ [ppm] = 1.13 (m, 2H, H-8a,8a'), 1.28 (m, 2H, H-9a,9a'), 1.76 (m, 2H, H-9b,9b'), 2.19 (m, 2H, H-8b, 8b'), 2.30 (m, 2H, H-7,7'), 2.51 (s, 6H, H-10,10'), 3.36 (2H, NH), 3.97 (d, ³J= 14.1 Hz, H-6a), 3.75 (d, ³J= 14.1 Hz, H-6a'), 7.15 (d, ³J= 7.7 Hz, 2H, H-4,4'), 7.32 (d, ³J= 7.7 Hz, H-2,2'), 7.66 (t, ³J= 7.7 Hz, 2H, H-3,3').

¹³C-NMR (100 MHz, d⁴-MeOH, 20 °C):

δ [ppm] = 26.0 (C-9,9'), 31.9 (C-8,8'), 52.6 (C-6,6'), 61.9 (C-7,7'), 121.0 (C-2,2'), 123.1 (C-4,4'), 138.8 (C-3,3'), 159.0 (C-1,1'), 160.5 (C-5,5').

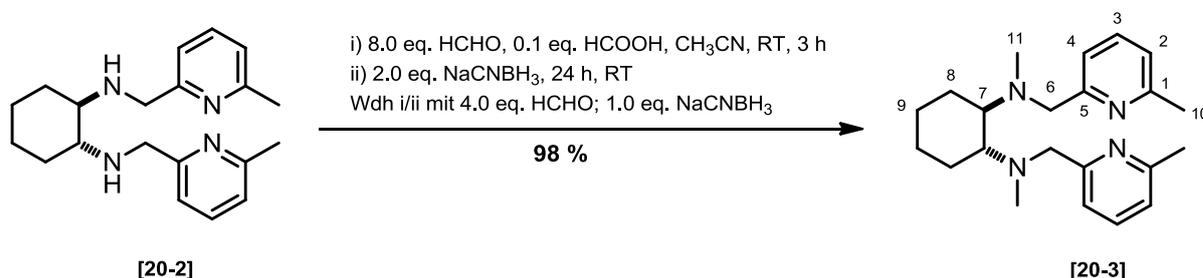
ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 324.2314$ (C₂₀H₂₈N₄)

$m_{\text{ber.}} = 325.2392$ (C₂₀H₂₉N₄)

$m_{\text{gef.}} = 325.2356$ ([M+H]⁺, C₂₀H₂₉N₄)

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 8.99

$m/z = 107.2$ (100 %), 123.2 (35 %), 202.2 (31 %), 218.2 (34 %), 324.2 (3 %, [M]⁺).

***rac-trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(6-methylpyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin
[20-3]**

Es wurden 2.67 g (8.22 mmol, 1.0 eq.) sekundäres Diamin 20-2 in 30 mL Acetonitril gelöst und mit 60 µL Ameisensäure und 5.35 g (65.83 mmol, 8.4 eq.) Formaldehyd-Lösung versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 2.0 g (32 mmol, 3.9 eq.) Natriumcyanoborhydrid zugegeben und 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 15 mL 2 N Natronlauge zugegeben und dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Vakuum aufkonzentriert. Es wurde das Rohprodukt (monomethyliert) in 30 mL Acetonitril gelöst, mit 2.6 g (32 mmol, 3.9 eq.) Formaldehyd-Lösung, 0.03 mL (0.5 mmol) Ameisensäure versetzt und 3 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 1.0 g (16 mmol, 1.95 eq.) Natriumcyanoborhydrid versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 30 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde am Vakuum aufkonzentriert und säulenchromatographisch gereinigt. Es wurden 2.84 g (8.07 mmol, **98 %**) Ligand 20-3 als gelbes Öl erhalten.

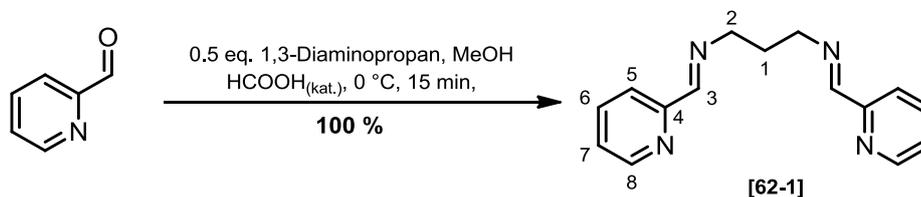
physikalische Eigenschaften: $T_M = 126-128\text{ °C}$

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 353.2627$ (C₂₂H₃₂N₄)

$M_{\text{ber.}} = 353.2705$ (C₂₂H₃₃N₄)

$m_{\text{gef.}} = 353.2706$ (100%, [M+H]⁺, C₂₂H₃₃N₄)

6.13 Synthesevorschriften zur Darstellung von Ligandensystem BPMPN: *N,N'*-Bis-(2-pyridylmethyl)-propan-1,3-diimin [62-1]



Es wurden 2.70 g (36.1 mmol, 0.50 eq.) 1,3-Diaminopropan in 10 mL Methanol gelöst, mit drei Tropfen Ameisensäure versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu der farblosen Lösung wurden 6.72 mL (7.53 g, 70.3 mmol, 2.0 eq.) frisch destillierter 2-Pyridincarboxaldehyd in 5 mL Methanol langsam unter starkem Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 30 min gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel bei 0 °C unter verminderten Druck entfernt. Es wurden 9.10 g (35.9 mmol, ~100 %) Diimin 62-1 als gelbes Öl erhalten.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.56$ (DCM/MeOH [95:5], Schmierbande, Bromkresolgrün = blau)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 20 °C):

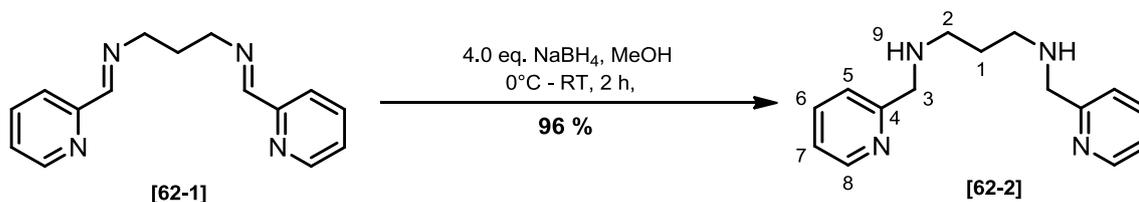
δ [ppm] = 2.13 (p, $^3J = 6.7$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, H-1), 3.76 (dt, $^3J = 6.8$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 4H, H-2,2'); 7.26 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 4.9$ Hz, $^2J = 1.11$ Hz, 2H, H7,7'), 7.48 (d, $^3J = 7.9$, 2H, H-5,5'), 7.69 (dt, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 2H, H-6,6'), 8.59 (s, 2H, H-3,3'), 8.60 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H, H-8,8').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 31.7 (C1), 59.0 (C2,2'), 121.3 (C7,7'), 124.7 (C5,5'), 136.6 (C6,6'), 149.5 (C8,8'), 154.6 (C4,4'), 162.3 (C3,3').

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 7.92

m/z = 65.1 (25%), 78.1 (17%), 92.1 (71%), 106.1 (27%), 119.1 (100%), 132.1 (40%), 146.1 (31%), 174.1 (12%), 251.2 (21%).

***N,N'*-Bis(2-pyridylmethyl)-propan-1,3-diamin [62-2]**

Es wurden 6.5 g (26 mmol, 1.0 eq.) Diimin 62-1 in 20 mL Methanol gelöst und langsam mit 3.90 g (103 mmol, 4.0 eq.) Natriumborhydrid bei 0 °C versetzt. Die Reaktionslösung rührte 2 h bei Raumtemperatur. Anschließend wurden 50 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben, am Vakuum aufkonzentriert und dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 6.32 g (24.7 mmol, **96 %**) sekundäres Diamin 62-2 als hellgelbe Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C):

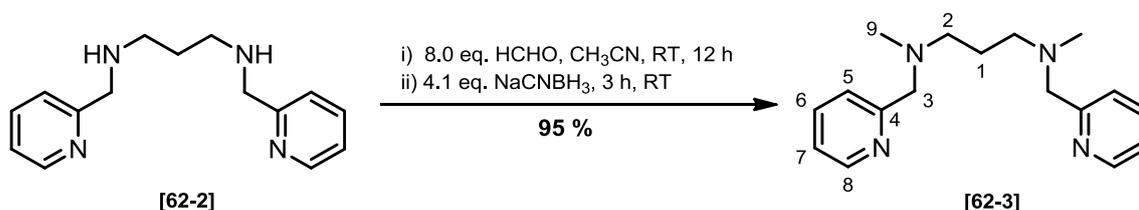
δ [ppm] = 1.72 (p, ³J = 6.9 Hz, 2H, H-1), 2.17 (br. s, 2H, NH), 2.69 (t, ³J = 6.9 Hz, 4H, H-2,2'), 3.85 (s, 4H, H-3,3') 7.08 (dd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 4.9 Hz, 2H, H7,7'), 7.24 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, H-5,5'), 7.56 (dt, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, H-6,6'), 8.48 (d, ³J = 4.83 Hz, 2H, H-8,8').

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 48.0 (C1), 48.5 (C2,2'), 55.2 (C3,3'), 121.9 (C7,7'), 122.0 (C5,5'), 136.4 (C6,6'), 149.2 (C8,8'), 159.9 (C4,4').

IR-Spektroskopie

ν [cm⁻¹] = 3258 (w), 3052 (w), 3009 (w), 2925 (w), 2821 (w), 2364 (w), 2317 (w), 1590 (m), 1569 (m), 1473 (m), 1432 (m), 1354 (w), 1299 (w), 1148 (w), 1100 (w), 1047 (w), 994 (m), 893 (w), 839 (w), 752 (sh), 629 (w) 608 (w), 403 (m).

***N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-propan-1,3-diamin [62-3]**

Es wurden 1.5 g (5.9 mmol, 1.0 eq.) sekundäres Diamin 62-2 in 20 mL Acetonitril gelöst, mit 3.22 mL (3.50 g, 46.8 mmol 8.0 eq.) 37 %ige Formaldehyd-Lösung bei Raumtemperatur versetzt und 5 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit 1.52 g (24.2 mmol, 4.1 eq.) Natriumcyanoborhydrid versetzt und 48 h weiter gerührt. Anschließend wurden 50 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 1.50 g (5.27 mmol, **90 %**) säulenchromatographisch (EE mit 5 % NEt₃) gereinigter Ligand 62-3 erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.78 (m, 2H, H-1), 2.26 (s, 6H, H-9,9'), 2.50 (t, ³J = 7.2 Hz, H-4, H-2,2'), 3.66 (s, 4H, H-3,3'), 7.14 (dd, ³J = 5.5 Hz, ³J = 6.8 Hz, 2H, H-7,7'), 7.30 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, H-5,5'), 7.63 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2H, H-6,6'), 8.52 (d, ³J = 4.8 Hz, 2H, H-8,8').

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 52.5 (C1), 55.2 (C9), 55.9 (C2), 64.0 (C3), 122.0 (C7), 123.1 (C5), 136.5 (C6), 149.0 (C8), 159.7 (C4).

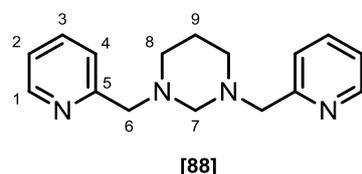
GC-MS (Methode A): R_t [min] = 7.67

m/z = 92.1 (50 %), 93.1 (72 %), 135.1 (100 %), 149.1 (11 %), 192.2 (3 %), 284.3 (1 %, [M]).

ESI-MS-HR: m_{ber.} = 284.2000 (BPMPN, C₁₇H₂₄N₄)

m_{ber.} = 285.2079 (C₁₇H₂₅N₄)

m_{gef.} = 285.2070 (100 %, [M+H]⁺, C₁₇H₂₅N₄)

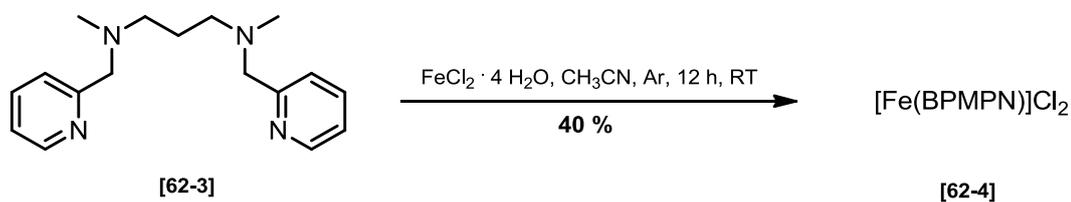
Nebenprodukt: 1,3-Bis(pyridin-2-ylmethyl)hexahydropyrimidin [88]

GC-MS: R_t [min] = 7.93

m/z = 93.1 (41 %), 121.1 (8 %), 147.1 (3 %), 76.2 (100 %), 267.2 (7 %, [M-H]).

Synthese von Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPMPN})]\text{Cl}_2$:

$[(N,N'$ -Dimethyl- N,N' -bis(2-pyridylmethyl)propan-1,3-diamino)eisen]dichlorid [62-4]



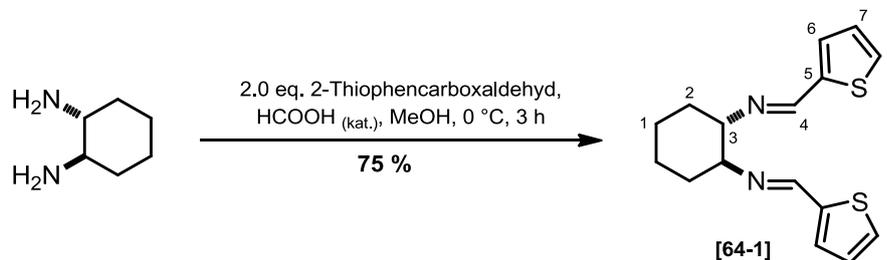
Es wurden 2.0 g (7.0 mmol, 1.0 eq.) Ligand BPMPN 62-3 in 20 mL mit Argon entgastem Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 1.40 g (7.02 mmol, 1.0 eq.) festes Eisen(II)-dichlorid Tetrahydrat unter Stickstoff zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die gelbliche Suspension abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 1.15 g (2.79 mmol, **40 %**) Komplex 62-4 als gelber Feststoff isoliert werden.

MS-FAB: $m_{\text{ber.}} = 410.07$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{FeCl}_2$, $[\text{Fe}(\text{BPMPN})]\text{Cl}_2$)
 $m_{\text{gef.}} = 375.10$ (100 %, $[\text{Fe}(\text{BPMPN})\text{Cl}]^+$, $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{FeCl}$)
 $m_{\text{gef.}} = 376.10$ (24 %), 377.1 (34 %), (Isotopenmuster)

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 2851 (w), 1603 (m), 1471 (m), 1441 (m), 1287 (w), 1205 (w), 1156 (w), 1043 (m), 1016 (sh), 968 (m), 908 (w), 835 (w), 783 (sh), 645 (w), 470 (m).

6.14 Synthesevorschriften zur Darstellung weiterer tetradentater Liganden:

Synthese von *rac-N,N'*-Bis(thiophen-2-yl)cyclohexan-1,2-diimin [64-1]

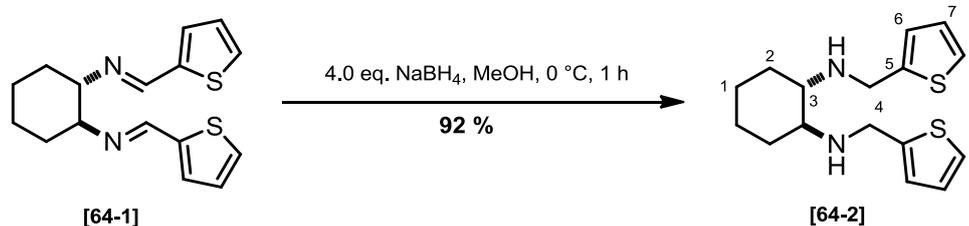
Es wurden 2.5 g (22 mmol, 1.0 eq.) *trans*-1,2-Diaminocyclohexan in 15 mL Methanol gelöst, mit drei Tropfen Ameisensäure versetzt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 4.85 g (43.5 mmol, 2.0 eq.) 2-Thiophencarboxaldehyd im 5 mL Methanol zugegeben und 3 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und am Vakuum getrocknet. Es konnten 4.94 g (16.3 mmol, 75 %) Diimin 64-1 als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 1.46 (m, 2H, H-1a,1'a), 1.80-1.90 (m, 6H, H-1b,1'b,2,2'), 3.33 (m, 2H, H-3,3'), 6.97 (dd, $^3J = 3.6$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, H-7,7'), 7.2 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 2H, H-6,6'), 7.30 (d, $^3J = 5.0$ Hz, 2H, H-8,8'), 8.28 (s, 2H, H-4,4').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 24.5 (C1,1'), 32.9 (C2,2'), 73.5 (C3,3'), 127.3 (C7,7'), 128.4 (C8,8'), 130.3 (C6,6'), 142.5 (C5,5'), 154.5 (C4,4').

Synthese von *rac-trans-N,N'*-Bis(thiophen-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [64-2]

In einem 250 mL Rundkolben wurden 2.88 g (9.53 mmol, 1.0 eq.) *trans-N,N'*-Bis-(thiophen-2-ylmethyl)-cyclohexan-1,2-diimin 64-1 mit 40 mL Methanol suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Es wurde portionsweise 750 mg (19.8 mmol, 2.1 eq.) Natriumborhydrid hinzugefügt und 1 Stunde bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde unter vermindertem Druck die Reaktionslösung auf $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volumens

aufkonzentriert und mit 15 mL 2N Natriumhydroxid-Lösung versetzt. Es wurde viermal mit je 35 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 2.63 g (8.70 mmol, 92 %) sekundäres Diamin 64-2 als gelbe Flüssigkeit erhalten.

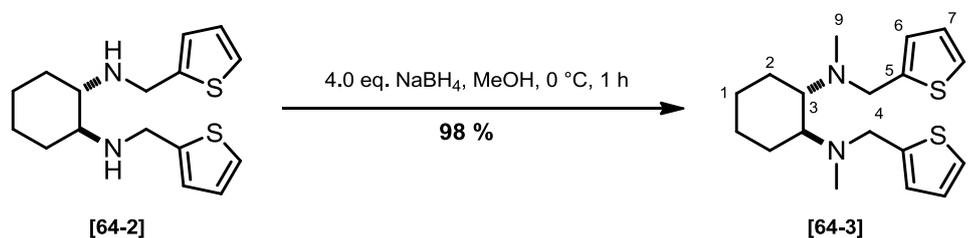
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 1.04 (m, 2 H, H-1a,1'a), 1.23 (m, 2 H, H-1b,1'b), 1.72 (m, 2H., H-2b,2'b), 1.96 (s, 2H, N-H), 2.14 (m, 2H., H-2a,2'a), 2.29 (dd, ³J = 5.4 Hz, ³J = 3.7 Hz, 2H, H-3,3'), 4.00 (dd, ³J = 14.1 Hz, 4H, H-4,4'), 6.93 (m, 4H, H-6,6',8,8'), 7.19 (dd, ³J = 3.7 Hz, ³J = 2.6 Hz, 2H, H-7,7').

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 25.1 (C1,1'), 31.1 (C2,2'), 45.6 (C4,4'), 60.5 (C3,3'), 124.2 (C6,6'), 124.4 (C7,7'), 126.6 (C8,8'), 145.3 (C5,5').

Synthese des *rac-trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(thiophen-2-ylmethyl)-cyclohexan-1,2-diamin [64-3]



Es wurden 3.04 g (9.92 mmol, 1.0 eq.) *trans-N,N'*-Bis(thiophen-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin 64-2 in 150 mL Acetonitril gelöst und mit drei Tropfen Ameisensäure versetzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 14 mL 30%iger Formaldehyd-Lösung (0.20 mol, 20 eq.) zugetropft und die klare, gelbe Lösung für 1.5 h gerührt. Es wurde portionsweise 1.38 g (21.9 mmol, 1.1 eq.) Natriumcyanoborhydrid hinzu-gegeben und für 1 h gerührt. Es wurde mit 100 mL 0.5 N Natronlauge versetzt und viermal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Es wurden 3.26 g (9.75 mmol, 98 %) Ligand BTMCN 64-3 als dunkelgelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.13 (m, 2H, H-1a,1'a), 1.28 (m, 2H, H-1b,1'b), 1.72 (m, 2H, H-2a,2'a), 1.87 (m, 2H, H-2b,2'b), 2.32 (s, 6H, H-9,9'), 2.68 (dd, ³J = 5.3 Hz, ³J = 3.1 Hz, 2 H, H-3,3'), 4.00 (dd, ³J = 13.9 Hz, 4H, H-5,5'), 6.94 (m, 4 H, H-7,7',8,8'), 7.23 (m, 2 H, H-9,9').

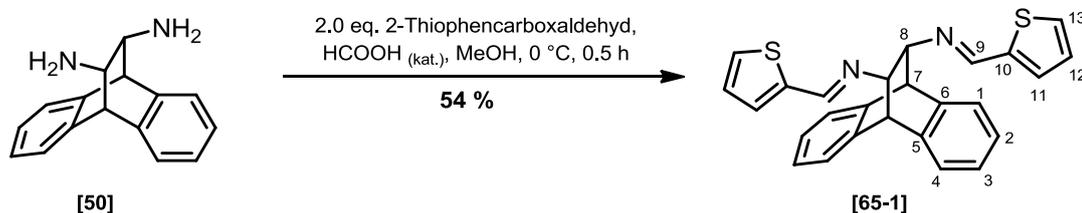
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 25.8 (C1,1'), 27.1 (C2,2'), 36.1 (C9,9'), 54.4 (C5,5'), 63.3 (C3,3'), 124.6 (C7,7'), 125.0 (C8,8'), 126.3 (C9,9'), 145.7 (C6,6').

GC-MS: (Methode A): R_t [min] = 8.53

m/z = 97.1 (100 %), 127.0 (10.5 %), 206.1 (6.5 %), 237.1 (35 %), 334 (7 %, [M]⁺).

Synthese von *rac-trans-N,N'*-Bis(thiophen-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diimin [65-1]



Es wurden in einem 100 mL Rundkolben 4.00 g (16.9 mmol, 1.0 eq.) *rac-trans*-9,10-Dihydro-9,10-ethano-anthracen-11,12-diamin 50 in 50 mL mit 3 Tropfen Ameisensäure gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 3.78 g (33.9 mmol, 2.0 eq.) frisch destillierter 2-Thiophencarbaldehyd (63 °C, 3.0 mbar) tropfenweise unter starken Rühren zugegeben. Die Reaktionslösung rührte 30 min bei 0 °C. Das ausgefallene gelbliche Rohprodukt wurde abfiltriert und mit kaltem Et₂O gewaschen. Es konnten 3.85 (9.06 mmol, 54 %) Diimin 65-1 als gelber Feststoff erhalten werden

physikalische Eigenschaften: $T_m = 223\text{-}224\text{ }^\circ\text{C}$

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.58$ (n-Hex/EE, [1:1], UV-aktiv)

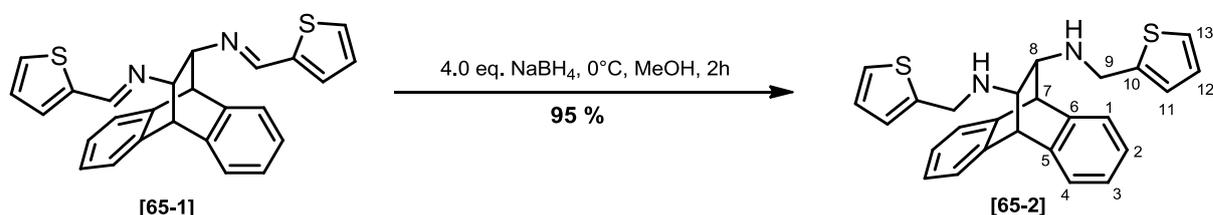
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 3.58 (s, 2H, H-8,8'), 4.26 (s, 2H, H-7,7'), 7.12 – 7.20 (m, 4H, H_{ar.}), 7.23 (m, 2H, H-11,11'), 7.33 – 7.34 (m, 4H, H_{ar.}), 7.36 (dd, ³J = 3.6 Hz, ³J = 5.0 Hz, 2H, H-12,12'), , 7.36 (d, ³J = 3.3 Hz, 2H, H-13,13'), 8.29 (s, 2H, H-9,9').

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 52.3 (C8,8'), 76.7 (C7,7'), 123.8, 126, 126.1, 126.3 (C1,1',2,2',3,3',4,4'), 127.3 (C12,12'), 129.0 (C13,13'), 130.5 (C11,11'), 140.9 (C5,5'), 142.0 (C6,6'), 142.8 (C10,10'), 153.9 (C9,9').

Synthese von *rac-trans-N,N'*-Bis(thiophen-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [65-2]



Es wurden 1.36 g (3.19 mmol, 1.0 eq.) Diimin 65-1 in 15 mL Methanol suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurden 485.0 mg (12.8 mmol, 4.0 eq.) Natriumborhydrid portionsweise zugegeben und 2 h unter Rückfluss gerührt. Die Suspension wurde mit 20 mL H₂O versetzt und weitere 2 h gerührt. Das fein verteilte unlösliche gelbe Produkt wurde abfiltriert und am Vakuum getrocknet. Es konnten 1.30 g (3.03 mmol, 95 %) sekundäres Diamin 65-2 als gelber Feststoff erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.4$ (n-Hex/EE, [1:1]; UV-aktiv, Vanillin = schwarz, Spot)

$R_f = 0.82$ (DCM/MeOH, [9:1]; UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau, Spot)

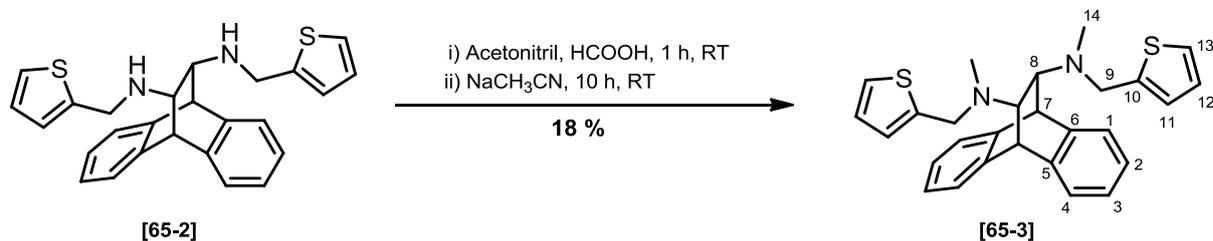
ESI-MS: $m_{\text{ber.}} = 428.14$ (C₂₆H₂₄N₂S₂)

$m_{\text{gef.}} = 429.1455$ (100 %, [M+H]⁺, C₂₆H₂₅N₂S₂)

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 3067 (w), 3040 (w), 3020(w), 2915 (w), 2834 (w), 1456 (m), 1369 (w), 1331 (w), 1294 (w), 1220 (w), 1168 (w), 1117 (w), 1090 (m), 1036 (w), 1025 (w), 974 (w), 907 (w), 850 (w), 826 (w), 792 (sh), 559 (m).

Synthese von *rac-trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-Bis(thiophen-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin [65-3]



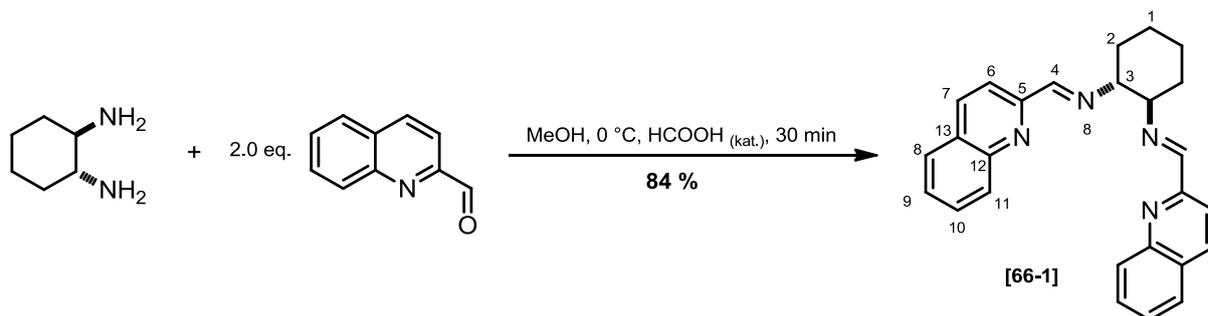
Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C): 2.20 (s, 6H, H-14,14'), 2.92 (s, 2H, H-8,8'), 3.70-3.84 (m, 4H, H-9,9'), 4.52 (s, 2H, H-7,7'), 6.84 (s, 2H, H_{ar.}), 6.83-6.91 (m, 2H, H_{ar.}), 7.08-7.11 (m, 2H, H-12,12'), 7.15-7.16 (m, 2H, H-11,11'), 7.31-7.33 (m, 2H, H-13,13').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C): 39.7 (2C, C-14,14'), 53.5 (2C, C-9,9'), 63.5 (2C, C-8,8'), 67.2 (2C, C-7,7'), 123.8, 125.8, 126.0, 126.2, 126.5, 126.8 (14C, C-1,1',2,2',3,3',4,4',11,11',12,12',13,13'), 141.8 (4C, C-5,5',6,6'), 143.0 (2C, C-10,10').

IR [cm⁻¹]: 3067 (w), 2941 (w), 2790 (w), 1656 (w, N-C_{Amin}), 1456 (m), 1365 (m), 1220 (m), 1114 (m), 1024 (s), 1077 (m), 1024 (m), 972 (m), 889 (w), 823 (m).

MS-FAB: m_{ber.} = 456.2 (C₂₈H₂₈N₂S₂)
 m_{gef.} = 457.2 ([M+H]⁺)

Synthese von *rac*-*N,N*-Bis(quinolin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diimin [66-1]

Es wurden 0.36 g (3.1 mmol, 1.0 eq.) *trans*-1,2-Diaminocyclohexan in 10 mL Methanol gelöst und mit drei Tropfen Ameisensäure versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit 1.0 g (6.4 mmol, 2.0 eq.) 2-Quinolinecarboxaldehyd, in 9 mL Methanol/Dichlormethan [2:1] gelöst, zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei 0 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurde das Filtrat auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens aufkonzentriert und bei 7 °C gelagert. Die Nachfällung wurde ebenfalls filtriert und mit der ersten Fällung vereinigt. Es konnten 1.03 g (2.61 mmol, **84 %**) Diimin 66-1 als farbloser Feststoff erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_m = 76-75\text{ °C}$

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.6$ (n-Hex/EE [1:3], UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

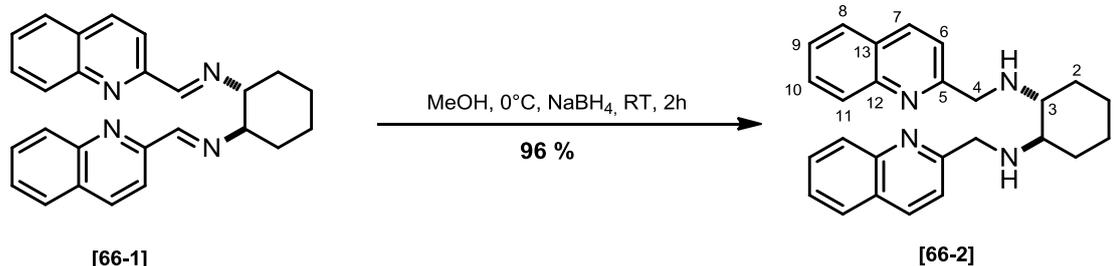
δ [ppm] = 1.56 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz, 2H, H-1a,1'a), 1.82 – 1.92 (m, 6H, H-1b,1'b,2,2'), 3.65 (dd, $^3J_{\text{eq}} = 3.4$ Hz, $^3J_{\text{ax}} = 6.2$ Hz, 2H, H-3,3'), 7.47 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 2H, H-9,9'), 7.64 (ddd, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2H, H-10,10'), 7.72 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2H, H-8,8'), 8.02 (d, $^3J = 8.14$ Hz, 2H, H-6,6'), 8.04 (d, 2H, H-11,11'), 8.07 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 2H, H-7,7'), 8.51 (s, 2H, H-4,4').

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 24.5 (C1,1'), 32.9 (C2,2'), 74.0 (C3,3'), 118.7 (C6,6'), 136.5 (C7,7'), 127.3 (C9,9'), 127.7 (C8,8'), 128.8 (C13,13'), 129.6 (C11,11'), 129.7 (C10,10'), 147.8 (C12,12'), 155.1 (C5,5'), 162.0 (C4,4').

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 392.20$ ($\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4$), $m_{\text{gef.}} = 158.0601$ (100 %)

$m_{\text{gef.}} = 285.1582$ (8 %)

Synthese von *rac*-*N,N'*-Bis(quinolin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [66-2]

Es wurden 1.0 g (2.6 mmol, 1.0 eq.) Diimin 66-1 in 25 mL Methanol bei 0 °C suspendiert und mit 0.18 g (5.1 mmol, 2.0 eq.) Natriumborhydrid versetzt. Die Reaktionslösung rührte 2 h bei Raumtemperatur. Anschließend wurden 10 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben und dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Vakuum aufkonzentriert. Es konnten 0.97 mg (2.4 mmol, **96 %**) sekundäres Diamin 66-2 als gelbliches Öl erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.04$ (n-Hex/EE [1:3], UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

$R_f = 0.54$ (DCM/MeOH [9:1], UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.09 (m, 2H, H-2a,2'a), 1.18 (t, $^3J = 10.1$ Hz, 2H, H-1a,1'a'), 1.66 (m, 2H, H-1b,1'b), 2.14 (d, $^3J = 12.9$ Hz, 2H, H-2b,2'b), 2.37 (m, 2H, H-3,3'), 3.98 (d, $^3J = 14.6$ Hz, 2H, H-4a,4'a), 4.18 (d, $^3J = 14.6$ Hz, 2H, H-4b,4'b), 7.42 (m, 2H, H-9,9'), 7.51 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, H-6,6'), 7.58 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, H-10,10'), 7.70 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, H-8,8'), 7.95 (d, $^3J = 8.5$ Hz, H-11,11'), 8.00 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, H-7,7').

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 25.0 (C1,1'), 31.7 (C2,2'), 53.1 (C4,4'), 61.7 (C3,3'), 120.6 (C6,6'), 125.7 (C9,9'), 127.2 (C13,13'), 127.3 (C8,8'), 128.8 (C11,11'), 129.9 (C10,10') 136.1 (C7,7'), 147.8 (C12,12'), 161.0 (C5,5').

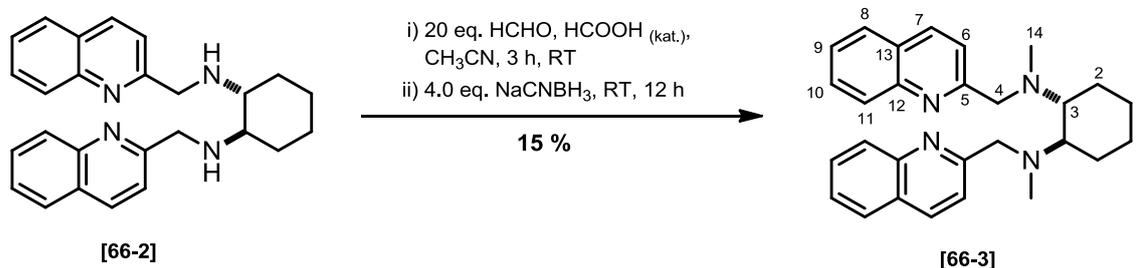
ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 396.2314$ ($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4$)

$m_{\text{ber.}} = 397.2392$ ($\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 397.2384$ (100 %, $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_4$)

$m_{\text{gef.}} = 142.0649$ (22 %, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$)

Synthese von *rac*-*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(quinolin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin [66-3]



Es wurden 0.69 g (1.8 mmol, 1.0 eq.) sekundäres Diamin 66-2 in 15 mL Acetonitril gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit 2.4 mL (35 mmol, 20 eq.) 37 %ige wässrige Formaldehyd-Lösung und vier Tropfen Ameisensäure versetzt. Anschließend rührte die Lösung 3 h bei Raumtemperatur. Zu der dunkelvioletten Lösung wurden 0.44 g (6.9 mmol, 4.0 eq.) Natriumcyanoborhydrid zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Die entfärbte Lösung wurde mit 50 mL 2 N Natronlauge versetzt und dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das rötliche Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (DCM/PE/NEt₃ [75:20:5]). Es konnten 110 mg (260 μmol, 15 %) Ligand 66-3 als gelbliche Flüssigkeit erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.2$ (DCM/PE/NEt₃ [75:20:5], UV-aktiv, Ninhydrin = violett)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

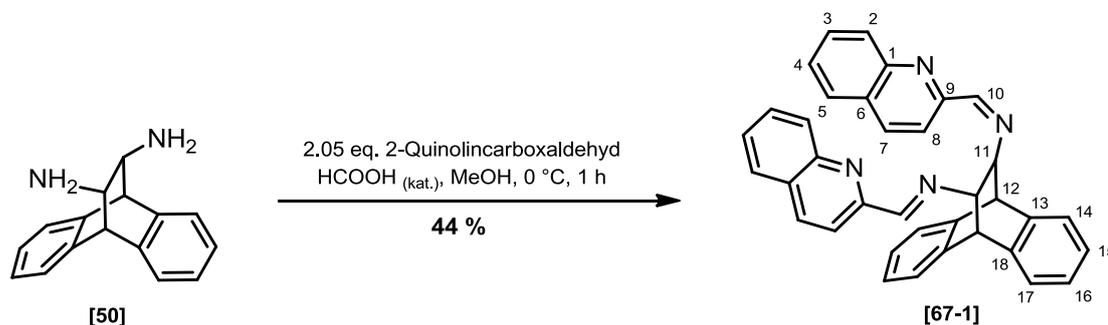
δ [ppm] = 1.11 (m, 2H, H_{2a,2'a}), 1.26 (m, 2H, H-1a,1'a), 1.73 (m, 2H, H-2b,2'b), 2.02 (m, 2H, H-1b,1'b), 2.27 (s, 6H, H-14,14'), 2.68 (m, 2H, H-3,3'), 3.86 (d, ³J = 14.3 Hz, 2H, H-4a,4'a), 4.05 (d, ³J = 14.3 Hz, H-4b,4'b), 7.43 (m, 2H, H-9,9'), 7.61 (m, 2H, H-10,10'), 7.71 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, H-8,8'), 7.72 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, H-6,6'), 7.92 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, H-7,7'), 7.98 (d, ³J = 8.4 Hz, 2H, H-11,11').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 25.2 (C_{1,1'}), 25.8 (C_{2,2'}), 36.9 (C_{14,14'}), 60.7 (C_{4,4'}), 121.4 (C_{6,6'}), 127.5 (C_{9,9'}), 128.6 (C_{13,13'}), 128.9 (C_{11,11'}), 129.1 (C_{10,10'}), 136.1 (C_{7,7'}), 141.4 (C_{8,8'}), 147.5 (C_{12,12'}), 162.2 (C_{5,5'}).

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 324.26$ (C₂₈H₃₂N₄), $m_{\text{gef.}} = 325.2699$ (100 %, C₂₈H₃₃N₄, [M+H]⁺)
 $m_{\text{gef.}} = 142.0652$ (10 %, C₁₀H₉N)

Synthese von *rac-trans*-Bis(quinolin-2-ylmethyl)-11,12-diimino-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen [67-1]



Es wurden 1.5 g (6.4 mmol, 1.0 eq.) 9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracene-11,12-diamin 50 in 30 mL Methanol gelöst und mit drei Tropfen Ameisensäure versetzt. Anschließend wurden 2.05 g (12.7 mmol, 2.0 eq.) 2-Quinolincarboxaldehyd in 12 mL Methanol/Dichlormethan [2:1] gelöst und zu der Reaktionslösung bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung rührte 1 h und der ausgefallene Feststoff wurde anschließend filtriert. Das farblose Rohprodukt wurde mit 0 °C kaltem Methanol gewaschen. Es konnten 1.42 g (2.77 mmol, **44 %**) Diimin 67-1 als farbloser Feststoff erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.84$ (DCM/MeOH (6NNH₃) [98:2], Ninhydrin = violett)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 3.88 (s, 2H, H-11,11'), 4.42 (s, 2H, H-12,12'), 7.75 (m, 2H, H-4,4'), 7.71 (ddd, ³J = 8.40 Hz, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2H, H-3,3'), 7.82 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, H-5,5'), 8.04 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, H-7,7'), 8.08 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, H-2,2'), 8.12 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H, H-8,8'), 8.56 (s, 2H, H-10,10').

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

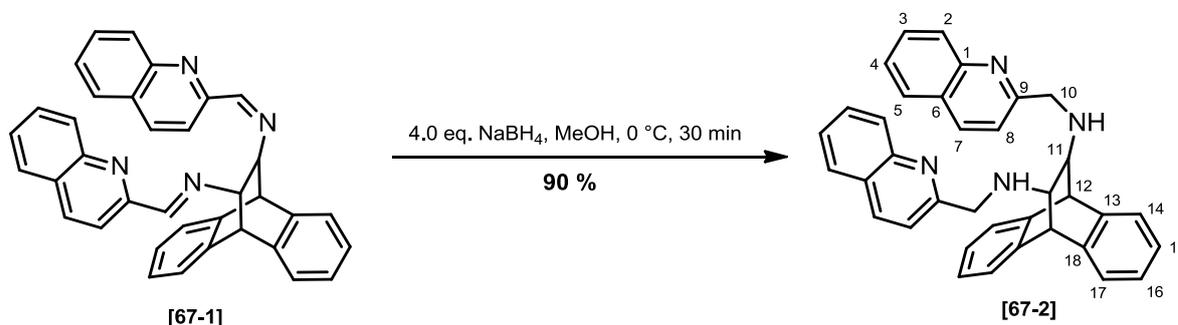
δ [ppm] = 52.0 (C12,12'), 76.7 (C11,11'), 118.5 (C2,2'), 126.3 (C_{Ph.}), 126.2 (C_{Ph.}), 125.9 (C_{Ph.}), 123.9 (C_{Ph.}), 127.4 (C4,4'), 127.7 (C5,5'), 128.8 (C6,6'), 129.5 (C7,7'), 129.7 (C3,3'), 136.2 (C8,8'), 139.9 (C18,18'), 141.6 (C13,13'), 147.7 (C1,1'), 155.0 (C9,9'), 162.4 (C10,10').

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 514.22$ (C₃₆H₂₆N₄)

$m_{\text{gef.}} = 220.1120$ (100 %, C₁₀H₁₀N₂)

$m_{\text{gef.}} = 158.0599$ (50 %, C₁₆H₁₄N)

Synthese von *rac-trans*-Bis(quinolin-2-ylmethyl)-11,12-diamino-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen [67-2]



Es wurden 0.67 g (1.3 mmol, 1.0 eq.) Diimin 67-1 in 15 mL Methanol suspendiert und bei 0 °C mit 0.20 g (5.2 mmol, 4.0 eq.) Natriumborhydrid versetzt. Die Reaktionslösung rührte 30 min und wurde anschließend mit 10 mL 2 N Natronlauge versetzt. Es wurde dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 0.61 g (1.2 mmol, 90 %) sekundäres Diamin 67-2 als farbloser Schaum erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.66$ (DCM/MeOH (6 N NH₃) [98:2], UV-aktiv, Ninhydrin = violett, Spot)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 20 °C):

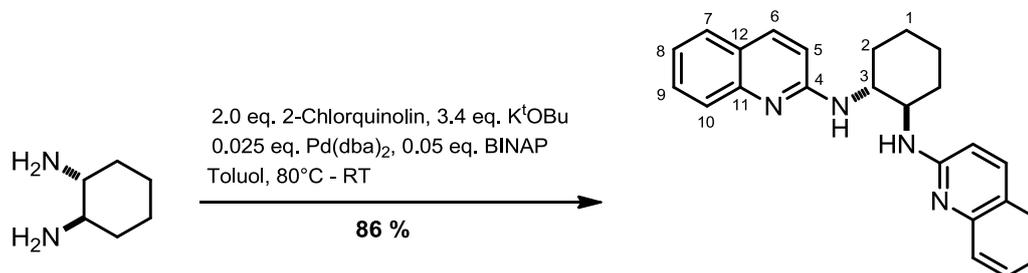
δ [ppm] = 2.24 (br.s, 2H, NH), 2.85 (s, 2H, H-11,11'), 4.24 (d, 2H, ²J = 14.6 Hz, 2H, H-10a,10'a), 4.33 (d, ²J = 14.6 Hz, 2H, H-10b,10'b), 4.51 (s, 2H, H-12,12'), 7.50 (m, 2H, H-4,4'), 7.56 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, H-8,8'), 7.68 (m, 2H, H-3,3'), 7.79 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz, H-4,4'), 8.04 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, H-2,2'), 8.09 (d, ³J = 8.5 Hz, 2H, H-7,7'),

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 48.7 (C12,12'), 53.4 (C10,10'), 66.0 (11,11'), 120.7 (C8,8'), 124.3 (C_{Ph}), 126.0 (C_{Ph}), 126.1 (C_{Ph}), 126.1 (C_{Ph}), 126.3 (C4,4'), 127.3 (C-6,6'), 127.5 (C5,5'), 129.0 (C2,2'), 129.4 (C3,3'), 136.4 (C7,7'), 140.0 (C12,12'), 141.8 (C1,1'), 160.4 (C9,9').

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 518.25$ (C₃₆H₃₀N₄)

$m_{\text{gef.}} = 519.2549$ (100%, [M+H]⁺, C₃₆H₃₁N₄)

Synthese von (1*R*,2*R*)-*N,N'*-Di(quinolin-2-yl)cyclohexan-1,2-diamin¹ [98]

Es wurde unter Argon 143 mg (250 μ mol, 0.025 eq.) Bis(dibenzyliden-aceton)-palladium, 312 mg (500 μ mol, 0.05 eq.) BINAP und 4.0 g (36 mmol, 3.4 eq.) Kalium-*tert*-butanolat in einem 100 mL Schlenckkolben vorgelegt. Anschließend wurden 1.20 g (10.6 mmol, 1.0 eq.) 1*R*,2*R*-Diaminocyclohexan in 50 mL trockenem Toluol gelöst und mittels Spritze zugegeben. Eine zweite Lösung aus 3.46 g (21.1 mmol, 2.0 eq.) 2-Chlorquinolin in 10 mL Toluol wurde zu der Reaktionslösung zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bei 80 °C gerührt und mittels Dünnschicht-chromatographie verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck vollständig entfernt. Das Rohprodukt wurde säulen-chromatographisch gereinigt (*n*-Hex/Et₂O [20:1]). Es wurden 3.9 g (0.22 mmol, 86 %) farbloser Feststoff erhalten.

physikalische Eigenschaft: T_M = 157°C

Dünnschichtchromatographie:

R_t = 0.13 (*n*-Hex/EE [5:1], UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

R_t = 0.5 (DCM/MeOH [9:1], UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.25 (s, 2H, NH), 1.54 (t, ³J = 9.6 Hz, 2H, H-1a,1'a), 1.72 (dd, ³J_{ax} = 12.3 Hz, ³J = 21.0 Hz, 2H, H-1b,1'b), 1.83 (d, ³J_{ax} = 7.5 Hz, 2H, H-2a,2'a), 2.25 (d, ³J = 13.0 Hz, 2H, H-2b,2'b), 4.44 (m, 2H, H-3,3'), 6.65 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, H-5,5'), 7.21 (t, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, 2H, H-8,8'), 7.46 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-7,7'), 7.53 (m, 2H, H-9,9'), 7.58 (d, ³J = 9.1 Hz, 2H, H-6,6'), 8.03 (d, ³J = 8.3 Hz, 2H, H-10,10').

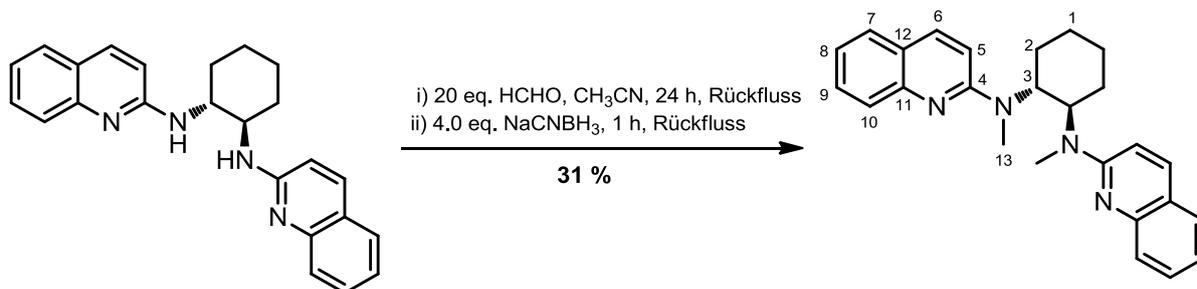
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 24.4 (C1,1'), 32.2 (C2,2'), 56.3 (C-3,3'), 113.7 (C5,5'), 122.4 (C11,11'), 22.8 (C8,8') 123.4 (C7,7'), 127.7 (C9,9'), 130.9 (C8,8'), 138.9 (C6,6'), 142.8 (C10,10'), 155.1 (C4,4').

¹ B. M. Nugent, R. A. Yoder, J. N. Johnston, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 3418-3419.

GC-MS (Methode D): R_t [min] = 13.95

m/z = 127.9 (71 %), 144.0 (43 %), 169.0 (81 %), 194.9 (100 %), 224.0 (83 %), 368.0 (1 %, $[M]^+$).

Synthese von *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-di(quinolin-2-yl)cyclohexan-*1R,2R*-diamin [99]



Es wurden 0.50 g (1.4 mmol, 1.0 eq.) sekundäres Diamin in 25 mL Acetonitril mit drei Tropfen Ameisensäure gelöst und mit 1.85 mL (27.2 mmol, 20 eq.) 37%ige Formaldehyd-Lösung versetzt. Die Reaktionslösung rührte 24 h unter Rückfluss und wurde anschließend mit 0.34 g (5.4 mmol, 4.0 eq.) Natriumcyanoborhydrid versetzt und ebenfalls 1 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden 15 mL 2 N Natriumhydroxid-Lösung zugegeben und dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM/MeOH [98:2]) gereinigt. Es konnten 168 mg (460 μ mol, 36 %) farbloser Schaum erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

R_f = 0.54 (DCM/MeOH [95:5], UV-aktiv, Bromkresolgrün = blau, Spot)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 20 °C):

δ [ppm] = 1.50 – 1.85 (m, 4H, H-1,1'), 1.91-1.98 (m, 4H, H-2,2'), 2.85 (s, 6H, H-13,13'), 5.34 (m, 2H, H-3,3'), 6.63 (d, 3J = 9.2 Hz, 2H, H-5,5'), 7.16 (m, 2H, H-8,8'), 7.52 (m, 2H, H-9,9'), 7.54 (d, 3J = 7.7 Hz, 2H, H-7,7'), 7.69 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, H-6,6'), 7.73 (d, 3J = 9.3 Hz, 2H, H-10,10').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 25.8 (C1,1'), 29.9 (C2,2'), 30.6 (C13,13'), 54.8 (C3,3'), 109.3 (C5,5'), 121.3 (C8,8'), 122.7 (C12,12'), 126.4 (C7,7'), 137.2 (C6,6'), 129.3 (C9,9'), 127.3 (C10,10'), 148.2 (C11,11'), 157.2 (C4,4').

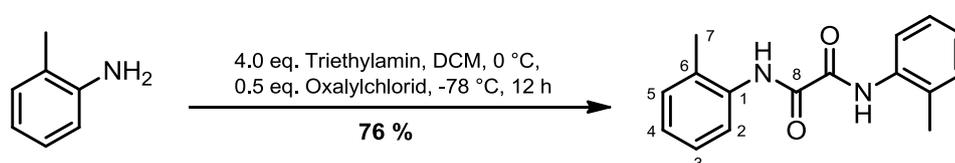
6. Experimentalteil

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 396.2314$ ($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4$)
 $m_{\text{ber.}} = 337.2392$ ($\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_4$)
 $m_{\text{gef.}} = 337.2395$ (100 %, $[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_4$)
 $m_{\text{gef.}} = 239.1547$ (16 %, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}$)

GC-MS (Methode D): R_t [min] = 14.15

$m/z = 128.1$ (25 %), 183.1 (100 %), 209.1 (50 %), 238.2 (55 %), 395.3 (1 %, [M]).

Synthese des *N,N'*-Bis(2-methylphenyl)ethandiamid [104]



Es wurden in einem ausgeheizten 500 mL Schlenckkolben unter Stickstoff 15 mL (138 mmol, 1.0 eq.) 2-Methylanilin in 250 mL *n*-Hexan gelöst, auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 76.5 mL (552.0 mmol, 4.0 eq.) Triethylamin zugegeben und auf -78 °C gekühlt. Zu der Reaktionslösung wurden 5.8 mL (69 mmol, 0.5 eq.) Oxalylchlorid zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min weiter gerührt. Danach wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und jeweils dreimal mit 100 mL Wasser und Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wurde durch Umfällung gereinigt. Es wurde in 50 mL Dichlormethan gelöst und mit 200 mL Diethylether ausgefallen. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit 50 mL Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde am Vakuum auf 1/5 des ursprünglichen Volumens aufkonzentriert und bei 7 °C über Nacht gelagert. Die Nachfällung wurde filtriert und mit 30 mL Diethylether gewaschen. Es konnten 14.1 g (52.6 mmol, 76 %) farbloser Feststoff erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.88$ (DCM/MeOH [98:2]; UV-aktiv, Spot)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 2.36 (s, 6H, H-7), 7.12 (dt, $^4J = 1.13$ Hz, $^3J = 7.46$ Hz, 2H, H-4), 7.21-7.28 (m, 4H, H-2,3), 8.05 (d, $^3J = 8.15$ Hz, 2H, H-5), 9.35 (s, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

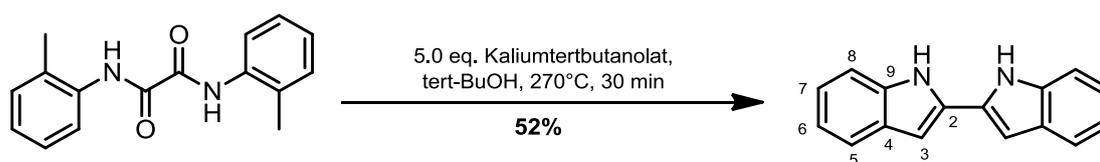
δ [ppm] = 17.5 (C7), 121.3 (C2), 125.9 (C3), 127.0 (C4), 128.5 (C5), 130.7 (C6), 134.4 (C1), 157.7 (C8).

6. Experimentalteil

GC-MS: (Methode A): R_t [min] = 8.20

m/z = 77.1 (57 %), 91.1 (100 %), 106.1 (100 %), 134.1 (100 %), 162 (4 %), 177.1 (1 %), 268.1 [100 %, $[M]^+$].

Synthese von 2,2'-Bisindol [105]



Es wurden in einem ausgeheizten 250 mL 3H-Kolben mit Gasableitung, Destillationsaufsatz und Thermometer 10.0 g (37.2 mmol, 1.0 eq.) *N,N'*-Bis(2-methylphenyl)-ethandiamid unter Stickstoff mit 20.9 g (186.3 mmol, 5.0 eq.) Kalium-*tert*-Butanolat in 100 mL *tert*-Butanol gelöst. Die Suspension wurde auf 225°C erwärmt, bis das *tert*-Butanol vollständig überdestilliert ist. Anschließend wurde 30 min auf 270 °C erwärmt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der braune Feststoff in 100 mL Wasser suspendiert. Der Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit je 20 mL Ethanol gewaschen. Es konnten 4.47 g (19.2 mmol, **52 %**) hellbrauner Feststoff erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie:

R_f = 0.76 (DCM/MeOH [98:2]); UV-aktiv, Vanillin = rotbraun, Schmier-Bande)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 6.92 (s, 2H, H-3), 7.0 (t, 3J = 7.46 Hz, 2H, H-6), 7.10 (t, 3J = 7.45 Hz, 2H, H-7), 7.40 (d, 3J = 8.03 Hz, 2H, H-8), 7.55 (d, 3J = 7.79 Hz, 2H, H-5), 11.54 (br. s, 1H, NH) ppm.

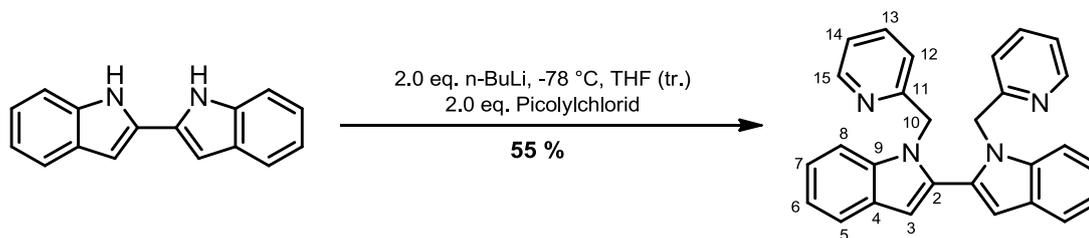
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 98.4 (C3), 111.0 (C8), 119.4 (C5), 120.0 (C7), 121.7 (C6), 128.4 (C4), 131.4 (C2), 136.9 (C9).

GC-MS: (Methode A): R_t [min] = 9.61

m/z = 116.1 (21 %), 142.1 (3 %), 204.1 (22 %), 232.1 (100 %, $[M]$).

Synthese des 1,1'-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-2,2'-bisindol (BPBI-Ligand)[106]



Es wurden in einem ausgeheizten 100 mL Schlenckkolben 0.87 g (3.75 mmol, 1.0 eq.) 2,2'-Bisindol unter Stickstoff in 50 mL THF gelöst und auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde tropfenweise 4.6 mL (7.5 mmol, 2.0 eq.) *n*-Butyllithium tropfenweise zugegeben und 15 min gerührt. Anschließend wurden 0.96 g (7.51 mmol, 2.0 eq.) Picolychlorid tropfenweise zugegeben und 12 Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser versetzt und dreimal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und am Vakuum aufkonzentriert. Es konnten nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: EE/Hex [2:1]) 857 mg (2.00 mmol, **55 %**) roter Feststoff erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_m = 99\text{-}102 \text{ }^\circ\text{C}$

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.84$ (DCM/MeOH [98:2]); UV-aktiv, Vanillin = violett, Spot)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , $20 \text{ }^\circ\text{C}$):

δ [ppm] = 4.42 (s, 4H, H-10), 6.84 (dd, $^5J = 0.74 \text{ Hz}$, $^4J = 1.84 \text{ Hz}$, 2H, H-3), 6.97-7.17 (m, 10H, H-5/6/7/8/12), 7.23 (ddd, $^4J = 1.13 \text{ Hz}$, $^3J = 4.94 \text{ Hz}$, $^3J = 7.49 \text{ Hz}$, 2H, H-14), 7.37 (td, $^5J = 0.85 \text{ Hz}$, $^3J = 8.07 \text{ Hz}$, 2H, H-13), 8.60 (ddd, $^5J = 0.86 \text{ Hz}$, $^4J = 1.77 \text{ Hz}$, $^3J = 4.91 \text{ Hz}$, 2H, H-15).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , $20 \text{ }^\circ\text{C}$):

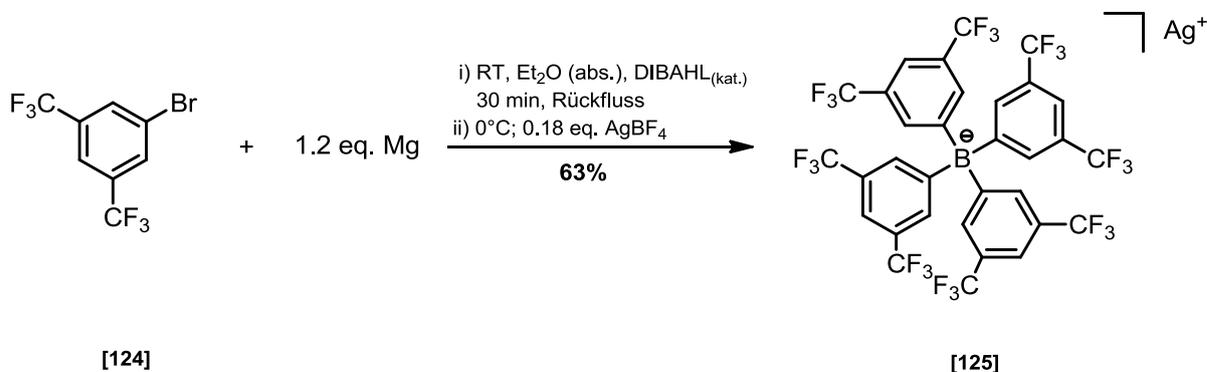
δ [ppm] = 32.5 (C10), 100.0 (C3), 111.0 (C8), 118.5 (C5), 119.1 (C7), 119.5 (C14), 121.6 (C6), 123.6 (C12), 128.4 (C4), 131.0 (C2), 136.7 (C9), 137.5 (C13), 148.6 (C15), 160.8 (C11).

GC-MS: (Methode A): R_t [min] = 13.67

$m/z = 78.1$ (17 %), 205.1 (18 %), 245.1 (100 %), 307.1 (7 %), 323.1 (63 %).

ESI-MS: $m_{\text{ber.}} = 415.18$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4$), $m_{\text{gef.}} = 415.1$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4$, [M])

6.15 Synthesevorschriften zur Darstellung verschiedener Anionen:

Synthese von Silber(I)-tetrakis(3,5-(trifluormethyl)benzen)borat = AgBArF^{118} 

Es wurden in einem ausgeheizten Schlenckkolben (Tropftrichter, Rückflusskühler mit N₂/Vakuumananschluss) 1.28 g (52.7 mmol, 7.0 eq.) Magnesiumspäne in 30 mL trockenem Diethylether vorgelegt. Anschließend wurden 150 µL 3,5-Bis(trifluoromethyl)-1-brombenzol und 2-3 Tropfen DIBAL zur Grignardaktivierung zugegeben. Anschließend wurden 7.3 mL (42 mmol, 5.6 eq.) 3,5-Bis(trifluoromethyl)-1-brombenzol in 50 mL Diethylether über 30 min zu der Reaktionslösung hinzugegeben und 30 min unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt und langsam 1.47 g (7.55 mmol, 1.0 eq.) Silber(I)-tetrafluoroborat langsam und portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h gerührt. Es wurden 18.8 g (177 mmol) Natriumcarbonat in 250 mL eisgekühltem Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde in die kühle Natriumcarbonatlösung gegossen und anschließend über eine Glasfritte filtriert. Die wässrige Phase wurde anschließend viermal mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Es konnten 4.62 g (4.76 mmol, 63 %) hellbrauner Feststoff erhalten werden.

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 863.07$ (BArF-Anion; C₂₆H₁₂BF₂₄)

$m_{\text{gef.}} = 863.0652$ (C₂₆H₁₂BF₂₄)

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 1628 (w), 1612 (w), 1356 (m), 1278 (sh), 1115 (sh), 1100 (sh), 1060 (m), 887 (m), 837 (m), 711 (m), 681 (m), 670 (m).

¹H-NMR (400 MHz, d⁶-Aceton, 20 °C): δ [ppm] = 7.54 (s, 4H), 7.66 (s, 8H).

¹¹⁸ New. J. Chem., 2005, 29, 366-370.

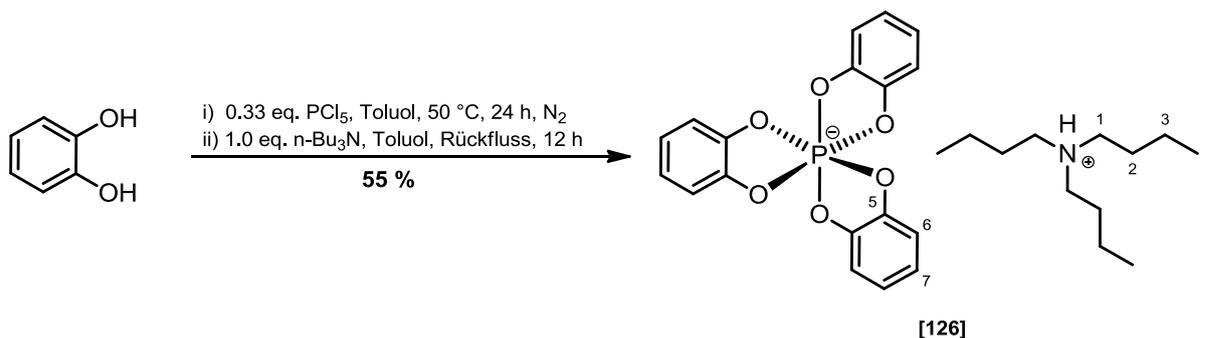
6. Experimentalteil

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d^6 -Aceton, 20 °C):

δ [ppm] = 135.5 (8C), 119.6 -118.3 (m, 4C), 130.5 (q. C), 130.2 (q. C), 129.8 (q. C), 129.6 (q. C).

$^{31}\text{F-NMR}$ (100 MHz, d^6 -Aceton, 20 °C): δ [ppm] = -63.3

Tributylammonium-tris[benzen-1,2-diolato]phosphat [126]^{119,120}



Es wurden 20.0 g (182 mmol) kommerziell erhältlichem Pyrocatechol in 50 mL Toluol suspendiert, 1 h unter Rückfluss gerührt und anschließend abgekühlt. Der Feststoff wurde inert abfiltriert und am Hochvakuum über Nacht getrocknet. Es konnten 18.8 g (171 mmol, **94 %**) farbloses Pyrocatechol erhalten werden.

physikalische Eigenschaft: $T_M = 101\text{-}103\text{ °C}$

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.4$ (DCM/MeOH [95:5], Cer-Färbung, Spot)

$R_f = 0.68$ (n-Hexan/EE [2:1], Cer-Färbung, Spot)

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3444 (sh), 3322 (br. m), 3052 (w), 1619 (m), 1595 (w), 1512 (sh), 1468 (sh), 1361 (sh), 1278 (sh), 1254 (sh), 1238 (sh), 1184 (sh), 1163 (sh), 1093 (sh), 1039 (sh), 936 (w), 848 (m), 769 (m), 739 (sh), 627 (m), 563 (m), 488 (m).

Es wurden in einem trockenen und entgasten 250 mL Dreihalskolben (Tropftrichter, Rückflusskühler mit verschließbarem Hahn, N_2 /Vakuum-Anschluss) 4.36 g (20.94 mmol, 1.0 eq.) PCl_5 unter Stickstoff in 20 mL trockenem Toluol vorgelegt und unter Rückfluss 15 min gerührt. Anschließend wurden 6.92 g (62.8 mmol, 3.0 eq.) frisch umkristallisiertes Pyrocatechol in 20 mL trockenem Toluol unter Stickstoff langsam (~ 2 h) zugetropft und mit 80 mL Toluol nachgewaschen. Es wurde 48 h unter Rückfluss

¹¹⁹ J. Lacour, S. Constant, V. Hebbe, Eur. J. Org. Chem. 2002, 3580-3588.

¹²⁰ M. König, A. Kläebe, A. Munoz, R. Wolf, J. Chem. Soc. Perkin II, 1979, 40-44.

6. Experimentalteil

gerührt und anschließend mit 4.80 mL (20.0 mmol, 0.95 eq.) destillierten Tributylamin [$T_B(1.2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}) = 74 \text{ °C}$] und 40 mL versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1h unter Rückfluss gerührt und abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 6.24 g (11.5 mmol, **55 %**) farbloser Feststoff erhalten werden.

physikalische Eigenschaft: $T_M = 149\text{-}150 \text{ °C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $d^4\text{-MeOH}$, 20 °C):

δ [ppm] = 0.92 (t, $^3J = 7.23 \text{ Hz}$, 9H,H-4), 1.33 (m, 6H, H-3), 1.59 (m, 6H,H-2), 3.03 (m, 6H, H-1), 6.67 (m, arom. 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $d^4\text{-MeOH}$, 20 °C):

δ [ppm] = 14.0 (C-4), 21.0 (C-3), 27.2 (C-2), 54.3 (C-1); 110.6, 110.7, 116.5, 120.5, 121.0 (C-7,6); 146.4, 146.6, 146.7 (C-5).

$^{31}\text{P-NMR}$ ($d^4\text{-MeOH}$, 20 °C): δ [ppm] = -85.57

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3449 (w), 3315 (w), 3098 (w), 3052 (w), 2961 (w), 2932 (w), 2873 (w), 1525 (sh), 1488 (m), 1357 (m), 1280 (m), 1244 (sh), 1206 (m), 1097 (m), 1038 (w), 1012 (w), 919 (w), 903 (w), 875 (m), 823 (sh), 725 (sh), 640 (m), 541 (m), 487 (m), 456 (m).

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 651.30$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{NO}_8\text{P}$)

$m_{\text{ber.}} = 355.04$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{P}^-$)

$m_{\text{gef.}} = 355.0376$ (100 %, [$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{P}^-$])

$m_{\text{gef.}} = 733.0641$ (10 %, [$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_{16}\text{P}_2\text{Na}^-$])

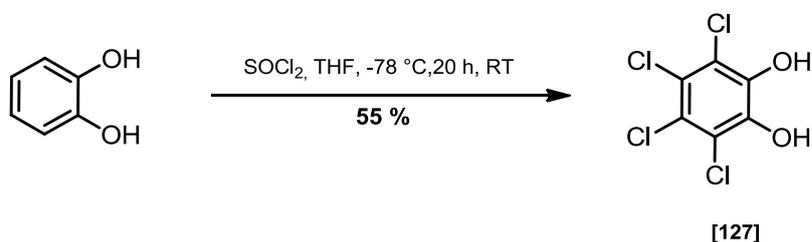
Elementaranalyse:

berechnet: C: 66.53 %, H: 7.44 %, N: 2.59 % O: 17.72 %, P: 5.72 %.

ermittelt: C: 66.38 %, H: 7.23 %, N: 2.17 %, O: 19.99 %

Synthese des *Tris*[3,4,5,6-tetrachlorobenzen-1,2-diolato]phosphat(V) [128]

Tetrachlorpyrocatechol [127]



In einem 100 mL Schlenckkolben wurden 15 g (0.14 mol) gelbliches Pyrocatechol Rohprodukt vorlegt, in trockenem Toluol suspendiert und 1 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert über einen Büchnertrichter und zweimal mit trockenem Toluol gewaschen. Das umkristallisierte Produkt wurde 24 h am Hochvakuum getrocknet. Es wurden in einem ausgeheizten 250 mL Schlenck-kolben mit Hahn 10 g (91 mmol, 1.0 eq.) umkristallisiertes Pyrocatechol in 100 mL trockenen Diethylether unter Stickstoffgegenstrom gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde mittels Spritzenpumpe tropfenweise 37 mL (0.46 mmol) frisch destilliertes Sulfurylchlorid über einen Zeitraum von 90 min zugegeben. Die Reaktionslösung rührte 60 min bei -78 °C, anschließend auf Raumtemperatur gebracht und 12 h weitergerührt (RT). Die flüchtigen Anteile wurden unter Vakuum entfernt. Es konnten 16.1 g (64.4 mmol, **71 %**) gelbes Rohprodukt erhalten werden. Anschließend wurde das Rohprodukt in Toluol (3 g auf 30 mL) umkristallisiert. Es konnten 13.5 g (50.5 mmol, **55%**) farbloses Tetrachlorcatechol erhalten werden.

physikalische Eigenschaften: $T_M = 182 \text{ °C}$

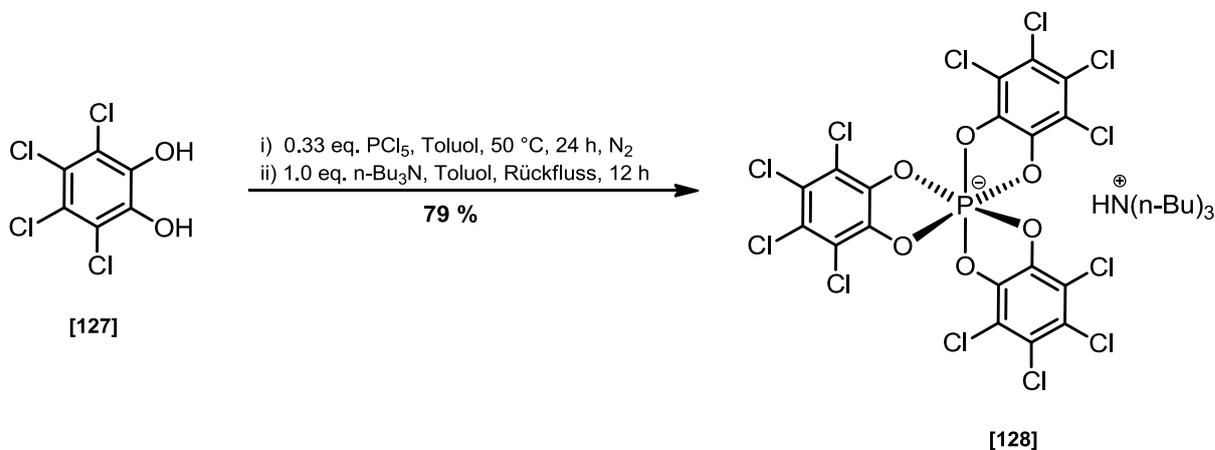
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 119.2 (2C), 122.1 (2C), 142.7 (2C).

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3416 (w), 1571 (sh), 1454 (sh), 1399 (m), 1279 (sh), 1178 (m), 985 (w), 949 (w), 855 (w), 810 (sh), 747 (sh), 486 (w).

ESI-MS $m_{\text{ber.}}$ = 245.88 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$),
 $m_{\text{gef.}}$ = 246.87 ($\text{M}+\text{H}^+$)

FAB-MS $m_{\text{ber.}}$ = 245.88 ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$),
 $m_{\text{gef.}}$ = 245.9 (82 %), 247.9 (100 %), 249.9 (50 %)

Tributylammonium-*tris*[3,4,5,6-tetrachlorobenzen-1,2-diolato]phosphat^{121,122}

Ein 250 mL Schlenckkolben mit Hahn, Tropftrichter mit Gasausgleich, Rückfluss-kühler inkl. Blasenähler wurde ausgeheizt und mit Stickstoff gespült. Es wurden 11.3 g (45.4 mmol, 3.0 eq.) wasserfreies 3,4,5,6-Tetrachloro-1,2-diol im Tropf-trichter vorgelegt. Anschließend wurden 3.19 g (15.3 mmol, 1.0 eq.) Phosphorpentachlorid in den Reaktionskolben gegeben. Das gesamte Reaktions-system wurde evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde im Stickstoffgegenstrom 50 mL trockenes Toluol zugegeben und die gelbliche Lösung bei 50 °C für 30 min gerührt. Es wurden weitere 50 mL trockenes Toluol im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Die Suspension im Tropftrichter wurde langsam zugetropft. Anschließend wurde die schwach rötliche Lösung für 12 h bei 50°C gerührt. Es wurden 3.60 mL (15.2 mmol, 0.95 eq.) frisch destilliertes Tributylamin zugegeben und 1h bei RT gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde filtriert und am Hochvakuum getrocknet. Es konnten 11.5 g (12.1 mmol, 79 %) farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, d⁶-Aceton, 20 °C):

δ [ppm] = 0.97 (t, ³J = 7.38 Hz, 3H), 1.46 (m, 2H), 1.86 (m, 2H), 3.43 (m, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, d⁶-Aceton, 20 °C):

δ [ppm] = 13.8, 20.5, 26.6, 54.2, 114.5, 123.1, 143.0.

³¹P-NMR (d⁶-Aceton, 20 °C): δ [ppm] = -80.63

ESI-MS-HR: $m_{\text{ber.}} = 762.57$ (C₁₈Cl₁₂NO₆P⁻)

$m_{\text{gef.}} = 768.5617$

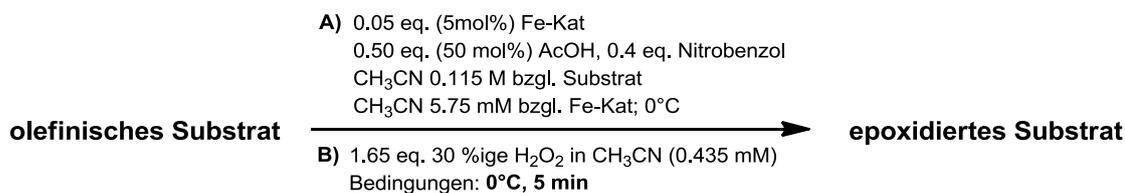
$m_{\text{ber.}} = 186.22$ (C₁₂H₂₈N⁺)

$m_{\text{gef.}} = 186.2219$

¹²¹ C. Goujon-Ginglinger, D. Monchaud, J. Lacour, J. Org. Chem., **2004**, *69*, 8521- 8524.

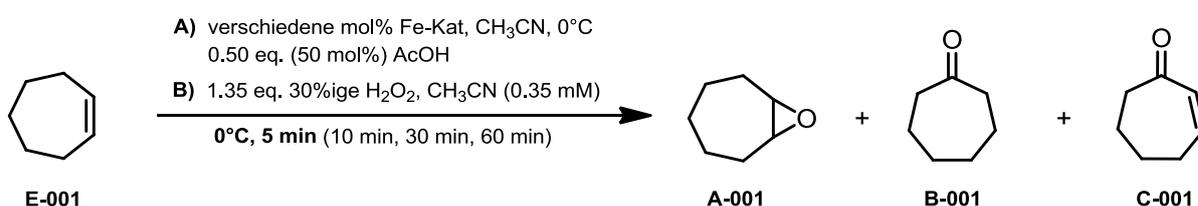
¹²² Journal of the Electrochemical Society, **2003**, *150*, 994-999.

6.15 Epoxidierung verschiedener Alkene

**Allgemeines Epoxidierungsprotokoll (AEP):**

Es wurden 1.0 mmol Alken in 8.70 mL (0.115 M) Acetonitril vorgelegt, mit 42 μ L (0.40 mmol, 40 mol%, 49 mg) Nitrobenzol als internen Standard und mit 32 μ L (0.50 mmol, 50 mol%, 30 mg) Essigsäure versetzt. Diese Reaktionslösung A wurde mit 5 mol% Eisenkatalysator (0.05 mmol, 6.5 mM) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde eine auf 0 °C vorgekühlte Lösung B bestehend 170 μ L (1.65 eq. 30 %iges Wasserstoffperoxid und 3.80 mL Acetonitril (0.435 mM) mittels Spritzenpumpe über 45 Sekunden ($5.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) zu Lösung A bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung rührte anschließend 4.25 min bei konstanter Temperatur. Anschließend wurden 0.5 mL der Reaktionslösung [A+B] in 0.5 mL Diethylether gegeben feinfiltriert und mittels GC-MS analysiert (5 min, 30 min, evtl. 60 min).

Die Reaktionstests wurden bei positiver Umsetzung von Cyclohepten mit 5.0 mol% Eisenkatalysator unter Verringerung der Katalysatormenge (1.5 mol%, 1.0 mol%, 0.5 mol%) bei gleichbleibenden Bedingungen wiederholt. Die optimale Katalysatormenge wurde anschließend zu Umsetzung verschiedener Alkene angewendet.

Katalytische Epoxidierung von Cyclohepten zum Cyclopentenoxid [A-001]

[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	E-001 [%]	A-001 [%]	B-001 [%]	C-001 [%]
[Fe(BPMEN)](SbF ₆) ₂	44.0 (5.0 mol%) ^{5min}	0.0	95.4	4.6	0.0
	8.8 (1.0 mol%) ^{5min}	0.0	96.3	3.7	0.0
	4.4 (0.5 mol%) ^{5min}	0.0	96.6	3.4	0.0
[Fe(BPMEN)](PF ₆) ₂	34.9 (5.0 mol%) ^{5min}	19.3	77.3	3.4	0.0
	aus AgPF ₆	34.9 (5.0 mol%) ^{2h}	0.0	95.5	4.5
	7.0 (1.0 mol%) ^{5min}	25.5	72.7	1.9	0.0
[Fe(BPMEN)Cl]-O-(PF ₆) ₂	51.5 (5.0 mol%) ^{5min}	100.0	0.0	0.0	0.0
aus KPF ₆					

6. Experimentarteil

[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	E-001 [%]	A-001 [%]	B-001 [%]	C-001 [%]
[Fe(BPMEN)Cl]-O-]₂(BPh₄)₂ aus NaBPh₄	68.9 (5.0 mol%) ^{5min}	100.0	0.0	0.0	0.0
[Fe(BPMMEN)](SbF₆)₂	45.4 (5.0 mol%) ^{5min}	0.0	96.3	3.7	0.0
	13.6 (1.5 mol%) ^{5min}	1.9	93.7	4.4	0.0
	13.6 (1.5 mol%) ^{30min}	0.0	95.8	4.2	0.0
	9.1 (1.0 mol%) ^{5min}	16.9	79.9	3.2	0.0
	9.1 (1.0 mol%) ^{30min}	5.2	90.1	4.7	0.0
	9.1 (1.0 mol%) ^{60min}	keine weitere Umsetzung des Alkens			
	4.6 (0.5 mol%) ^{5min}	52.4	45.6	2.0	0.0
	4.6 (0.5 mol%) ^{30min}	49.4	49.5	1.1	0.0
	4.6 (0.5 mol%) ^{60min}	46.5	51.2	2.3	0.0
	4.6 (0.5 mol%) ^{2h}	keine weitere Umsetzung des Alkens			
[Fe(BPMMEN)](TBP)₂	57.4 (5.0 mol%) ^{5min}	100.0	0.0	0.0	0.0
[Fe(BPMMEN)](TTCBP)₂	98.7 (5.0 mol%) ^{5min}	100.0	0.0	0.0	0.0
[Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂	51.6 (5.0 mol%) ^{5min}	0.0	95.3	4.7	0.0
[Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂	51.6 (5.0 mol%) ^{30min}	0.0	93.5	6.5	0.0
[Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂	36.1 (3.5 mol%) ^{5min}	0.0	95.8	4.2	0.0
[Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂	25.8 (2.5 mol%) ^{5min}	10.0	87.1	2.9	0.0
[Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂	25.8 (2.5 mol%) ^{30min}	8.3	88.2	3.5	0.0
[Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂	15.5 (1.5 mol%) ^{5min}	17.3	79.4	3.2	0.0
[Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂	15.5 (1.5 mol%) ^{30min}	8.4	87.9	3.7	0.0
[Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂	10.3 (1.0 mol%) ^{5min}	31.9	64.5	3.7	0.0
[Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂	10.3 (1.0 mol%) ^{30min}	18.9	76.3	4.8	0.0
[Fe(BPPhMEN)](SbF₆)₂	10.3 (1.0 mol%) ^{60min}	13.7	81.9	4.4	0.0
[Fe(BPPhMEN)](BARF)₂	114.3 (5 mol%) ^{5min}	100.0	0.0	0.0	0.0
[Fe(BPPhMEN)](BARF)₂	114.3 (5 mol%) ^{5min}	kein weiterer Umsatz des Alkens			
[Fe(BPMMPN)](SbF₆)₂	46.1 (5.0 mol%) ^{5min}	96.4	3.1	0.0	0.6
[Fe(BPMMPN)](SbF₆)₂	46.1 (5.0 mol%) ^{60min}	90.6	7.9	0.2	1.3
[Fe(BPMMPN)](SbF₆)₂	9.2 (1.0 mol%) ^{5min}	98.0	2.0	0.2	1.3
[Fe(BPMMPN)](SbF₆)₂	9.2 (1.0 mol%) ^{60min}	kein weiterer Umsatz des Alkens			
[Fe(BPPhMPN)](SbF₆)₂	52.3 (5.0 mol%) ^{5min}	100.0	0.0	0.0	0.0
[Fe(BPPhMPN)](SbF₆)₂	52.3 (5.0 mol%) ^{5min}	kein weiterer Umsatz des Alkens			
[Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂	52.8 (5.0 mol%) ^{5min}	0.0	94.5	4.5	0.0
[Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂	52.8 (5.0 mol%) ^{30min}	0.0	93.4	6.6	0.0
[Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂	26.4 (2.5 mol%) ^{5min}	0.0	95.4	4.6	0.0
[Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂	26.4 (2.5 mol%) ^{30min}	0.0	95.2	4.8	0.0
[Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂	15.8 (1.5 mol%) ^{5min}	15.6	81.3	3.1	0.0
[Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂	15.8 (1.5 mol%) ^{5min}	kein weiterer Umsatz des Alkens			
[Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂	10.6 (1.0 mol%) ^{5min}	37.8	59.6	2.6	0.0
[Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂	10.6 (1.0 mol%) ^{10min}	29.9	66.8	3.3	0.0
[Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂	10.6 (1.0 mol%) ^{30min}	kein weiterer Umsatz des Alkens			
[Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂	5.3 (0.5 mol%) ^{5min}	87.8	12.0	0.2	0.0
[Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂	5.3 (0.5 mol%) ^{30min}	85.4	14.1	0.5	0.0

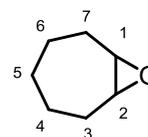
6. Experimentaltteil

[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	E-001 [%]	A-001 [%]	B-001 [%]	C-001 [%]
[Fe(BMPMEAN)](SbF ₆) ₂	81.3 (7.5 mol%) ^{5min}	100	0.0	0.0	0.0
[Fe(BMPMEAN)](SbF ₆) ₂	81.3 (7.5 mol%) ^{60min}	kein weiterer Umsatz des Alkens			
[Fe(BMPMEAN)](SbF ₆) ₂	54.2 (5.0 mol%) ^{5min}	100	0.0	0.0	0.0
[Fe(BMPMEAN)](SbF ₆) ₂	54.2 (5.0 mol%) ^{60min}	kein weiterer Umsatz des Alkens			
[Fe(BPNCN)](SbF ₆) ₂	46.7 (5.0 mol%) ^{5min}	0.0	95.5	4.5	0.0
[Fe(BPNCN)](SbF ₆) ₂	23.4 (2.5 mol%) ^{5min}	0.0	96.5	3.5	0.0
[Fe(BPNCN)](SbF ₆) ₂	14.0 (1.5 mol%) ^{5min}	0.0	96.2	3.8	0.0
[Fe(BPNCN)](SbF ₆) ₂	9.4 (1.0 mol%) ^{5min}	0.0	95.9	4.1	0.0
[Fe(BPNCN)](SbF ₆) ₂	7.0 (0.5 mol%) ^{5min}	13.1	83.2	3.7	0.0
[Fe(BPNCN)](SbF ₆) ₂	7.0 (0.5 mol%) ^{30min}	0.0	96.0	4.0	0.0
[Fe(BPNCN)](BArF) ₂	109.4 (5.0 mol%) ^{5min}	100%	0.0	0.0	0.0
[Fe(BPNCN)](BArF) ₂	109.4 (5.0 mol%) ^{30min}	kein weiterer Umsatz des Alkens			
[Fe(BPMCI)](SbF ₆) ₂	45.1 (5.0 mol%) ^{5min}	100.0	0.0	0.0	0.0
[Fe(BPMCI)](SbF ₆) ₂	45.1 (5.0 mol%) ^{30min}	kein weiterer Umsatz des Alkens			
[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	23.0 (2.5 mol%) ^{5min}	0.0	96.2	3.8	0.0
[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	23.0 (2.5 mol%) ^{30min}	0.0	95.8	4.2	0.0
[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	9.2 (1.0 mol%) ^{5min}	0.0	96.7	3.3	0.0
[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	4.6 (0.5 mol%) ^{5min}	36.0	62.0	2.0	0.0

GC-MS (Methode B):

Cyclohepten: R_t[min] = 2.81,

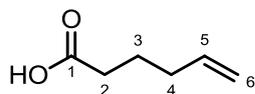
Cycloheptenoxid: R_t[min] = 3.83



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.12 (m, 1H, H-5a), 1.36 (m, 2H, H-4a,6a), 1.44 (m, 2H, H-3a,6a), 1.53 (m, 1H, H-5b), 1.80 (m, 2H, H-4b,6b), 1.89 (m, 2H, H-3b,7b), 3.01 (m, 2H, H-1,2).

Katalytische Epoxidierung von 5-Hexensäure

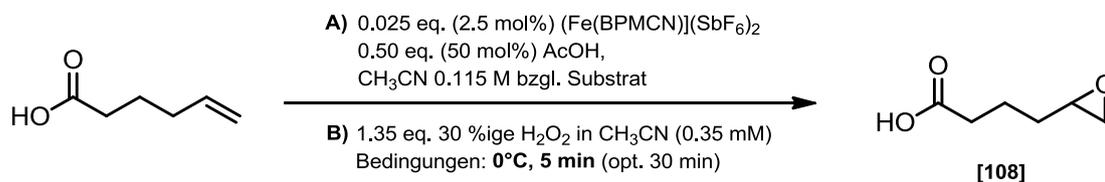
DC: $R_f = 0.45$ (PE/EE [5:1] + 2 % AcOH) $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.77 (p, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, H-3), 2.14 (m, 2H, H-4), 2.40 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, H-2), 5.04 (tt, $^3J_Z = 2.44$ Hz, 1H, H-6a), 5.01 und 5.09 (d, $^3J_E = 30.2$ Hz, 1H, H-6b), 5.80 (m, 1H, H-5).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 23.7 (C3), 32.9 (C4), 33.2 (C2), 115.6 (C6), 137.5 (C5), 179.9 (C1).

Eisenkatalysierte Synthese von 5,6-Epoxyhexansäure 108



Methode A – mit Essigsäure:

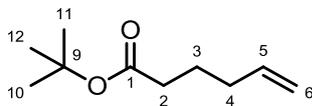
In einem 15 mL Reaktionsröhrchen wurden 23.4 mg (0.025 mmol, 2.5 mol%) $[\text{Fe}(\text{BPMCN})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ in 8.7 mL CH_3CN gelöst und mit 119 μL 5-Hexensäure versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit einer Lösung **B** aus 170 μL (1.2 mmol, 1.2 eq.) 30 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung in 3.8 mL CH_3CN (0.35 mM) in 45 Sekunden zugetropft (5.1 mL · min). Anschließend wurde die Lösung für weiter 4.25 min bei 0°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung am Vakuum aufkonzentriert und der Rückstand in 5 mL Diethylether gelöst. Die etherische Lösung wurde feinfiltrierte und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulechromatographisch gereinigt (PE/EE [5:1] + 2% AcOH).

[Fe-Kat.] X_2	m [mg]	Alken [%]	Epoxid 108 [%]	^a GC-, ^b isolierte Ausbeute
$[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$	23.4 (2.5 mol%) ^{5min}	0.0	100.0 ^a (90) ^b	
$[\text{Fe}(\text{BPMCPN})](\text{SbF}_6)_2$	13.9 (1.5 mol%) ^{5min}	0.0	100.0 ^a (92) ^b	

Methode B – ohne Essigsäure:

Die Epoxidierung erfolgte analog der Methode A ohne Zusatz von Essigsäure.

[Fe-Kat.] X_2	m [mg]	Alken [%]	Epoxid 108 [%]
$[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$	23.4 (2.5 mol%) ^{30min}	0.0	100.0 ^a

Katalytische Epoxidierung von *tert*-Butyl-5-hexensäure

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.45 (s, 12H, H-10,11,12), 1.68 (m, 2H, H-3), 2.07 (dd, $^3J = 7.2$ Hz, 14.3 Hz, 2H, H-4), 2.24 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, H-2), 5.02 (m, 1H, H-5), 5.80 (ddt, $^3J = 6.7$ Hz, $^3J = 10.2$ Hz, $^3J = 17.0$ Hz, 2H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 24.3 (C4), 28.1 (C10,11,12), 33.1 (C3), 34.9 (C2), 80.1 (C9), 115.2 (C6), 137.9 (C5), 173.2 (C1).

Eisenkatalysierte Synthese von 5,6-Epoxyhexansäure-*tert*-butylester 109

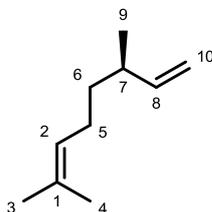
Es wurde nach allgemeinem Epoxidierungsprotokoll unter Verwendung von 2.5 mol% Katalysator $[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$ epoxidiert. Dieses Kontrollexperiment wurde nur mit GC-MS^a verfolgt und massenspektrometrisch bestätigt. Es wurde Epoxid 109 nicht isoliert und weiter charakterisiert.

[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	Alken [%]	Epoxid 109 [%]
$[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$	23.4 (2.5 mol%) ^{5min}	0.0	100.0 ^a

Methode B – ohne Essigsäure:

Die Epoxidierung erfolgte analog der Methode A ohne Zusatz von Essigsäure.

[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	Alken [%]	Epoxid 109 [%]
$[\text{Fe}(\text{BPMCN})](\text{SbF}_6)_2$	23.4 (2.5 mol%) ^{30min}	100.0 ^a	0.0

Epoxidierung von β -(-)-Citronellen

Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.98$ (Toluol/EE [93:7], Cerfärbung = blau, Spot)

$R_f = 0.99$ (EE/PE [1:12], Cerfärbung = blau, Spot)

GC-MS (Methode B): $R_t = 3.60$

$m/z = 55.1$ (95%), 67.1 (100%), 82.1 (90%), 95.1 (85%), 109.1 (14%), 123.2 (28%), 138.2 (15%).

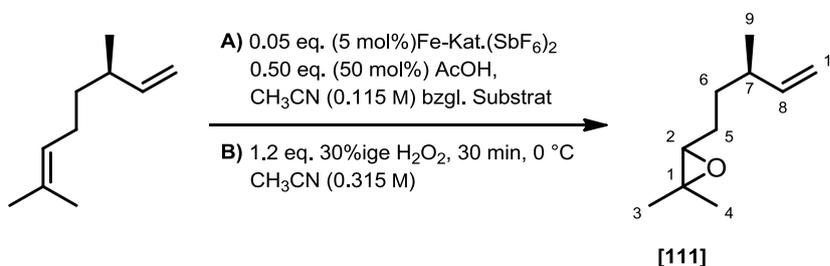
Das in der Katalyse eingesetzte β -(-)-Citronellen wurde vorher säulenchromatographisch gereinigt (EE/PE [1:9]).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.03 (d, $^3J = 6.79$ Hz, 3H, H-9), 1.35 (m, 2H, H-6), 1.64 (s, 3H, H-4), 1.73 (s, 3H, H-3), 2.00 (m, 2H, H-5), 2.16 (m, 1H, H-7), 4.98 (m, 2H, H-10), 5.11-5.20 (m, 1H, H-2), 5.73 (ddd, $^3J = 17.6$ Hz, 10.3 Hz, 7.6 Hz, 1H, H-8),

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 17.8 (C4), 20.3 (C9) 25.8 (C3), 25.9 (C5), 37.0 (C6), 37.6 (C7), 112.6 (C10), 124.9 (C2), 131.3 (C1), 144.9 (C8).



Es wurden in einem 20 mL Reaktionsröhrchen 138 mg (1.00 mmol, 1.0 eq.) β -(-)-Citronellen mit 5.0 mol% $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$, 42 μL (0.50 mmol, 0.5 eq.) Essigsäure in 8.7 mL Acetonitril vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde mittels Spritzenpumpe eine Lösung B bestehend aus 142 μL (1.20 mmol, 1.2 eq.) 30%ige Wasserstoffperoxid in 3.8 mL Acetonitril in 45 Sekunden zugetropft und weitere 4.25 min bei 0 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 10 mL Diethyl-ether beendet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Die Reaktionsrohprodukte wurden säulenchromatographisch gereinigt (EE/PE [1:12]).

6. Experimentaltteil

[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	GC-Ausbeute [%] ²²⁵	isol. Epoxid [%]	m _{Epoxid} [mg]
[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	45.4 (5.0 mol%) ^{5min}	90.0	68 %	105 mg
[Fe(BPMCEN)](SbF ₆) ₂	46.7 (5.0 mol%) ^{5min}	97.0	82 %	126 mg
[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	52.8 (5.0 mol%) ^{5min}	88.0	60 %	92 mg
[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	46.0 (5.0 mol%) ^{5min}	95.0	76 %	118 mg

Charakterisierung von Epoxid 111

Dünnschichtchromatographie: R_f = 0.68 (EE/PE [1:12], Cerfärbung = blau, Spot)

ESI-MS-HR: m_{ber.} = 154.1358 (C₁₀H₁₈O)

m_{ber.} = 177.1275 (C₁₀H₁₈ONa)

m_{gef.} = 485.3974 ([3M+Na]⁺, C₃₀H₅₄NaO₃)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.04 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, H-9), 1.28 (s, 3H, H-4), 1.40 (s, 3H, H-3), 1.53 (m, 1H, H-5a), 1.49 (m, 2H, H-6), 1.36 (m, 1H, H-5b), 2.16 (q, ³J = 7.1 Hz, 1H, H-2), 2.72 (m, 1H, H-7), 4.96 (d, ³J = 10.4 Hz, 1H, H-10b), 5.00 (d, ³J = 17.2 Hz, 1H, H-10a), 5.70 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 10.1 Hz, ³J = 17.5 Hz, 1H, H-8)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 18.7 (C4), 20.7 (C9), 24.9 (C3), 26.6 (C6), 33.3 (C5), 37.6 (C2), 60.4 (C2), 61.5 (C1), 64.6 (C7), 113.0 (C10), 144.1 (C8).

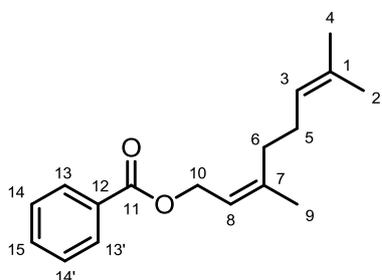
GC-MS (Methode B): R_t = 4.10

m/z = 54.1 (16%), 55.1 (60%), 57.1 (10%), 59.1 (29%), 67.1 (34%), 69.1 (33%), 71.1 (15%), 79.0 (12%), 81.1 (100%), 83.1 (13%).

²²⁵ Anmerkung: es wurde kein weiterer Umsatz nach 30 bzw. 60 min detektiert

Epoxidierung von *O*-Nerylbenzoat

Das in der Katalyse eingesetzte *O*-Nerylbenzoat wurde säulenchromatographisch gereinigt (EE/PE [1:17]) und charakterisiert.



Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.85$ (EE/PE [1:17], Cerfärbung = blau, Spot)

$R_f = 0.94$ (EE/PE [1:4], Cerfärbung = blau, Spot)

GC-MS (Methode B): $R_t = 7.04$

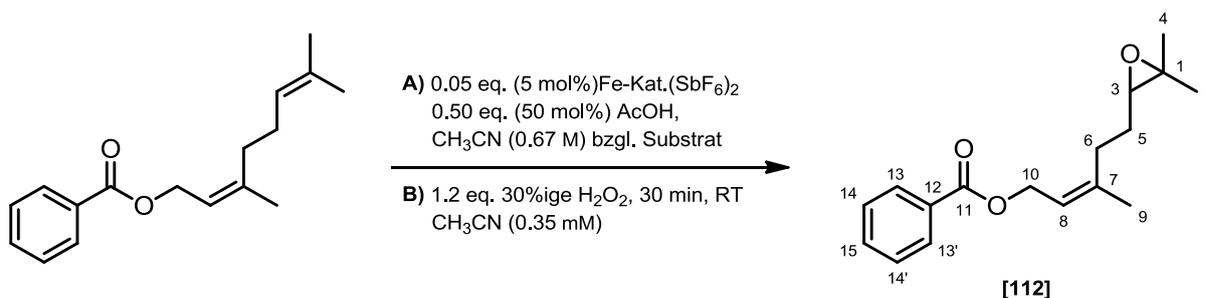
$m/z = 51.1$ (13%), 69.1 (44%), 77.1 (49%), 93.1 (63%), 105.1 (100%), 121.1 (31%), 136.2 (23%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.49 (s, 3H, H-9), 1.55 und 1.65 (s, 6H, H-2,4), 2.00 (m, 2H, H-6), 2.07 (m, 2H, H-5), 4.70 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 2H, H-10), 5.01 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, H-3), 5.38 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 1H, H-8), 7.28 (t, $^3J = 7.76$ Hz, 2H, H-14,14'), 7.37 (m, 1H, H-15), 7.94 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, H-13,13').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 17.6 (C9), 23.5 und 25.7 (C3,4), 26.7 (C5), 32.2 (C6), 61.5 (C10), 119.4 (C8), 123.6 (C3), 128.3 (C13,13'), 129.6 (C14,14'), 130.1 (C12), 132.1 (C1), 132.7 (C15), 142.6 (C7), 166.5 (C11).



Es wurden 258 mg (1.00 mmol, 1.0 eq.) *N*-Benzoyl geschütztes Nerol mit 5 mol% Eisenkatalysator und 42 μL (0.5 mmol, 0.5 eq.) Essigsäure in 8.7 mL Acetonitril vorgelegt. Die Lösung wurde anschließend tropfenweise mit einer Lösung bestehend aus 142 μL (1.20 mmol, 1.2 eq.) 30%ige Wasserstoffperoxid in 3.8 mL Acetonitril mittels Spritzenpumpe in 45 Sekunden ($5.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) zugegeben. Die Reaktionslösung rührte 4.25 min bei Raumtemperatur und weitere 25 min bei Raumtemperatur. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10 mL Diethylether beendet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (EE/PE [1:17])

Charakterisierung von Epoxid 112**Dünnschichtchromatographie – Nebenprodukt:**R_f = 0.52 (EE/PE [1:17], Cerfärbung = blau, Spot)R_f = 0.83 (EE/PE [1:4], Cerfärbung = blau, Spot)**Dünnschichtchromatographie – Hauptprodukt:**R_f = 0.38 (EE/PE [1:17], Cerfärbung = blau, Spot)R_f = 0.50 (EE/PE [1:4], Cerfärbung = blau, Spot)

Reaktionstemperatur: 0 °C

[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	GC-Ausbeute [%]	isol. Epoxid [%]	m _{Epoxid} [mg]
[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	45.4 (5.0 mol%) ^{5min}	71 %	n.b.	n. isol.
[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	45.4 (5.0 mol%) ^{5min}	85 %	51 %	136 mg

Reaktionstemperatur: 20 °C

[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	GC-Ausbeute [%]	isol. Epoxid [%]	m _{Epoxid} / m _{isol. Edukt}
[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	45.4 (5.0 mol%) ^{30min}	21 %/ 65 %	35 %	93 mg / 55 mg*
[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	46.0 (5.0 mol%) ^{30min}	11 %/ 69 %	31 %	87 mg / 18 mg*
[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	52.8 (5.0 mol%) ^{30min}	50 %/ 45 %	14 %	37 mg / 80 mg*
[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	45.4 (5.0 mol%) ^{30min}	n. bestimmt	36 %	94 mg / 37 mg*

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.27 (s, 3H, H-5), 1.30 (s, 3H, H-2), 1.68 (m, 2H, H-5), 1.81 (d, ³J = 0.8 Hz, 3H, H-9), 2.32 (m, 2H, H-6), 2.74 Hz (t, ³J = 6.3 Hz, 1H, H-3), 4.83 (d, ³J = 7.4 Hz, 2H, H-10), 5.53 (dd, ³J = 6.8 Hz, ³J = 7.2 Hz, 1H, H-8), 7.42 (m, 2H, H-14,14'), 7.54 (m, 1H, H-15), 8.03 (m, 2H, H-13,13').

¹³H-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 18.8 (C4), 23.6 (C9), 25.0 (C2), 27.7 (C5), 29.0 (C6), 58.5 (C1), 61.5 (C10), 63.9 (C3), 120.0 (C8), 128.5 (C14,14'), 129.7 (C13,13'), 133.0 (C15), 130.5 (C12), 166.7 (C11).

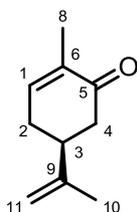
ESI-MS-HR: m_{ber.} = 274.1569 (C₁₇H₂₂O₃)m_{ber.} = 297.1467 (C₁₇H₂₂O₃Na)m_{gef.} = 297.1467 (C₁₇H₂₂O₃Na)

isoliertes Nebenprodukt 7 mg BPMEAN; 13 mg BPMMEN

*reisoliertes Edukt

Epoxidierung von *S*-Carvon

Das in der Katalyse eingesetzte (*S*)-Carvon wurde zuvor säulenchromatographisch gereinigt (reinem DCM) und charakterisiert.



Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.7$ (DCM [1:0], UV-aktiv, Cerfärbung = blau, Spot)

$R_f = 0.82$ (DCM/Et₂O [20:1], UV-aktiv, Cerfärbung = blau, Spot)

GC-MS (Methode B): $R_t = 4.97$

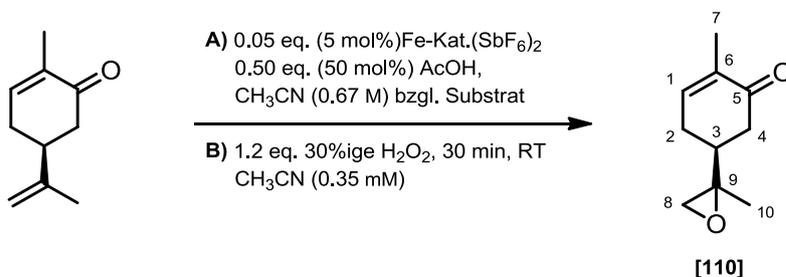
$m/z = 51.1$ (29%), 58.1 (3%), 82.1 (100%), 93.1 (40%), 108.1 (42%)
 122.1 (3%), 135.1 (7%), 150.1 (14%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.74 (s, 3H, H-10), 1.77 (m, 3H, H-8), 2.26 (m, 1H, H-4a), 2.32 (m, 1H, H-4a), 2.43 (m, 1H, H-3), 2.57 (m, 1H, H-2b), 2.68 (m, 1H, H-4b), 4.74 (s, 1H, H-11a), 4.79 (s, 1H, H-11b), 6.74 (ddd, ³ $J = 5.8$ Hz, 2.6 Hz, 1.3 Hz, 1H, H-1).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 15.7 (8), 20.5 (C10), 31.2 (C2), 42.5 (C3), 43.1 (C4), 110.4 (C11), 135.4 (C6), 144.6 (C1), 146.7 (C9), 199.8 (C5).



Es wurden 5 mol% (0.05 mmol) Eisenkatalysator vorgelegt und 8.70 mL Acetonitril vorgelegt. Anschließend wurden 166 mg (1.00 mmol, 1.0 eq.) vorgereinigtes *S*-Carvon und 32 μ L (0.5 mmol, 0.5 eq.) Essigsäure zugegeben. Eine vorkühlte Lösung B bestehend 123 μ L (1.2 eq.) 30 %iges Wasserstoffperoxid und 3.80 mL Acetonitril (0.35 mM) wurden mittels Spritzenpumpe über 45 Sekunden ($5.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) zu Lösung A bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung rührte anschließend 4.25 min und anschließend bei Bedarf weitere 25 min. Durch Zugabe von 10 mL Diethylether wurde die Reaktion gestoppt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (DCM/MeOH [99.5:0.5]) und farblose Epoxid erhalten.

6. Experimententeil

[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	GC-Ausbeute [%]	isol. Epoxid [%]	m _{Epoxid} [mg]
Reaktionstemperatur: 0°C				
[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	45.4 (5.0 mol%) ^{30min}	87.0	26 %	44 mg
[Fe(BPPhMEN)](SbF ₆) ₂	51.6 (5.0 mol%) ^{30min}	84.0	24 %	40 mg
Reaktionstemperatur: 20°C				
[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	45.4 (5.0 mol%) ^{5min}	69.0	n.isol	n.isol
[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	45.4 (5.0 mol%) ^{30min}	87.0	79 %	133 mg
[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	46.7 (5.0 mol%) ^{5min}	95.0	94 %	155 mg
[Fe(BPPhMEN)](SbF ₆) ₂	51.6 (5.0 mol%) ^{5min}	67.0	n.isol	n.isol
[Fe(BPPhMEN)](SbF ₆) ₂	51.6 (5.0 mol%) ^{30min}	84.0	n.isol	n.isol
[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	52.8 (5.0 mol%) ^{5min}	83.0	92 %	152 mg
[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	46.0 (5.0 mol%) ^{5min}	75.0	73 %	121 mg

Charakterisierung von Epoxid 110

Dünnschichtchromatographie:

R_f = 0.60 (DCM/Et₂O [10:1], UV-aktiv, Cerfärbung = blau)

R_f = 0.29 (DCM [1:0], UV-aktiv, Cerfärbung = blau)

R_f = 0.31 (PE/EE [10:1], UV-aktiv, Cerfärbung = blau)

R_f = 0.31 (DCM/MeOH [99.5:0.5], UV-aktiv, Cerfärbung = blau)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.33 (d, ³J = 9.67 Hz, ³J = 3.2 Hz, 3H, H-10), 1.78 (s, 3H, H-7), 2.09 (m, 1H, H-3), 2.17 (m, 1H, DS2, H-8), 2.25 (m, 1H, H-2a), 2.55 (m, 1H, H-2b), 2.70 (m, 1H, H-4a), 2.59 (m, 1H, H-4b), 6.74 (m, 1H, H-1).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 15.7 (C7), 18.4 (C10, DS1), 19.0 (C10, DS2), 40.4 (C2, DS1), 40.4 (C2, DS2), 40.7 (C3), 41.4 (C8), 52.4 (C4, DS1), 52.9 (C4, DS2), 57.9 (C9), 135.7 (C6), 143.9 (C1, DS1), 144.1 (C1, DS2), 196.6 (C5),

ESI-MS-HR: m_{ber.} = 166.0994 (C₁₀H₁₄O₂)

m_{gef.} = 167.0973 (C₁₀H₁₅O₂, [M+H]⁺)

m_{ber.} = 189.0891 (C₁₀H₁₅O₂Na)

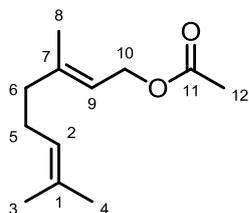
m_{ber.} = 189.0790 ([M+Na]⁺)

GC-MS (Methode A): R_t [min] = 5.57

m/z = 67.1 (14%), 77.1 (26%), 91.1 (44%), 97.1 (30%), 107.1 (34%), 108.1 (85%), 109.1 (100%), 123.1 (23%), 133.1 (14%), 151.1 (8%), 166.1 (0.5%).

6. Experimentarteil

Epoxidierung von Geranylacetat



Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.75$ (PE/EE [10:1], Cerfärbung = blau)

GC-MS (Methode A): Geranylacetat R_t [min] = 5.39

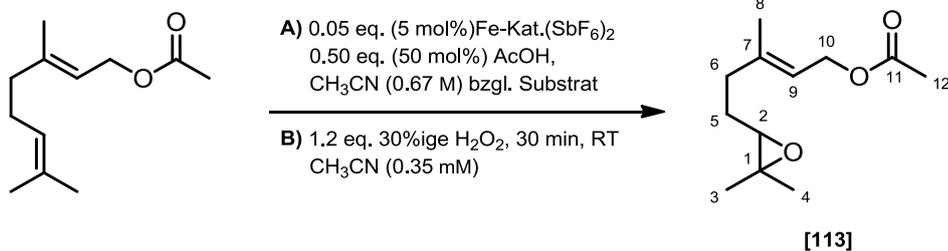
Das eingesetzte Geranylacetat wurde säulenchromatographisch gereinigt (PE/EE [10:1]) und anschließend direkt in der Epoxidierungskatalyse eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 1.53 (s, 3H, H-4), 1.61 (s, 3H, H-3), 1.63 (s, 3H, H-8), 1.98 (m, 2H, H-5), 2.03 (m, 2H, H-6), 4.52 (d, $^3J = 7.13$ Hz, 2H, H-10), 5.01 (m, 1H, H-2), 5.37 (m, 2H, H-9)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 16.4 (C8), 17.4 (C4), 25.7 (C3), 21.0 (C12), 26.3 (C5), 39.5 (C6), 61.4 (C10), 118.3 (C9), 123.7 (C2), 131.8 (C1), 142.3 (C7), 171.1 (C11).



m_{Edukt} [mg]	[Fe-Kat.]X ₂	$m_{\text{Kat.}}$ [mg]	E-010 [%]	113 [%]	isol. Epoxid
535 mg	[Fe(BPMCN)](BArF ₂)	117.0 (1.85 mol%) ^{30min}	100.0	0.0	0 mg / 0 %
191 mg	[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	45.7 (5.00 mol%) ^{5min}	24.0	75.0	n. isol.
191 mg	[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	45.7 (5.00 mol%) ^{30min}	9.0	79.0	n. isol.
191 mg	[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	52.8 (5.00 mol%) ^{5min}	41.0	59.0	n. isol.
191 mg	[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	52.8 (5.00 mol%) ^{30min}	29.0	71.0	n. isol.
191 mg	[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	46.7 (5.00 mol%) ^{5min}	18.0	82.0	179 mg / 87 % ²²⁶
191 mg	[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	46.7 (5.00 mol%) ^{5min}	18.0	82.0	179 mg / 87 % ²²⁷
191 mg	[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	46.7 (5.00 mol%) ^{30min}	73.0	27.4	179 mg / 87 % ²²⁸
191 mg	[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	45.1 (5.00 mol%) ^{30min}	15.0	85.0	n. isol.

²²⁶ es konnten 16 mg Geranylacetat re-isoliert werden

²²⁷ es konnten 16 mg Geranylacetat re-isoliert werden

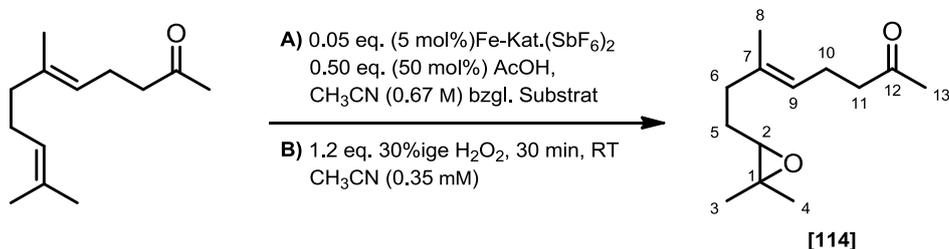
²²⁸ es konnten 16 mg Geranylacetat re-isoliert werden

Charakterisierung von Epoxid 113**¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 1.25 (s, 3H, H-4), 1.30 (s, 3H, H-3), 1.65 (m, H-5), 1.72 (s, 3H, H-8), 2.05 (s, 3H, H-12), 2.17 (m, 2H, H-6), 2.70 (t, ³J = 6.2 Hz, 1H, H-2), 4.58 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H, H-10), 5.38 (td, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, H-9)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 16.6 (C8), 18.9 (C4) 21.2 (C3), 25.0 (C12), 27.2 (C5), 36.3 (C6), 58.2 (C1), 61.4 (C10), 64.1 (C2), 119.1 (C9), 141.4 (C7), 171.0 (C11),

HMBC-Korellation: 4.58 (H-10)/119.1 (C-9); 1.72 (H-8)/119.1 (C9)**ESI-MS-HR:** m_{ber.} = 212.1412 (C₁₂H₂₀O₂)m_{ber.} = 235.1310 (C₁₂H₂₀O₂Na)m_{gef.} = 235.1295 ([M+Na]⁺)**Epoxidierung von Geranylaceton**

m _{Edukt} [mg]	[Fe-Kat.][X] ₂	m _{Kat.} [mg]	E-010 [%]	A-010 [%] ²²⁹	isol. Epoxid
194 mg	[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	45.7 (5.00 mol%) ^{5min}	53.0	36 : 11	n. isol.
194 mg	[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	45.7 (5.00 mol%) ^{30min}	57.0	32 : 11	n. isol.
194 mg	[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	52.8 (5.00 mol%) ^{5min}	52.0	40 : 8	n. isol.
194 mg	[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	52.8 (5.00 mol%) ^{30min}	53.0	41 : 6	n. isol.
194 mg	[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	46.7 (5.00 mol%) ^{5min}	42.0	48 : 10	n. isol.
194 mg	[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	46.7 (5.00 mol%) ^{30min}	38.0	52 : 8	169 mg / 80 %
194 mg	[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	45.1 (5.00 mol%) ^{5min}	45.0	39 : 16	n. isol.
194 mg	[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	45.1 (5.00 mol%) ^{30min}	33.0	54 : 13	174 mg / 82 %

²²⁹ GC-MS Ausbeuten: Epoxid : unbekanntes Nebenprodukt

Charakterisierung von Epoxid 114¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

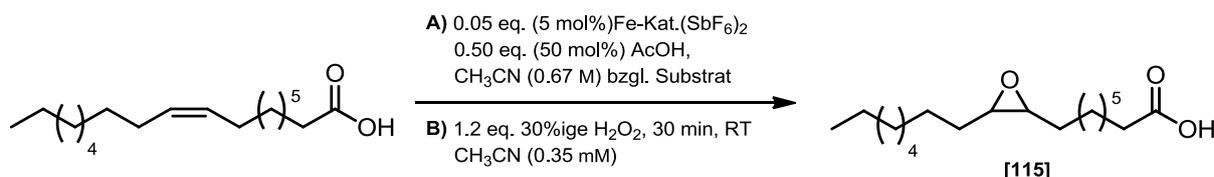
δ [ppm] = 1.25 (s, 3H, H-4), 1.29 (s, 3H, H-3), 1.60 (m, 2H, H-6), 1.63 (s, 3H, H-8),
 2.13 (s, 3H, H-13), 2.14 (m, 2H, H-5), 2.26 (q, ³J = 7.4 Hz, 2H, H-10), 2.46 (t, ³J =
 7.2 Hz, 2H, H-11), 2.68 (m, 1H, H-2), 5.12 (td, ³J = 7.1 Hz, 1.2 Hz, 1H, H-9),

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 16.0 (C8), 18.8 (C4), 22.4 (C10), 24.9 (C3), 27.4 (C6), 30.0 (C13), 36.3
 (C5), 43.6 (C11), 58.2 (C1), 64.1 (C2), 123.2 (C9), 135.5 (C7), 196.7 (C12).

ESI-MS-HR: m_{ber.} = 210.1620 (C₁₃H₂₂O₂)m_{ber.} = 233.1517, (C₁₃H₂₂O₂Na)m_{gef.} = 233.1503 ([M+Na]⁺)Dünnschichtchromatographie: R_f = 0.35 (PE/EE [10:1], Cerfärbung = blau)GC-MS (Methode A): R_t = 5.98

m/z = 55.1 (34%), 59.1 (67.1%), 71.1 (61%), 79.1 (65%), 85.1 (100%), 95.1
 (90%), 107.1 (43%), 109.1 (63%), 121.1 (32%), 134.1 (38%), 149.1 (17%), 159.1
 (9%), 167.1 (5%), 177.1 (8%), 192.2 (8%), 210.2 (3%).

Epoxidierung von Ölsäure

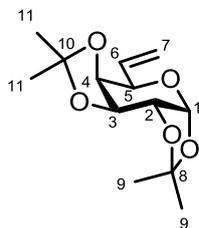
m _{Edukt} [mg]	[Fe-Kat.]X ₂	m _{Kat.} [mg]	isol. Epoxid
282 mg	[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	52.8 (5.00 mol%) ^{30min}	148 mg (50%)
282 mg	[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	45.1 (5.00 mol%) ^{30min}	104 mg (31%)
282 mg	[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	46.7 (5.00 mol%) ^{30min}	183 mg (61%)

Charakterisierung von Epoxid 115

Dünnschichtchromatographie:

Ölsäure: R_f = 0.4 (EE/PE [1:9] + 1% HCOOH, Cerfärbung)Epoxid 115: R_f = 0.25 (EE/PE [1:9] + 1% HCOOH, Cerfärbung)

Katalytische Epoxidierung von 6,7-Didesoxy-1,2:3,4-Di-*O*-iso-propyliden- α -D-galacto-hept-6-enpyranose²³⁰



Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.90$ (PE/EE [2:1], Vanilin)

$R_f = 0.90$ (EE/PE [3:1], Vanilin = schwarz)

$R_f = 0.81$ (EE/PE [1:1], Cer = blau)

Drehwert: $[\alpha]_{546}^{20}$: -110° ($c = 1.0$, CHCl_3).

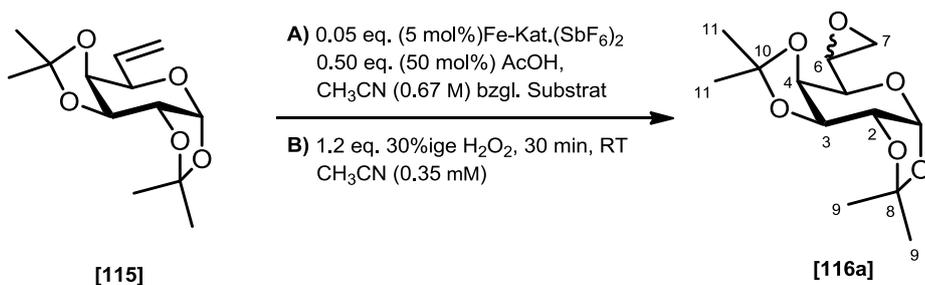
Säulenchromatograph. Reinigung: PE mit EE Gradienten von 9 - 12 %

GC-MS: R_t (Methode A) = 5.93

$m/z = 55.1$ (17%), 71.1 (14%), 85.1 (29%), 95.1 (41%), 100.1 (62.6%), 113.1 (100%), 123.1 (16%), 129.1 (16%), 141.1 (10%), 156.1 (3%), 171.1 (3%), 183.1 (17%), 185.1 (4%), 200.1 (2%), 241.2 (59%), 242.1 (8%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ [ppm] = 5.93 (ddd, 1H, $^3J = 16.9$ Hz, $^3J = 10.6$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, H-6), 5.58 (d, 1H, $^3J = 5.0$ Hz, H-1), 5.32 (dd, 2H, $^2J = 47.3$ Hz, $^3J = 17.4$ Hz, H-7), 4.62 (dd, 1H, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 2.3$ Hz, H-4), 4.33 - 4.27 (m, 2H, H-2 und H-3), 4.22 (dd, 1H, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 2.0$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ [ppm] = 133.7 (C7), 117.4 (C6), 109.3 (C8), 108.5 (C10), 96.4 (C1), 73.4 (C5), 70.8 (C3), 70.4 (C2), 69.0 (C4), 26.1 (C9), 24.9 (C11), 24.3 (C11).



Es wurden 5 mol% (0.05 mmol) Eisenkatalysator und 6 mL Acetonitril vorgelegt. Anschließend wurden 128 mg (0.5 mmol, 1.0 eq.) *exo-olefinische Galaktose* **115** und 16 μL (0.5 mmol, 0.5 eq.) Essigsäure zugegeben. Eine vorkühlte Lösung B bestehend 62 μL (1.2 eq.) 30 %iges Wasserstoffperoxid und 1.90 mL Acetonitril (0.35 mM) wurden mittels Spritzenpumpe in 45 Sekunden (2.55 mL/min) bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung rührte anschließend 4.25 min und anschließend bei Bedarf weitere 25 min (max. 60 min).

²³⁰ Zur Verfügung gestellt von GlycoThiem durch Dr. Julian Thimm

6. Experimentaltteil

bei Raumtemperatur

m _{Edukt} [mg]	[Fe-Kat.]X ₂	m _{Kat.} [mg]	E-010 [%]	A-010 [%] ²³¹	isol.
128 mg	[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	22.8 (5.0 mol%) ^{5min}	1.7 %	53%/45%	n. isol.
128 mg	[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	22.8 (5.0 mol%) ^{30min}	0.7 %	51%/48.7%	n. isol.
128 mg	[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	22.8 (5.0 mol%) ^{60min}	0.0 %	49%/51%	47 mg / 35 %

Charakterisierung von Epoxid 116a/b

Dünnschichtchromatographie:

R_f = 0.74 (PE/EE [2:1], DS1, Vanilin = schwarz)

R_f = 0.54 (PE/EE [2:1], DS2, Vanilin = schwarz)

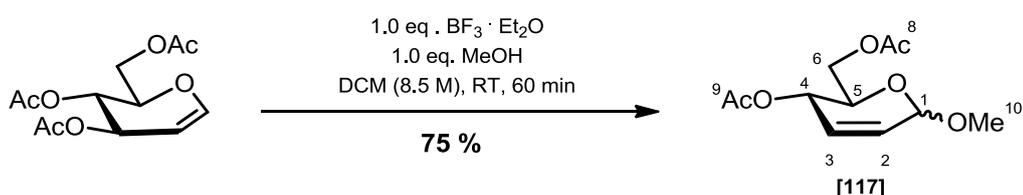
GC-MS (Methode A): R_t = 6.28 und 6.39 (zwei Diastereomere)

m/z = 59.1 (21%), 69.1 (11%), 85.1 (27%), 113.1 (23%), 129.1 (5%), 139.1 (8%), 199.1 (7%), 257.2 (100%), 258.2 (14%), 259.1 (2%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 1.32 und 1.45 (s, 12H, H-9,11), 2.86 (m, 1H, H-7a), 2.67 (m, 1H, H-7b), 3.23 (m, 1H, H-6), 3.40 (m, 1H, H-5), 4.25 (m, 1H, H-4), 4.30 (m, 1H, H-3), 4.61 (dd, ³J = 5.3 Hz, ³J = 7.7 Hz, 1H, H-2), 5.57 (d, ³J = 5.0 Hz, 1H, H-1),

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ [ppm] = 24.3 (C9), 26.4 (C11), 51.6 (C7), 51.6 (C6), 70.9 (C5), 70.7 (C3), 72.2 (C4), 71.0 (C2), 95.6 (C1), 109.1 (C11), 110.1 (C9).

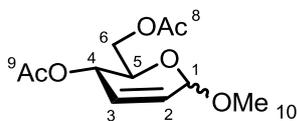
Ferrier-Umlagerung von 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-D-glucal²³²



Es wurden 1.51 (5.51 mmol, 1.0 eq.) 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-D-glucal unter Stickstoff in 15 mL getrocknetem Dichlormethan gelöst. Eine Lösung aus 150 µL BF₃ · Et₂O und 150 µL Methanol in 1.25 mL Dichlormethan wurde langsam bei Raumtemperatur zugetropft und 1 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde aufkonzentriert und säulenchromatographisch gereinigt (PE/Aceton [3:1]).

²³¹ diastereomere Epoxide

²³² zur Verfügung gestellt von GlycoThiem durch Dr. Julian Thimm

Charakterisierung von Epoxid 117**Dünnschichtchromatographie:**R_f = 0.51 (PE/Aceton [3:1], Vanilin = schwarz)R_f = 0.60 (PE/EE [2:1], Vanilin = schwarz)**GC-MS** (Methode A): R_t [min] = 5.88

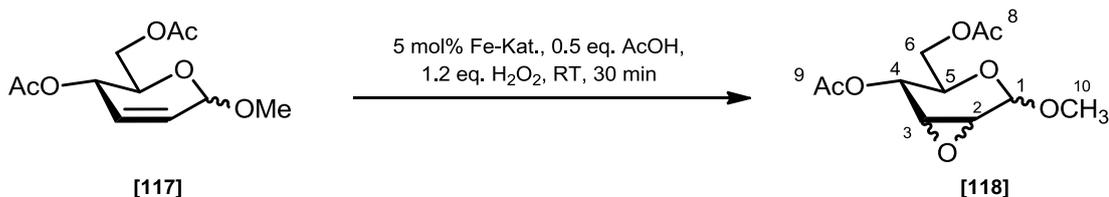
m/z = 71.1 (12 %), 81.1 (7 %), 100.1 (100 %), 101.1 (6 %), 110.0 (3 %), 111.1 (17 %), 129.1 (4 %), 142. (15 %), 142.1 (15 %), 153.1 (5 %), 213.1 (3 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 2.08 (s, 3H, H-9), 2.87 (s, 3H, H-11), 3.45 (s, 3H, H-10, anomeren Verhältnis [1:0.36]), 4.06 (m, 1H, H-5), 4.18 (dd, ³J = 5.3 Hz, 12.1 Hz, 1H, H-6a), 4.26 (dd, ³J = 2.42 Hz, 12.1 Hz, 1H, H-6b), 4.93 (m, 1H, H-4), 5.33 (d, ³J = 1.4 Hz, 1H, H-1), 5.83 (m, 1H, H-3), 5.89 (m, 1H, H-2),

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 20.9 (C9), 21.1 (C8), 56.1 (C10), 63.1 (C6), 65.4 (C1), 67.0 (C5)
95.6 (C4), 127.8 (C3), 129.4 (C2). 170.5 (C=O)

Katalytische Epoxidierung von Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy-α-D-erythro-hex-2-enopyranosid 117

Es wurden 100 mg (0.41 mmol, 1.0 eq.) 2-Enopyranosid mit 5 mol% Fe-Kat. und 12 µL Essigsäure in 8.7 mL Acetonitril vorgelegt. Eine Lösung aus 50.4 µL 30%iges Wasserstoffperoxid in 3.8 mL Acetonitril (5.1 mL · min⁻¹) wurde bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung rührte 30 min und wurde mit 5 mL Diethylether beendet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (PE/EE [2:1])

m _{Edukt} [mg]	[Fe-Kat.] ₂	m _{Kat.} [mg]	117 [%] ²³³	isol. Epoxid 118 [%]
100 mg	[Fe(BPMCN)](SbF ₆) ₂	19.1 (5.00 mol%) ^{30min}	25 mg	25 mg / 24 %
100 mg	[Fe(BPMCPN)](SbF ₆) ₂	18.9 (5.00 mol%) ^{30min}	7 mg	99 mg / 93 %

Dünnschichtchromatographie: R_f = 0.45 (PE/EE [2:1], Vanilin = schwarz)²³³ GC-MS Ausbeuten und isoliertes Edukt

6. Experimentaltteil

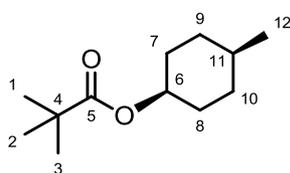
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 2.08 (s, 3H, H-9), 2.12 (s, 3H, H-8), 3.08 (d, ³J = 3.5 Hz, 1H, H-2), 3.21 (d, ³J = 3.5 Hz, 1H, H-3), 3.47 (s, 3H, H-10), 3.85 (m, 1H, H-5), 4.12 (dd, ³J = 4.2 Hz, ³J = 7.4 Hz, 2H, H-7), 4.86 (m, 1H, H-4), 4.92 (s, ³J = 5.8 Hz, 1H, H-1)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 20.9 (C9), 20.9 (C8), 55.9 (C10), 53.4 (C3), 49.2 (C2), 63.2 (C7), 64.8 (C1), 96.2 (C1), 169.7 (C9-C=O), 170.9 (C8-C=O),

Eisenkatalysierte C-H-Oxidation



Dünnschichtchromatographie:

R_f = 0.95 (EE/n-Hex [3:1], Vanilin = violett, Spot)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 0.85 (d, ³J = 7.2 Hz, 3H, H-12), 1.13 (s, 12H, H-1,2,3), 1.18 (m, 2H, H-9a,10a), 1.37 (m, 1H, H-11), 1.45 (m, 2H, H-9b,10b), 4.88 (m, 1H, H-6).

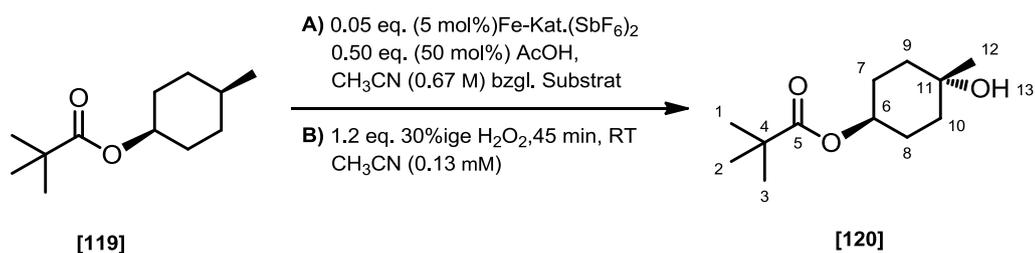
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20 °C):

δ [ppm] = 21.9 (C12), 27.0 (C1,2,3), 29.5 (C9,10), 29.6 (C7,8), 31.5 (C11), 38.9 (C4), 69.0 (C6), 177.9 (C5).

GC-MS (Methode A) von **4-Methylcyclohexylpivalat**: R_t [min] = 4.93

m/z = 57.1 (60 %), 69.1 (7 %), 81.1 (39 %), 85.1 (6.1 %), 96.1 (34.4 %), 97.2 (100 %), 98.1 (7 %), 103.1 (33 %), 113.1 (2 %), 141.0 (0.5 %), 155.2 (0.5 %).

Oxidation von 1*S*,4*S*-4-Methylcyclohexylpivalat



6. Experimentaltteil

In einem 15 mL Reaktionsröhrchen (Septum) wurden 49.5 mg (1*S*,4*S*)-4-Methylcyclohexylpivalat (0.25 mmol, 1.0 eq.), 11.8 mg (12.5 μ mol, 5 mol%) Eisenkatalysator [Fe(BPMC*N*)(CH₃C*N*)₂](SbF₆)₂ [19-5] in 2.0 mL CH₃C*N* vorgelegt und mit 10.5 μ L (0.125 mmol, 0.5 eq.) Essigsäure versetzt (**Lösung A**). Anschließend wurde mittels Spritzenpumpe eine **Lösung B** bestehend aus 25.5 μ L (0.300 mmol, 1.2 eq.) 30 %ige H₂O₂ in 2 mL (0.15 M) CH₃C*N* (1.6 mL · min⁻¹) über 75 Sekunden zu Lösung A zugetropft und nach 45 min mit Diethylether beendet.

[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	E-010 [%]	A-010 [%]	isol. A	isol. E
[Fe(BPMC <i>N</i>)](SbF ₆) ₂	11.8 (5.0 mol%) ^{45min}	79	11.0	7 mg, 13 %	18 mg
[Fe(BPMC <i>P</i> N)](SbF ₆) ₂	11.0 (5.0 mol%) ^{45min}	75	11.0	6 mg, 12 %	21 mg
[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	13.2 (5.0 mol%) ^{45min}	100	0	kein Produkt	49 mg

Iterative Zugabe:

Es wurden 49.5 mg (0.25 mmol, 1.0 eq) C₆-Pivalat, 11.8 mg (12.5 μ mol, 5 mol%) [Fe(BPMC*N*)(CH₃C*N*)](SbF₆)₂ und 10.5 μ L (0.125 mmol, 0.5 eq.) Essigsäure in 2.0 mL CH₃C*N* vorgelegt. Zugabe von **Lösung B** bestehend aus 25.5 μ L (0.300 mmol, 1.2 eq.) 30 %ige H₂O₂ in 2 mL (0.15 M) CH₃C*N* (1.6 mL · min⁻¹) über 75 Sekunden zugetropft und 13.75 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden weitere 11.8 mg (12.5 μ mol, 5 mol%) [Fe(BPMC*N*)(CH₃C*N*)₂](SbF₆)₂ und 10.5 μ L (0.125 mmol, 0.5 eq.) Essigsäure in 0.5 mL (25 mM CH₃C*N*) schnell zu der Reaktionslösung zugegeben und eine zweite Zugabe von **Lösung B** wurde tropfenweise in 75 Sekunden zugegeben. Nach 13.25 min wurde dieser Schritt nochmals wiederholt. Die Reaktionslösung wurde nach einer gesamt Reaktionszeit von 45 min mit 10 mL Diethylether versetzt und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt.

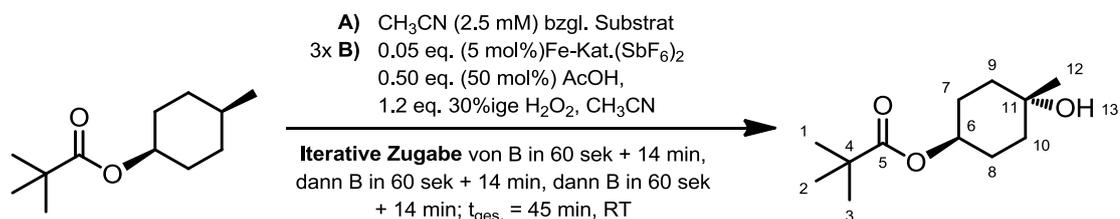
[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	E-010 [%]	A-010 [%]	isol. A [%]	isol. Edukt
[Fe(BPMC <i>N</i>)](SbF ₆) ₂	11.8 (5.0 mol%) ^{45min}	79.3	20.7	n. isol.	n. isol.
[Fe(BPMC <i>N</i>)](SbF ₆) ₂	11.8 (5.0 mol%) ^{75min}	76.7	23.3	n. isol.	n. isol.
[Fe(BPMC <i>N</i>)](SbF ₆) ₂	11.8 (5.0 mol%) ^{120min}	62.0	38.0	17 mg / 32 %	13 mg
[Fe(BPMC <i>P</i> N)](SbF ₆) ₂	11.5 (5.0 mol%) ^{45min}	62.3	37.7	18 mg / 34 %	n. Isol.
[Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂	13.6 (5.0 mol%) ^{45min}	93.0	7.0	7 mg / 13 %	30 mg
[Fe(BPPhMEN)](SbF ₆) ₂	12.9 (5.0 mol%) ^{45min}	99.0	1.0	n. isol.	n. isol.
[Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂	11.4 (5.0 mol%) ^{45min}	98.0	2.0	n. isol.	n. isol.

Dünnschichtchromatographie: R_f = 0.28 (EE/n-Hex [3:1], Vanilin = violett, Spot)

ESI-MS-HR: m_{ber.} = 214.1569 (C₁₂H₂₂O₃)

m_{ber.} = 237.1467 (C₁₂H₂₂O₃Na)

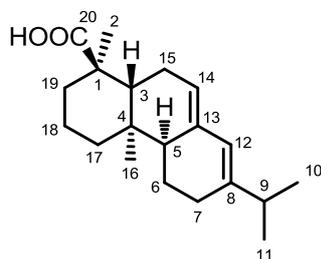
m_{gef.} = 237.1415 ([M+Na]⁺)

C-H-Oxidation durch *in situ*-Bildung der aktiven Spezies

Es wurden 198.3 mg (1*S*,4*S*)-4-Methylcyclohexylpivalat (1.0 mmol, 1.0 eq.) vorgelegt in 2.0 mL (2.5 mM) Acetonitril (Lösung A) vorgelegt. Anschließend wurden 5 mL aus einer Stammlösung B bestehend aus 140 mg Fe-Kat.(SbF_6)₂ (1.5 mmol, 3 · 0.05 mmol, + 96 μL (1.5 mmol, 3 · 0.5 eq.) Essigsäure + 368 μL (3.6 mmol, 3 · 1.2 eq.) 30 %ige Wasserstoff in 14.6 mL Acetonitril in 60 Sekunden (5 mL · min⁻¹) mittels Spritzenpumpe bei Raumtemperatur zu Lösung A zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 14 min weiter gerührt und anschließend wiederholt mit 5 mL aus Stammlösung B in 60 Sekunden mittels Spritzenpumpe tropfenweise versetzt (5 mL · min⁻¹) und weitere 14 min gerührt. Eine letzte Zugabe von 5 mL der restlichen Stammlösung B wurde nach identischen Bedingungen zugetropft (5 mL · min⁻¹) und weiter 14 min gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 15 mL Diethylether beendet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (EE/n-Hex [1:3])

[Fe-Kat.]X ₂	m [mg]	E-010 [%]	A-010 [%]
[Fe(BPMCN)](SbF_6) ₂	44.0 (5.0 mol%) ^{45min}	98.5	1.5

Reinigung der Abitiensäure [121]



Dünnschichtchromatographie:

$R_f = 0.45$ (EE/PE, [1:5], Cer = blau)

Es wurden 7.5 g verunreinigte Abitiensäure säulenchromatographisch (EE/PE, [1:5]) gereinigt

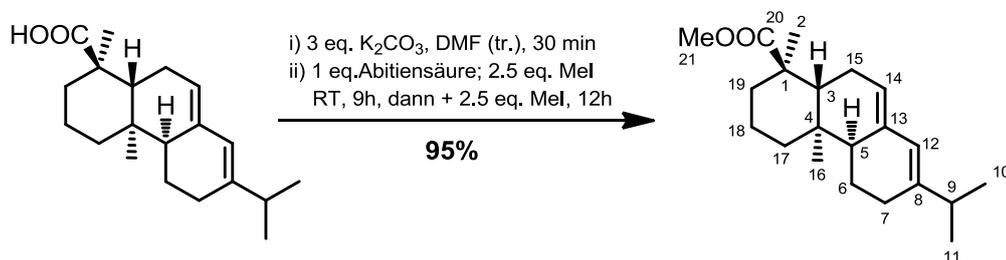
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 0.83 (s, 3H, H-16), 1.07 (dd, $^3J = 6.8$ Hz, $^3J = 2.73$, 6H, H-10,11), 1.14 (m, 1H, H-17a), 1.19 (m, 1H, H-6a), 1.25 (s, 3H, H-2), 1.56 (m, 1H, H-18^a), 1.59 (m, 1H, H-18b), 1.68 (m, 1H, H-19a), 1.80 (m, 1H, H-18b), 1.81 (m, 1H, H-6b), 1.87 (m, 1H, H-15a), 1.89 (m, 1H, H-17b), 1.95 (s, 1H, H-5), 2.04 (s, 1H, H-3), 2.04 (m, 1H, H-15b), 2.05 (m, 2H, H-7), 2.21 (m, $^3J = 6.2$ Hz, 1H, H-9), 5.37 (d, $^3J = 2.9$ Hz, 1H, H-14), 5.77 (s, 1H, H-12).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C):

δ [ppm] = 14.2 (C16), 16.9 (C2), 18.2 (C18), 21.0 (C10), 21.6 (C11), 22.6 (C6), 25.8 (C-15), 27.6 (C7), 34.6 (C4), 35.0 (C9), 37.3 (C19), 38.4 (C17), 45.05 (C3), 46.5 (C1), 51.1(C5), 120.5 (C14), 122.6 (C12), 135.7 (C13), 145.4 (C8), 185.2 (C20).

Synthese des Abitiensäuremethylesters [122]



In einem 100 mL Kolben wurden 2.9 g gepulvertes Kaliumcarbonat (21 mmol, 3.5 eq.) in 90 mL wasserfreies Dimethylformamid vorgelegt und 30 min gerührt. Anschließend wurde 2.5 g (6.0 mmol, 1.0 eq.) Abitiensäure zugegeben und 2.85 g (30 mmol, 5.0 eq.) Methyljodid zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und das Filtrat

mit 150 mL Ethylester verdünnt. Anschließend wurde die organische Phase dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch ([1:5] EE/PE) gereinigt. Es konnten 1.6 g (4.86 mmol, **81 %**) farbloses Öl erhalten werden.

Dünnschichtchromatographie: $R_f = 0.9$ (EE/PE [1:5], UV-aktiv, Cer = blau)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 20 °C):

δ [ppm] = 0.82 (s, 3H, H-16), 1.00 (d, $^3J = 3.67$ Hz, 3H, H-10), 1.02 (d, $^3J = 3.60$ Hz, 3H, H-11), 1.14 (m, 1H, H-17a), 1.22 (m, 1H, H-6a), 1.26 (s, 3H, H-2), 1.56 (m, 1H, H-18^a), 1.59 (m, 1H, H-18b), 1.68 (m, 1H, H-19a), 1.80 (m, 1H, H-18b), 1.81 (m, 1H, H-6b), 1.72 (m, 1H, H-15a), 1.89 (m, 1H, H-17b), 1.95 (s, 1H, H-5), 2.04 (s, 1H, H-3), 2.07 (m, 1H, H-15b), 2.08 (m, 2H, H-7), 2.22 (m, 1H, H-9), 3.63 (s, 3H, H-21), 5.36 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 1H, H-14), 5.77 (s, 1H, H-12).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 20 °C):

δ [ppm] = 14.0 (C16), 17.0 (C2), 18.1 (C18), 20.9 (C10), 21.4 (C11), 22.5 (C6), 25.7 (C15), 27.6 (C7), 34.6 (C4), 34.9 (C9), 37.1 (C19), 38.3 (C17), 45.0 (C3), 46.6 (C1), 51.0 (C5), 51.8 (C21), 120.6 (C14), 122.4 (C12), 135.6 (C13), 145.4 (C8), 179.0 (C20).

Verzeichnis der Abbildungen, Tabellen und Substrate

Abbildungen

Allgemeiner Teil (1-17)

Nr.	Titel	Seite
1	Die Enzymklasse der Oxidoreduktasen	1
2	Porphyrin-Grundgerüst und eisengebundenen Protoporphyrin	2
3	Röntgenkristallstruktur der humanen erythropoetische Katalase	3
4	Röntgenkristallstruktur der Methan-Monooxygenase methanotropher Bakterien	4
5	Katalysezyklus der häm-enzymatischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen	5
6	Ausschnitt aus der Kristallstruktur der MMO-Hydroxylase von <i>Methylosinus trichosporium</i>	8
7	Mögliche Reaktionsarten von Cytochrom p450 in der Biokatalyse	8
8	Möglichkeiten der eisenbasierten LEWIS-Säure Katalyse	10
9	Bioinspirierte Ligandenstrukturen für die Eisenkatalyse	13
10	Abgeleitete Liganden vom Fe-NNO-Motiv der 2-His-1-Carboxylat-Triade	14
11	Tetradentate Stickstoff-Donorligand und Komplex [Fe(BPMEN)]Cl ₂	14
12	Verwendete Eisenkomplexe in der Oxidationskatalyse	15
13	Eisenkatalysierte Epoxidierung	15
14	Ausgewählte Produkte von <i>White's</i> eisenkatalysierter sp ³ -C-H-Oxidationkatalyse	16

Hauptteil (18-72):

15	Möglichkeiten zur Liganden-Modifikation	19
16	Tetradentate Stickstoff-Donor-Liganden	20
17	¹ H-NMR von 1-(Pyridin-2-yl)ethanonoxim [9] und 1-(Pyridin-2-yl)-ethylamin [7]	23
18	Kristallstruktur von 1,2-Cyclopentandioxim	25
19	Kristallstruktur des Vorläufer-Diamins	26
20	Kristallstruktur eines intramolekularen Diiminiumferrats(III)	34
21	Kristallstruktur von Oxazolidin-Nebenprodukts [82] (links) und Methylen-verbrücktes 1,3-Diamin [80] (rechts)	39
22	Struktur, Ausbeute und Farbe ausgewählter Eisenkomplexe	41
23	Struktur, Ausbeute und Farbe ausgewählter Eisenkomplexe	42
24	Unterschiedliche Torsionswinkel in Dichloroeisenkomplexe	44
25	Ligandenfeldstabilisierung im d ⁶ - <i>lowspin</i> und d ⁶ - <i>high-spin</i> -Komplex	47

7. Anhang

26	Kristallstruktur von [Fe(BPMEN)Cl]-O-[Fe(BPMEN)Cl](PF ₆) und [Fe(BPMEN)Cl]-O-[Fe(BPMEN)Cl](BPh ₄)	51
27	Kristallstruktur von [Fe(BPMEAN)Cl]-O-[Fe(BPMEAN)Cl](PF ₆)	52
28	Anionenaustausch von [Fe(BPMEAN)]Cl ₂ unter Sauerstoffausschluss	53
29	Anionenaustausch von [Fe(BPMEAN)]Cl ₂ unter Sauerstoffausschluss	53
30	Ausgewählte Kristallstrukturen der prä-aktiven Form	58
31	Kristallstruktur des aktiven μ -oxo-Intermediats	59
32	Skalierung der Aktivität verschieden modifizierter Eisenkatalysatoren	61
33	Verschiedene di-/tri-, mono-/tri- und tri-/trisubstituierte Terpene	62
34	Chromatogramme zur Bildung von 110 mit [Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂ [11-5] und bei unterschiedlichen Temperaturen	62
35	Chromatogramme zur Bildung von 110 mit unterschiedlichen Katalysatoren	64
36	Eisenkatalysierte Umsetzung von (<i>S</i>)-Citronellen nach 5 min	65
37	Eisenkatalysierte Umsetzung von <i>O</i> -Nerylbenzoat nach 30 min	66
38	Eisenkatalysierte Umsetzung von 115 mittels Katalysator 19-5 nach 30 min bei RT	70
39	Eisenkatalysierte Umsetzung von 117 durch Eisenkatalysator 16-5, 18-5 und 19-5	71
40	Postulierte aktive Species bei Verwendung von Komplex [19-5] und 0.5 eq. Carbonsäure	72
41	Vergleich der Resultate zur C-H-Oxidation mit denen von <i>White</i> und <i>Jacobsen</i>	75
42	Strukturvisualisierung der Strukturdaten des Intermediates [103]	77
43	Computer-modelliertes Intermediat [107] auf Grundlage der Strukturdaten von [103]	78
44	μ -oxo-Verbrückung im berechneten binuklearen Eisenkomplex [107]	78
45	Abschirmung der μ -oxo-Verbrückung im berechneten binuklearen Eisenkomplex [107]	79
46	Synthese der Liganden nach modularen Prinzip und anschließende Komplexierung	80
47	Untersuchte Eisenkomplexe: Strukturen und Ausbeuten (über 4 Stufen)	80
48	Kristallstruktur des aktiven μ -oxo-Intermediats von [Fe(BPMEAN)](SbF ₆) ₂ [16-5] und des inaktiven μ -oxo-Intermediats	81
49	Kristallstruktur von [Fe(BPMEN)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂	109
50	Kristallstruktur von [Fe(BPMEN)Cl]-O-[Fe(BPMEN)Cl](PF ₆) ₂	112
51	Kristallstruktur von [Fe(BPMEN)Cl]-O-[Fe(BPMEN)Cl](BPh ₄) ₂	115
52	Kristallstruktur von [Fe(BPMPN)]Cl ₂	124
53	Kristallstruktur des Bisoxazolidin-Nebenprodukt	135
54	Kristallstruktur von [Fe(BPPH MEN)]Cl ₂	137
55	Kristallstruktur von [Fe(BPPH MEN)Cl]-O-FeCl ₃	138
56	Kristallstruktur von [Fe(BPPH MEN)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂	140

7. Anhang

57	Kristallstruktur von 1,3-Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)hexahydropyrimidin [83]	147
58	Kristallstruktur von BPMPEN-Diimin	153
59	Kristallstruktur des BPMEAN-Diimin	159
60	Kristallstruktur von [Fe(BPMEAN)]Cl ₂	164
61	Kristallstruktur von [Fe(BPMEAN)Cl]-O-[Fe(BPMEAN)Cl](PF ₆) ₂	168
62	Kristallstruktur von E,E-Cyclopentan-1,2-diondioxim [32]	183
63	Kristallstruktur <i>trans</i> -N,N'-Bis((R)-1-Phenylethyl)cyclopentan-1,2-diamin [42]	190
64	Kristallstruktur des [Fe(BPMCPN)]Cl ₂	196
65	Kristallstruktur des Kristallstruktur von BPMCN · NaCNBH ₃	202
66	Kristallstruktur von [Fe(BPMCN)]Cl ₂ [19-4]	205
67	Kristallstruktur von [Fe(BPCI)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂ [93b]	209
68	Kristallstruktur von BPPMCN-Diimin [20-1]	211

Schemen

Allgemeiner Teil (1-17)

Nr.	Titel	Seite
1	Enzymatisches <i>Trapping</i> einer reaktiven Sauerstoff-Spezies	3
2	Selektive Oxidation von Methan durch methanotropher Bakterien	4
3	<i>End on</i> und <i>side on</i> Anlagerung von Di-Sauerstoff	6
4	Bekannte Eisen-Oxo-Intermediate	6
5	Binuklearer Eisenkomplex im aktiven Zentrum der CH ₄ -Monooxygenase	7
6	Erste eisenkatalysierte Kreuzkupplung nach <i>Kochi</i>	10
7	Eisenkatalysierte Alkyl-/Alkyl-Kupplung	11
8	Fürstners synthetisierten Naturstoffs mittels Eisenkatalyse	11
9	Hydroxyl- und Hydroperoxo-Radikal Bildung der Fenton-Reaktion	12
10	Reaktiver binuklearer Eisenkomplex auf Basis von [Fe(BPMEN)](SbF ₆) ₂	15
11	Eisenkatalysierte Oxidationsreaktionen	15
12	Optimierte Verfahren zur C-H-Oxidation: iterative u. langsame Zugabe	17

Hauptteil (18-79):

13	Schematische Projektbeschreibung	18
14	Nicht-effektive Synthese von Diamin [7]	21
15	Effektive Einführung von Stickstoff und erfolgreiche Synthese von Diamin [7]	21
16	Synthese des C ₅ -cyclischen 1,2-Dioxims	25
17	Synthese von <i>trans</i> -1,2-Diaminocyclopentan [43]	26

7. Anhang

18	Synthese von 1,2-Diaminocyclopentan über das <i>trans</i> -Cyclopentan-1,2-diol	27
19	Hydrolyse des Ameisensäuremethylester	27
20	Hochdruck-Reduktion von <i>E,E</i> -Phenanthren-9,10-diondioxim [34]	28
21	Synthese des 1,2-Diphenyl-1,2-aminoethans [49]	28
22	Synthese des <i>trans</i> -9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamins	28
23	Verknüpfungsmöglichkeiten als erster Schritt des modularen Aufbaus von Tetraaminliganden	29
24	Modulares Prinzip über das 1,2-Bisimin [51]	29
25	Mögliche Ursache zur erfolglosen Bildung des 1,2-Diimins [53]	30
26	Alternative zur symmetrischen Knüpfung peripherer Amine	31
27	Modulares Prinzip über das Motiv [61]	32
28	Nebenreaktion bei der Diiminierung von 1,2-Diaminobenzol	34
29	Alternative Verknüpfung von 1,2-Diaminen mit geringem Diederwinkel	34
30	Kontrollexperiment der <i>in situ</i> -Reduktion des gebildeten Diimin-Gemischs und separate Reduktion des isolierten Diimins [11-1]	36
31	Methyl-verbrücktes Intermediat	37
32	Nachweis der Bildung und Verbrauch des Monomethylierungsprodukt [95a] und methylenverbrücktes Aminoal [95b] während der Dimethylierung mittels GC-MS	37
33	Oxazolidinbildung von tetradentaten Stickstoffdonorsystem [13-2]	38
34	Vorgeschlagener Mechanismus zur Oxazolidinbildung	39
35	Nicht erfolgreiche Komplexierung von Liganden [66-4], [99] und [106]	42
36	Allgemeines Koordinationsmuster für C2-verbrückte Liganden	43
37	Koordinationsmuster des C3-verbrückte Liganden BPMMPN [12-3]	44
38	Anionenaustausch mittels AgSbF ₆	48
39	Umsatzvergleich zwischen [Fe(4N-L)]Cl ₂ und Präkatalysator	50
40	Anionenaustauschreaktionen mit NaBPh ₄ und KPF ₆	51
41	<i>Jacobsen</i> und <i>White's</i> postulierte aktive Spezies	58
42	Ursache für Inaktivität verschiedener Eisenkomplexe in der Katalyse	59
43	Epoxidierung von (<i>S</i>)-Carvon mit Katalysator [11-5] und [13-5]	62
44	Epoxidierung von (<i>S</i>)-Carvon mit [16-5], [18-5] und [19-5]	63
45	Epoxidierung von Citronellen mit [11-5], [16-5], [18-5], [19-5]	64
46	Epoxidierung von <i>O</i> -Nerylbenzoat	65
47	Epoxidierung von Geranylacetat	67
48	Epoxidierung von Geranylaceton	67
49	Epoxidierung von Ölsäure	68
50	Epoxidierung von Linolsäure	69
51	Epoxidierung von [115]	69
52	Ferrier-Umlagerung und Epoxidierung von [117]	70
53	Epoxidierungen mit und ohne Einfluss von Carbonsäuren	72
54	Bildung des reaktiven Intermediats [107]	76
55	Eisenkatalysierte C-H-Oxidation und Epoxidierung	81

Tabellen

Hauptteil (18-72)

Nr.	Titel	Seite
1	Synthese verschiedener Amine über das zugehörige Monooxim	22
2	Synthese verschiedener Dioxime	23
3	Test-Zielsysteme der Diiminierung mittels Glyoxal, Butandion und 1,2-Pentandion	30
4	Diimin-Strukturen und Ausbeuten	32
5	Sekundäre Diamin-Strukturen und Ausbeuten	35
6	Liganden-Strukturen und Ausbeuten	40
7	Strukturparameter der Dichloro-Eisenkomplexe	45
8	Magnetisierung der Eisenkomplexe	46
9	Ausbeuten des Anionenaustausches	48
10	Strukturparameter der Eisenkomplex-Hexafluoroantimonate	49
11	Aktivitätsuntersuchungen in Abhängigkeit der Anionen	54
12	Katalytische Epoxidierung in Abhängigkeit der Konzentration	57
13	Eisenkatalysierte Epoxidierung mit unterschiedlichen Eisenkomplexen	57
14	Katalytische Epoxidierung in Abhängigkeit der Konzentration	60
15	Katalytische Epoxidierung verschiedener Alkene	73
16	Eisenkatalysierte C-H-Oxidation	74

Diagramme:

Hauptteil (18-72)

Nr:	Titel	Seite
1	Vergleich von $[\text{Fe}(\text{BPMMEN})](\text{SbF}_6)_2$ bei 1.0 mol% und 0.5 mol%	60
2	Vergleich von $[\text{Fe}(\text{BPPPhMEN})](\text{SbF}_6)_2$ und $[\text{Fe}(\text{BPMEAN})](\text{SbF}_6)_2$	61

Substrate

Nr.	Substratname
1	DPHA-Ligand: N-(Di(pyridin-2-yl)methyl)benzamid
2	TPA-Ligand: Trispicolylamin
3	<i>White-Chen-Kat.</i> : [Fe(<i>S,S</i> -PDP)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂
4	(1 <i>S</i> ,4 <i>S</i>)-4-Methylcyclohexylpivalat
5	(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-4-Hydroxy-4-methylcyclohexylpivalat
6	1-(Pyridin-2-yl)ethanimin
7	1-(Pyridin-2-yl)ethanamin
8	Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)amin
9	(Z)-1-(pyridin-2-yl)ethanonoxim
10-1	BPMEN-Diimin: <i>N,N'</i> -Bis(pyridin-2-ylmethylen)ethan-1,2-diimin
10-3	BPMEN-Ligand: <i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridine-2-ylmethyl)ethan-1,2-diamin
10-4	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)-eisen(II)]-dichlorid: [Fe(BPMEN)]Cl ₂
10-5	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)-eisen(II)]-di(hexa-fluoroantimonat): [Fe(BPMEN)(CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂
10-6	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)-eisen(II)]-di(hexafluorophosphat): [Fe(BPMEN)(CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂
10-7	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)-eisen(II)]-di(tetraphenylborat): [Fe(BPMEN)(CH ₃ CN) ₂](BPh ₄) ₂
10-8	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2-pyridylmethyl)-ethan-1,2-diamin)-eisen(II)]-di((tetrakis(3,5-trifluormethyl)phenyl)borat): [Fe(BPMEN)(CH ₃ CN) ₂](BArF) ₂
11-1	BPMMEN-Diimin: <i>N,N'</i> -Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyliden)ethan-1,2-diamin
11-2	BPMMEN-sek. Diamin: <i>N,N'</i> -Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamin
11-3	BPMMEN-Ligand: <i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)-ethan-1,2-diamin
11-4	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(1-(pyridyl-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamin)-eisen(II)]dichlorid: [Fe(BPMMEN)]Cl ₂
11-5	[(<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(1-(pyridyl-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamin)eisen(II)]dihexafluoroantimonat: [Fe(BPMMEN)](SbF ₆) ₂
12-1	BPMPN-Diimin: <i>N,N'</i> -Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyliden)-propan-1,3-diamin
12-2	BPMPN-sek. Diamin: <i>N,N'</i> -Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)-propan-1,3-diamin
12-3	BPMPN-Ligand: <i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)-propan-1,3-diamin

7. Anhang

- 12-4** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(1-(pyridyl-2-yl)ethyl)propan-1,3-diamin)-eisen(II)]dichlorid: [Fe(BPMMPN)]Cl₂
- 12-5** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(1-(pyridyl-2-yl)ethyl)propan-1,3-diamin)eisen(II)]dihexafluoroantimonat: [Fe(BPMMPN)](SbF₆)₂
- 13-1** BPPhMEN-Diimin: *N,N'*-Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)ethan-1,2-diimin
- 13-2** BPPhMEN-sek. Diamin: *N,N'*-Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)ethan-1,2-diamin
- 13-3** BPPhMEN-Ligand: *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)ethan-1,2-diamin
- 13-4** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)ethan-1,2-diamino)eisen(II)]dichlorid: [Fe(BPPhMEN)]Cl₂
- 13-5** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)ethan-1,2-diamino)eisen(II)]di(hexafluoroantimonat)
- 13-6** BPPhMEN-Ligand: [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)ethan-1,2-diamino)eisen(II)]di(hexafluorophosphat)
- 13-7** BPPhMEN-Ligand: [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)ethan-1,2-diamino)eisen(II)]di(tetraphenylborat)
- 13-8** BPPhMEN-Ligand: [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)ethan-1,2-diamino)eisen(II)]di(tetrakis(3,5-(trifluormethyl)-phenyl)borat)
- 14-2** BPPhMPN-sek. Diamin: *N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)propan-1,3-diamin
- 14-3** BPPhMPN-Ligand: *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)propan-1,3-diamin
- 14-4** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)propan-1,3-diamino)eisen(II)]dichlorid: [Fe(BPPhMPN)]Cl₂
- 14-5** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)propan-1,3-diamino)eisen(II)]di(hexafluoroantimonat): [Fe(BPPhMPN)(CH₃CN)₂](SbF₆)₂
- 13-5** BPPhMEN-Ligand: [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)ethan-1,2-diamino)eisen(II)]di(hexafluoroantimonat)
- 15-1** BPMPEN-Diimin: *trans-E,E*-1,2-Diphenyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-yl-methyl)ethan-1,2-diimin
- 15-2** BPMPEN-sek. Diamin: *trans-N,N'*-bis(pyridin-2-yl-methyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin
- 15-3** BPMPEN-Ligand: *trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-yl-methyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin
- 16-1** BPMEAN-Diimin: *rac-trans-N,N'*-Bispicolyl-9,10-dihydro-9,10-ethano-anthracen-11*E*,12*E*-diimin
- 16-2** BPMEAN-sek. Diamin: *rac-trans-N,N'*-Bispicolyl-9,10-dihydro-9,10-ethano-anthracen-11,12-diamin
- 16-3** BPMEAN-Ligand: *trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-yl-

7. Anhang

- methyl)-9,10-dihydro-9,10-ethano-anthracen-11,12-diamin
- 16-4** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-yl-methyl)-9,10-dihydro-9,10-ethano-anthracen-11,12-diamino)eisen(II)]dichlorid:
[Fe(BPMEAN)]Cl₂
- 16-5** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-yl-methyl)-9,10-dihydro-9,10-ethano-anthracen-11,12-diamino)eisen(II)]di(hexafluoroantimonat)
- 16-6** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-yl-methyl)-9,10-dihydro-9,10-ethano-anthracen-11,12-diamino)eisen(II)]di(hexafluorophosphat)
- 16-7** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-yl-methyl)-9,10-dihydro-9,10-ethano-anthracen-11,12-diamino)eisen(II)]di(tetraphenylborat)
- 17-1** BMPMEAN-Diimin: *trans-N,N'*-Bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11*E*,12*E*-diimin
- 17-2** BMPMEAN-sek. Diamin: *trans-N,N'*-bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
- 17-3** BMPMEAN-Ligand: *trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
- 17-4** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamino)eisen(II)]dichlorid: [Fe(BMPMEAN)]Cl₂
- 17-5** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamino)eisen(II)]di(hexafluoroantimonat)
- 18-1** BPMCPN-Diimin: *trans-N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclopentan-1,2-diimin
- 18-2** BPMCPN-sek. Diamin: *N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-cyclopentan-1,2-diamin
- 18-3** BPMCPN-Ligand: *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-cyclopentan-1,2-diamin
- 18-4** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-cyclopentan-1,2-diamino)eisen(II)]dichlorid: [Fe(BPMCPN)]Cl₂
- 18-5** [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-cyclopentan-1,2-diamino)eisen(II)]di(hexafluoroantimonat)
- 19-1** BPMCN-Diimin: *trans-N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diimin
- 19-2** BPMCN-sek. Diamin: *N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-cyclohexan-1,2-diamin
- 19-3** BPMCN-Ligand: *trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)-cyclohexan-1,2-diamin
- 19-4** [(*trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamino)-eisen(II)]dichlorid: [Fe(BPMCN)]Cl₂
- 19-5** [(*trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamino)-eisen(II)]di(hexafluoroantimonat)
- 19-8** [(*trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamino)-eisen(II)]di(tetrakis(3,5-(trifluormethyl)phenyl)borat)
- 20-1** BPMCN-Diimin: *N,N'*-Bis((6-methylpyridin-2-yl)methyl)-

7. Anhang

- cyclohexan-1,2-diimin
- 20-2 BMPMCN-sek. Diamin: *N,N'*-Bis((6-methylpyridin-2-yl)methyl)-cyclohexan-1,2-diamin
- 20-3 BMPMCN-Ligand: *trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-Bis((6-methylpyridin-2-yl)methyl)-cyclohexan-1,2-diamin
- 21 (E)-2-Bromobenzaldehydoxim
- 22 (2-Bromophenyl)methanamin
- 23 Benzophenonoxim
- 24 Diphenylmethanamin
- 25 (Z)-Phenyl(pyridin-2-yl)methanonoxim
- 26 Phenyl(pyridin-2-yl)methanamin
- 27 (Z)-1-(Thiophen-2-yl)ethanonoxim
- 28 1-(Thiophen-2-yl)ethanamin
- 29 (Z)-phenyl(thiophen-2-yl)methanonoxim
- 30 Phenyl(thiophen-2-yl)methanamin
- 31 (1*E*,2*E*)-3-Methylcyclopentan-1,2-diondioxim
- 32 (1*E*,2*E*)-Cyclopentan-1,2-diondioxim
- 33 (1*E*,2*E*)-Cyclohexan-1,2-diondioxim
- 34 (9*E*,10*E*)-Phenanthren-9,10-diondioxim
- 35 1,2-Diaminocyclohexan
- 36 (1*E*,2*E*)-Acenaphthylen-1,2-diondioxim
- 37 Diethyl-4,5-dihydroxycyclopenta-3,5-dien-1,3-dicarboxylat
- 38 *trans*-Cyclopentan-1,2-diolformiat
- 39 Cyclopentan-1,2-dion
- 40 *trans*-2-(((*S*)-1-phenylethyl)amino)cyclopentanol
- 41 Azridin C₅
- 42 chirale Diamin
- 43 1,2-Diaminocyclopentan
- 44 *trans*-Cyclopentan-1,2-diol
- 45 *trans*-Cyclopentan-1,2-diol-Dimesylat
- 46 *trans*-Diazidocyclopentan
- 47 Phenanthren-9,10-diamin
- 48 2,3-diphenyl-1,4-diazaspiro[4.5]deca-1,3-diene
- 49 *trans*-1,2-Diamino-1,2-diphenylethan
- 50 *trans*-9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
- 51 1,2-Ethandiyliidin-Motiv
- 52 (*S,S*)-*N,N'*-1,2-Ethandiyliiden-bis(phenylethylamin)
- 53 *N,N'*-Ethan-1,2-diyliiden-bis(1-(pyridin-2-yl)methylamin)
- 54 *N,N'*-Ethan-1,2-diyliiden-bis(1-phenylmethanamin)
- 55 *N,N'*-Butan-2,3-diyliiden-bis(1-phenylmethanamin)
- 56 *N,N'*-Cyclopentan-1,2-diyliidene-bis(1-phenylmethanamin)
- 57 *N,N'*-Butan-2,3-diyliiden-bis(1-(pyridin-2-yl)methanamin)
- 58 *N,N'*-Ethan-1,2-diyliidene-bis(1-(pyridin-2-yl)ethanamin)

7. Anhang

- 59 N,N'-Cyclopentan-1,2-diylidene-bis(1-(pyridin-2-yl)methanamin)
- 60 (*E,E*)-*N,N'*-Dibenzylidenethan-1,2-diamin
- 61 1,2-Benzyliden-Motiv
- 62-1 BPMPN-Diimin: *N,N'*-Bis(pyridinyl-2-ylmethyl)propan-1,3-diimin
- 62-2 BPMPN-sek. Diamin: *N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)propan-1,3-diamin
- 62-3 BPMPN-Ligand: *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-propan-1,3-diamin
- 62-4 [(*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)propan-1,3-diamin)-eisen]dichlorid
- 63-1 BTMPN-Diimin: *N,N'*-Bis(thiophen-2-ylethyliden)propan-1,3-diamin
- 63-2 BTMPN-sek. Diamin: *N,N'*-Bis(thiophen-2-ylmethyl)propan-1,3-diamin
- 63-3 BTMPN-Ligand: *N,N'*-Bis(thiophen-2-ylethyliden)propan-1,3-diamin
- 64-1 BTMCN-Diimin: *rac-trans-N,N'*-Bis(thiophen-2-ylmethylen)cyclohexan-1,2-diamin
- 64-2 BTMCN-sek. Diamin: *rac-trans-N,N'*-Bis(thiophen-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin
- 64-3 BTMCN-Ligand: *rac-trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(thiophen-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin
- 65-1 BTMEAN-Diimin: *rac-trans-N,N'*-Bis(thiophen-2-ylmethylen)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
- 65-2 BTMEAN-sek. Diamin: *rac-trans-N,N'*-Bis(thiophen-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
- 65-3 BTMEAN-Ligand: *rac-trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(thiophen-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
- 66-1 BQMCN-Diimin: *rac-trans-N,N'*-Bis(quinolin-2-ylmethylen)cyclohexan-1,2-diamin
- 66-2 BQMCN-Diamin: *rac-trans-N,N'*-Bis(quinolin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin
- 66-3 BQMCN-Diamin: *rac-trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-Bis(quinolin-2-ylmethyl)cyclohexan-1,2-diamin
- 67-1 BQMEAN-Diimin: *rac-trans-N,N'*-Bis(quinolin-2-ylmethylen)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
- 67-1 BQMEAN-sek. Diamin: *rac-trans-N,N'*-Bis(quinolin-2-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
- 68-1 BNMEAN-Diimin: *rac-trans-N,N'*-Bis(pyridin-3-ylmethylen)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
- 68-2 BNMEAN-sek. Diamin: *rac-trans-N,N'*-Bis(pyridin-3-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
- 68-3 BNMEAN-Ligand: *rac-trans-N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(pyridin-3-ylmethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
- 69 Fumarsäuredichlorid
- 70 *N*-(1-Pyridin-2-ylethyl)benzamid
- 71 *N,N'*-Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)oxalamid

7. Anhang

- 72 *rac*-*N,N'*-Bis[phenyl(pyridine-2-yl)methyl]ethandiamid (nur Ex-Teil)
- 73 *rac*-*N,N'*-Bis[phenyl(thiophen-2-yl)methyl]ethandiamid (nur Ex-Teil)
- 74 Phenanthren-9,10-diamin (nur Ex-Teil)
- 75 2-(Pyridin-2-yl)-1*H*-benzo[*d*]imidazol
- 76 [Fe(BPMEN)Cl]-O-[Fe(BPMEN)Cl](PF₆)₂
- 77 [Fe(BPMEN)Cl]-O-[Fe(BPMEN)Cl](BPh₄)₂
- 78 [Fe(BPMEN)Cl]-O-[Fe(BPMEN)Cl](BArF)₂
- 79 *N*-Methyl-*N,N'*-bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)propan-1,3-diamin
- 80 1,3-Bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)hexahydropyrimidin
- 81 *N*-Methyl-*N'*-(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)-2-(4-phenyl-4-(pyridin-2-yl)oxazolidin-3-yl)ethanamin
- 82 1,2-Bis(4-phenyl-4-(pyridin-2-yl)oxazolidin-3-yl)ethan
- 83 1,3-Bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)hexahydropyrimidin
- 84 [Fe(BPMEAN)Cl]-O-[Fe(BPMEAN)Cl](PF₆)₂
- 85 [Fe(BPMEAN)Cl]-O-[Fe(BPMEAN)Cl](BPh₄)₂
- 86 1,2-Diaminocyclopentan Dihydrochlorid
- 87 Cyclopentenoxid
- 88 allgemeine Struktur: [Fe(4N-L)]Cl₂
- 89 allgemeine Struktur: [Fe(4N-L)](SbF₆)₂
- 90 Intermediat: [Fe(4N-L)Cl] · PF₆
- 91 [Fe(4N-L)Cl]-O-[Fe(4N-L)Cl](PF₆)₂
- 92 [Fe(BPMEN)Cl]-O-[Fe(BPMEN)Cl](BArF)₂
- 93a [(*trans*-*N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclo-hexan-1,2-diimino)-eisen(II)]dichlorid: [Fe(BPCI)]Cl₂
- 93b [(*trans*-*N,N'*-Bis(pyridin-2-ylmethyl)cyclo-hexan-1,2-diimino)-eisen(II)]di(hexafluoroantimonat): [Fe(BPCI)](SbF₆)₂
- 94 *trans*-1,3-Bis(pyridin-2-ylmethyl)octahydro-1*H*-benzo[*d*]imidazol
- 95 *N*-Methyl-*N,N'*-bis(1-(pyridin-2-yl)ethyl)ethan-1,2-diamin
- 96 Azamethanol-Intermediat
- 97 Oxa-Iminium-Intermediat
- 98 (*1R,2R*)-*N,N'*-Di(quinolin-2-yl)cyclohexan-1,2-diamin
- 99 *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-di(quinolin-2-yl)cyclohexan-*1R,2R*-diamin
- 100 aktive Spezies des [Fe(BPMEN)](SbF₆)₂
- 101 SilberBArF
- 102 Silbertetraphenylborat
- 103 aktive Spezies des [Fe(BPMEAN)](SbF₆)₂
- 104 *N,N'*-Bis(2-methylphenyl)ethandiamid
- 105 Bisindol
- 106 1,1'-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-2,2'-bisindol
- 107 aktive Spezies des [Fe(BMPMEAN)](SbF₆)₂
- 108 Hexensäure-Epoxid
- 109 Hexensäure-tert-butylester-Epoxid
- 110 Carvon-Epoxid

7. Anhang

- 111 Citronellen-Epoxid
- 112 O-Bz-Nerol-Epoxid
- 113 Geranylacetat-Epoxid
- 114 Geranylaceton-Epoxid
- 115 6,7-Didesoxy-1,2:3,4-Di-*O*-iso-propyliden- α -D-galacto-hept-6-enpyranose
- 116 Epoxid von 115
- 117 Ferrierumlagerungsprodukt
- 118 Epoxid von 117
- 119 (1*S*,4*S*)-Methylcyclohexylpivalat
- 120 (1*R*,4*R*)-4-Hydroxy-4-methylcyclohexylpivalat
- 121 Abitiensäure
- 122 Abitiensäuremethylester
- 123 reduzierte Abitiensäuremethylester
- 124 1-Brom-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol
- 125 AgBArF = Silber(I)-tetrakis(3,5-(trifluormethyl)benzen)borat
- 126 Tributylammonium-tris[benzen-1,2-diolato]phosphat
- 127 Tetrachlorpyrocatechol
- 128 Tributylammonium-tris[3,4,5,6-tetrachlorobenzen-1,2-diolato]phosphat

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
abs.	absolut(e)
acac	Acetylacetonat
AEP	Allgemeines Epoxidierungsprotokoll
Ar	aromatischer Rest
ax.	axial
a.u.	atomic units
B.M.	Bohrsches Magneton
BPMEN	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)ethan-1,2-diamin
BPBP	1,1'-Bis(pyridin-2-ylmethyl)-2,2'-bispyrrolidin
BPMPN	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)propan-1,3-diamin
BMPMEAN	trans- <i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(6-methylpicolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
BPMCN	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,2-diaminocyclohexan
BPMCPN	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,2-diaminocyclopentan
BPMEAN	trans- <i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(picolyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diamin
BPMMEN	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(methyl(pyridin-2-yl)methyl)-1,2-diaminoethan
BPMMPN	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(methyl(pyridin-2-yl)methyl)-1,2-diaminopropan
(<i>S</i>)-BPPEEN	<i>N,N'</i> -Bis((<i>S</i>)-1-phenylethyl)- <i>N,N'</i> -bis(pyridin-2-ylmethyl)-1,2-diaminoethan
BPPhMEN	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)-1,2-diaminoethan
BPPhMPN	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)-1,2-diaminopropan
br.	verbreitertes
cm ⁻¹	reziproke Zentrimeter; Einheit der Wellenzahl
CDCl ₃	deuteriertes Chloroform
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
d	Duplett
dd	Duplett vom Duplett
DCM	Dichlormethan
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Ethylenglycoldimethylether
DS	Diastereomer

δ	chem. Verschiebung
ϵ	Extinktionskoeffizient
EPR	Elektronen-Spin-Resonanz
ESI-MS	Elektronenspray Ionisation Mass Spectroscopy
eq.	Äquivalente
Et	Ethyl
FAB-MS	Fast Atom Bombardment
FAD	Flavin-Adenin-Dinukleotid
FMN	Flavinmononucleotid
GC-MS	Gaschromatographie mit massenspektrometrischen Detektor
h	Stunde
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
hs	high-spin
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
HR-MS	high resolution mass spectrometry
IR	Infrarot
KMR	kanzerogen, mutagen, reproduktionstoxisch
Lit.	Literaturwert
mCPBA	meta-Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MeOH	Methanol
Methode A	DB-50_S
Methode B	DB-50_S[Et ₂ O]
Methode C	DB-100_S
Methode D	DB-100_L
[M]	Molpeak
[M+H]	Molpeak plus ein Proton
[M-H]	Molpeak minus ein Proton
m	Multiplett
$m_{\text{gef.}}$	gefundenene Masse
$m_{\text{ber.}}$	berechnete Masse
min	Minute
MMO	Methan-Monooxygenase
NADPH	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat
NaOH	Natriumhydroxid
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon

n. isol.	nicht isolierbar
n.f.	nicht feststellbar
n.z.	nicht zuordbar
ls	low-spin
R-Wert	kristallographische Gütefaktor für eine Verfeinerung
R _f	Retentionsfaktor
R(int)	interne R-Wert
rsm	recovered starting material
ppm	part per million
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
Py	Pyridin-2-yl
RC	Retention der Konfiguration
RKSA	Röntgenkristallstrukturanalyse/analytik
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sh	sharp
solv.	Solventmolekül
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
T _B	Siedepunkt
T _M	Schmelzpunkt
TBP	Tris[benzen-1,2-diolato]phosphat(V)
TPA	Tris(2-pyridylmethyl)amin
TTCBP	Tris[3,4,5,6-tetrachlorobenzen-1,2-diolato]phosphat(V)
TTP-F	5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphinato-Ligand
TON	Turn Over Number
UV	Ultraviolett
w	weak
wR2	gewichteter Residualwert der Verfeinerung einer Kristallstruktur

Sicherheitshinweise (H/P-Sätze)

Substratname	GHS-Kodierung	H/P-Sätze
2-Acetylpyridin	GHS07	H-Sätze: 315-319-335, P-Sätze: 261-305+351+338
Acetonitril	GHS02, GHS07	H-Sätze: 225-332-302-312-319, P-Sätze: 210-305+351+338-403+235
Ammoniak	GHS04, GHS05, GHS06, GHS09	H-Sätze: 221-331-314-400, P-Sätze: 210-260-280-273-304+340-303+361+353-305+351+338-315-377-381-405-403
Ammoniumchlorid	GHS07	H-Sätze: 302-319, P-Sätze: 305+351+338
Anthracen	GHS07, GHS09	H-Sätze: 315-319-335-410, P-Sätze: 261-273-305+351+338-501
1,2-Diaminobenzol	GHS06, GHS07, GHS09	H-Sätze: 351-341-332-312-301-319-317-410, P-Sätze: 281-273-302+352-305+351+338-309+310
Benzil	GHS07	H-Sätze: 315-319, P-Sätze: 302+352-305+351+338
Benzoylchlorid	GHS06, GHS08	H-Sätze: 332-312-302-314-317, P-Sätze: 280-305+351+338-310
Benzoylpyridin	GHS07	H-Sätze: 315-319-335, P-Sätze: 261-305 +351+338
(2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl)	GHS07	H-Sätze: 315-319-335, P-Sätze: 280-305+351+338
2-Brombenzaldehyd	GHS08	H-Sätze: 315-319-335, P-Sätze: 261-305+351+33
n-Butyllithium	GHS02, GHS05, GHS07, GHS08, GHS09	H-Sätze: 225-250-304-314-336-361-373-411, P-Sätze: 210-222-231-261-
<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure	GHS08	H-Sätze: 315-317-319-335, P-Sätze: 261-280-305+351+338
2-Chlorquinolin	GHS08	H-Sätze: 315-319-335, P-Sätze: 261-305+351+338
Cyclohepten	GHS02, GHS07, GHS08	H-Sätze: 225, P-Sätze: 210
Cyclopenten	GHS02, GHS07, GHS08	H-Sätze: 225-302-304-312-315-319-335, P-Sätze: 210-261-280-301+310-305+351+338-331
1,2-Diaminocyclohexan	GHS05	H-Sätze: 314, P-Sätze: 280-305+351+338-310
1,3-Diaminopropan	GHS02, GHS05, GHS06	H-Sätze: 226-312-302-314-334-317, P-Sätze: 280-305+351+338-304+340-302+352-309-310
Dichlormethan	GHS07	H-Sätze: 351, P-Sätze: 281-308+313
Diethylether	GHS02, GHS08	H-Sätze: 224-302-336, P-Sätze: 210-P240-403+235
Dimethylformamid	GHS02, GHS07, GHS08	H-Sätze: 360D-226-332-312-319 P-Sätze: 201-302+352-305+351+338-308+313
Eisenchlorid	GHS05, GHS08	H-Sätze: 302-315-318, P-Sätze: 280-302+352-305+351+338
Essigsäureethylester	GHS02, GHS08	H-Sätze: 225-319-336, P-Sätze: 210-240-305+351+338
Ethylendiamin	GHS02, GHS05, GHS07, GHS08	H-Sätze: 226-312-302-314-334-317, P-Sätze: 280-305+351+338-304+340-302+352-309-310
Essigsäure	GHS02, GHS05,	H-Sätze: 226-314, P-Sätze: 280-301+330+331-307+310-305+351+338
Formaldehyd-Lösung	GHS05, GHS06, GHS07	H-Sätze: 351-331-311-301-314-317, P-Sätze: 301+310-303+361+353-305+351+338 320-361-405-501
Fumarsäure	GHS07	H-Sätze: 319, P-Sätze: 305+351+338
n-Hexan	GHS02, GHS07, GHS08 GHS09	H-Sätze: 225-361f-304-373-315-336-411, P-Sätze: 210-240-273-301+310-331-302+352-403+235
Hydroxylamin Hydrochlorid	GHS05, GHS07, GHS08 GHS09	H-Sätze: 290-351-312-302-373-319-315-317-400, P-Sätze: 273-281-302+352-305+351+338-308+313
Kaliumhexafluorophosphat	GHS05	H-Sätze: 314, P-Sätze: 280-305+351+338-310
Kalium-tert-butanolat	GHS02, GHS05,	H-Sätze: 228-252-314, P-Sätze: 210-235+410-280-305+351+338-310
Lithium	GHS02, GHS05	H-Sätze: 260-314, P-Sätze: 223-231+232-280-305+351+338-370+378-422
Lithiumperchlorat	GHS03, GHS08	H-Sätze: 272-315-319-335, P-Sätze: 220-261-305+351+338
Mesylchlorid	GHS05, GHS06	H-Sätze: 300-310-315-318-330, P-Sätze: 260-264-280-284-302+350+338
Methanol	GHS02, GHS06, GHS07	H-Sätze: 225-331-311-301-370, P-Sätze: 210-233-280-302+352
2-Methylanilin		H-Sätze: 350-331-301-319-400, P-Sätze: 201-273-309+310

(S)- α -Methylbenzylamin	GHS05, GHS06	H-Sätze: 302-311-314, P-Sätze: 280-305+351+338-310
6-Methylpyridin-2-carboxaldehyd	GHS07	H-Sätze: 315-319-335, P-Sätze: 261-305+351+338
Methyliodid	GHS06, GHS08	H-Sätze: 351-312-331-301-335-315, P-Sätze: 261-280-301+310-311
Natrium	GHS02, GHS05	H-Sätze: 260-314, P-Sätze: 280-301+330+331-305+351+338-309-310-370+378-422
Natriumazid	GHS06, GHS09	H-Sätze: 300-400-410, P-Sätze: 273-309-310
Natriumcarbonat	GHS08	H-Sätze: 319, P-Sätze: 260-305+351+338
Natriumhydroxid-Lösung	GHS05	H-Sätze: 314-290, P-Sätze: 280-301+330+331-309+310-305+351+338
Natriumtetraphenylborat	GHS06	H-Sätze: 301, P-Sätze: 301+310
Oxalychlorid	GHS06	H-Sätze: 331-335-314, P-Sätze: 309+310-304+340-301+330+331
Oxalsäurediethylester	GHS08	H-Sätze: 302-319, P-Sätze: 305+351+338
Palladium	GHS02, GHS08	H-Sätze: 228-315-319-335, P-Sätze: 210-261-305+351+338
Phenanthren-9,10-dion	GHS07	H-Sätze: 315-319-335, P-Sätze: 261-305+351+338
2-Propanol	GHS02, GHS08	H-Sätze: 225-319-336, P-Sätze: 210-233-305+351+338
2-Picolychlorid Hydrochlorid	GHS005, GHS07	H-Sätze: 302-314, P-Sätze: 280-305+351+338-310
Pyridin		H-Sätze: 225-332-312-302, P-Sätze: 210-233-302+352
2-Pyridincarboxaldehyd	GHS08	H-Sätze: 302-315-317-318-330-335, P-Sätze: 260-280-284-305+351+338
2-Quinolincarboxaldehyd	GHS07, GHS08	H-Sätze: 315-319-335, P-Sätze: 261-305+351+338
Salzsäure	GHS05, GHS08	H-Sätze: 314-335 P-Sätze: 260-301+330+331-303+361+353-305+351+338-405-501
Schwefelsäure	GHS05, GHS08	H-Sätze: 314, P-Sätze: 280-301+330+331-309-310-305+351+338
Silberhexafluoroantimonat	GHS05, GHS08	H-Sätze: 302-332-411, P-Sätze: 273
Silberhexafluorophosphat	GHS05, GHS08	H-Sätze: 314, P-Sätze: 280-301+330+331-305+351+338-309+310
Silbertetrafluoroborat	GHS05, GHS08	H-Sätze: 314, P-Sätze: 280-305+351+338-310
Tetrahydrofuran	GHS02, GHS07, GHS07	H-Sätze: 225-319-335-351, P-Sätze: 210-233-243-305+351+338
2-Thiophencarboxaldehyd	GHS08	H-Sätze: 302-315-319-335, P-Sätze: 261-305+351+338
Thiophen-2-ylethanon	GHS08	H-Sätze: 300-311-331, P-Sätze: 261-264-280-301+310-311
Triethylamin	GHS02, GHS05, GHS08	H-Sätze: 225-332-312-302-314, P-Sätze: 210-280-303+361+353-305+351+338-310-312
Wasserstoffperoxid	GHS05, GHS08	H-Sätze: 271-302-314-332-335, P-Sätze: 220-261-280-305+351+338-310
Zink	GHS09	H-Sätze: 260-250-410, P-Sätze: 222-223-231+232-273-370+378-422

Legende der GHS-Pikogramme und deren Kodierung/Chiffre



GHS01



GHS02



GHS03



GHS04



GHS05



GHS06



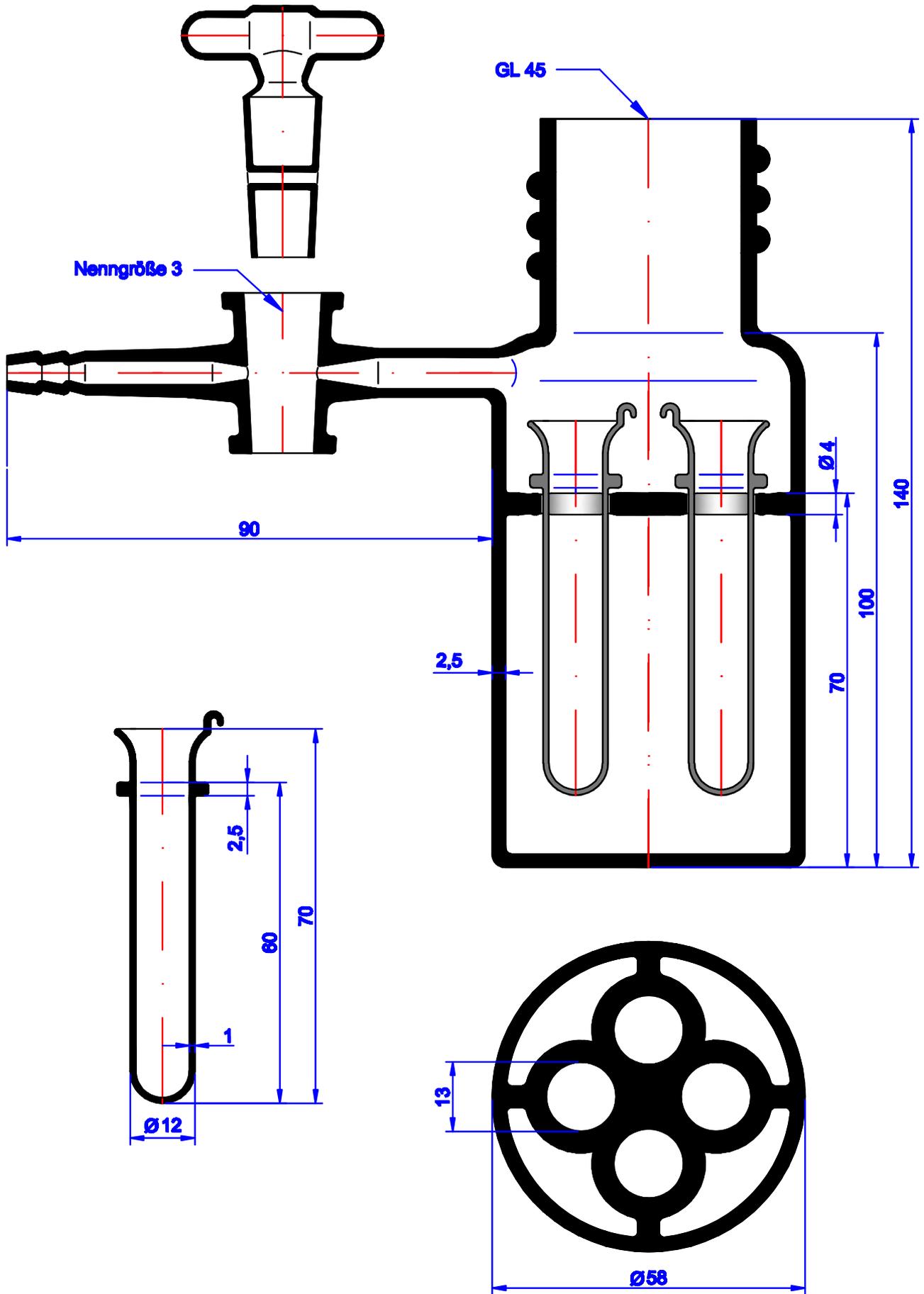
GHS07



GHS08



GHS09



Gezeichnet:	16.09.2010	Stephan Eckert
Geändert:		
Maßstab:	Kristallisationsapparatur	
1:1		

UNIVERSITÄT LEIPZIG
 Fakultät Chemie & Mineralogie
 Glasbläserwerkstatt
 Johannisallee 29
 04103 Leipzig
 Tel.: 0341/87 38 031
 E-Mail: st.eckert@chem.uni-leipzig.de