

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Sebastian Wiesner  
aus Oschatz

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2009



**Untersuchungen zur Darstellung und Anwendung  
neuer Bispidin-Übergangsmetall-  
verbindungen**

Gutachter:

Prof. Dr. Peter Comba

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel



**- Meinen Eltern -**



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2006 bis August 2009 unter der Betreuung von Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Ein Teil der Experimente wurde im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes von Februar 2008 bis März 2008 am ICIQ, Tarragona, Spanien unter der Betreuung von Prof. Dr. Antoni Llobet durchgeführt.

Auszüge wurden und werden in "Dalton Transactions" und "Inorganic Chemistry" veröffentlicht.

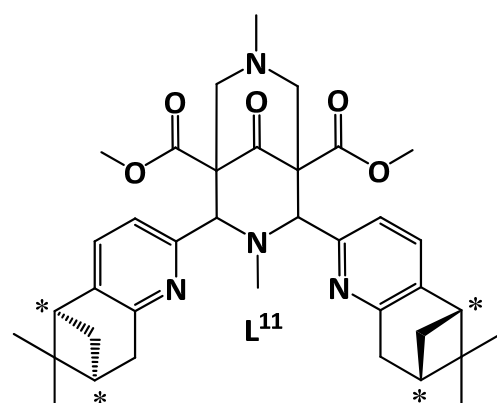
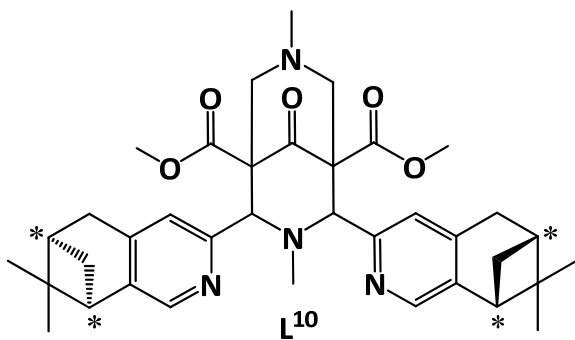
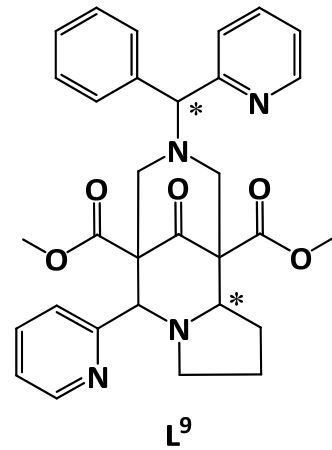
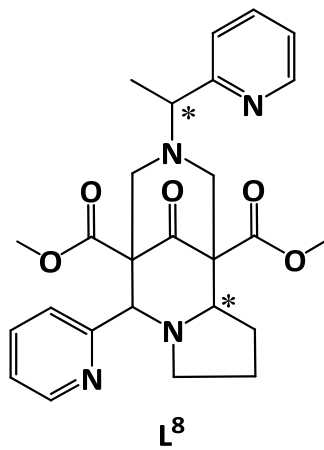
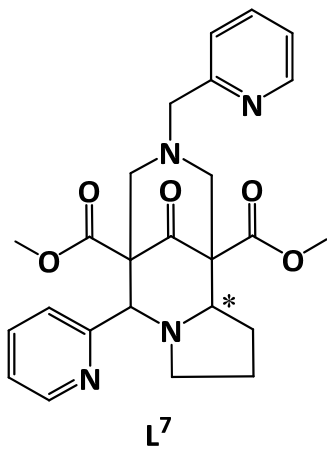
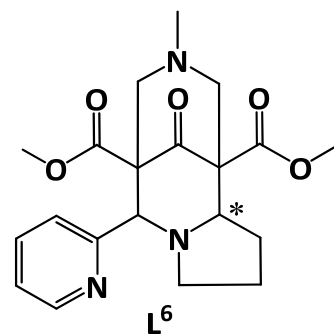
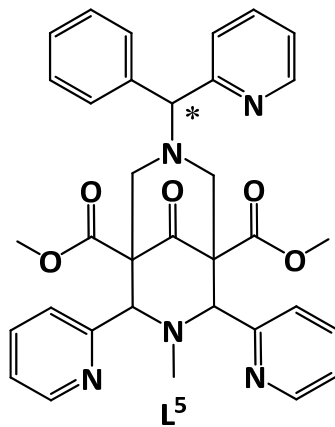
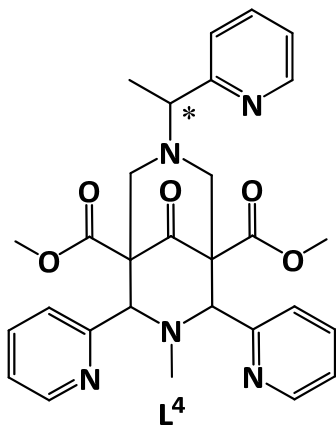
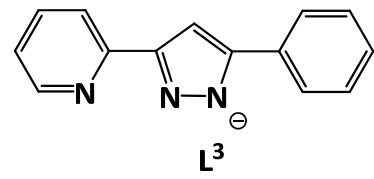
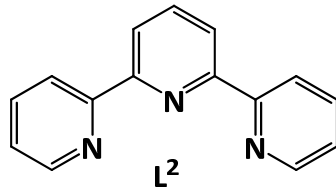
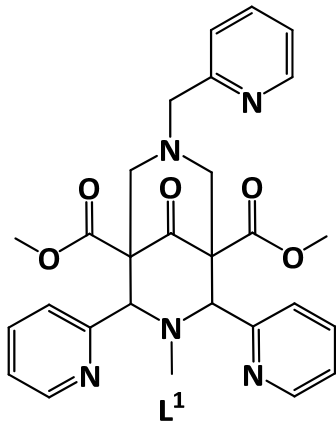




---

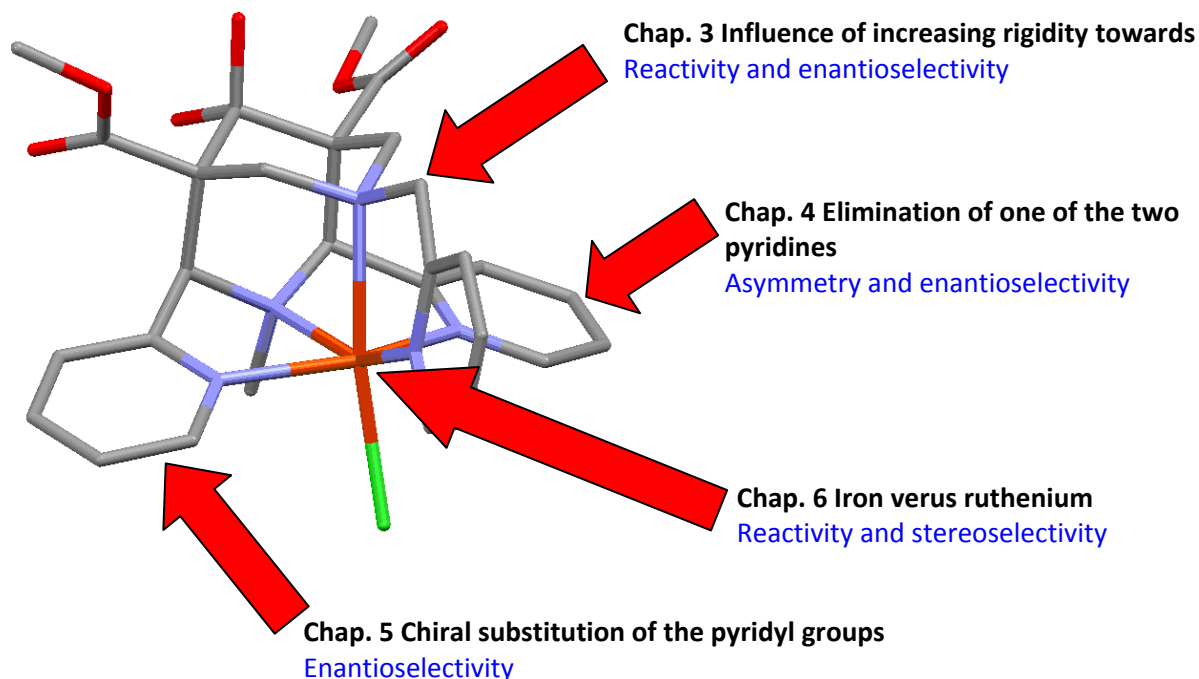
<b>1. ABSTRACT</b>	<b>1</b>
<b>2. EINLEITUNG</b>	<b>3</b>
2.1 Überblick über die Chemie der 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanderivate	3
<b>3. SYNTHESE SUBSTITUIERTER 3,7-DIAZABICYCLO[3.3.1]NONAN-DERIVATE</b>	<b>9</b>
3.1 Überblick	9
3.3 Synthese der Liganden	19
3.4 Synthese und Eigenschaften der Fe <sup>II</sup> -Koordinationsverbindungen	23
3.5 Katalytische Eigenschaften der Fe <sup>II</sup> -Koordinationsverbindungen	29
3.5.1 Überblick	29
3.5.2 Katalytische Aktivität in der Epoxidierung von Alkenen	31
<b>4. SYNTHESE CHIRALER 3,7-DIAZATRICYCLO[3.3.3<sup>3,4</sup>.1]DODECAN-DERIVATE</b>	<b>35</b>
4.1 Überblick	35
4.2 Synthese und Eigenschaften der Liganden	37
4.3 Synthese und Eigenschaften der Fe <sup>II</sup> -Komplexe	44
4.4 Synthese und Eigenschaften der Cu <sup>II</sup> -Komplexe	46
4.4.1 Überblick	46
4.4.2 Synthese und Eigenschaften der Cu <sup>II</sup> -Koordinationsverbindungen mit L <sup>7</sup> -L <sup>9</sup>	47
<b>5. SYNTHESE CHIRALER BISPIDINDERIVATE AUS NATURSTOFFEN</b>	<b>55</b>
5.1 Überblick	55
5.2 Synthese der Liganden	58
<b>6. EISEN VERSUS RUTHENIUM</b>	<b>64</b>
6.1 Überblick	64
6.2 Synthese der Ru <sup>II</sup> -Bispidinkomplexe	67
6.3 Epoxidierungskatalyse im Vergleich Eisen - Ruthenium	73
6.3.1 Analyse mittels quantenchemischer Rechnungen	78
6.4 Die Aktivität von [(L <sup>1</sup> )Ru(OH <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> als Sulfoxidationskatalysator	84
6.4.1 DFT-Analyse der Sulfoxidationsreaktionen	92

<b>7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>96</b>
<b>8. EXPERIMENTE</b>	<b>99</b>
8.1. Instrumente und Chemikalien	99
8.2 Synthese der Vorstufen	101
8.3 Synthese der Liganden	114
8.4 Synthese der Ru <sup>II</sup> -Verbindungen	121
8.5 Synthese der Fe <sup>II</sup> -Verbindungen	123
8.6 Synthese der Cu <sup>II</sup> -Verbindungen	125
8.7 Katalyseexperimente	128
<b>ANHANG A - KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN</b>	<b>130</b>
<b>ANHANG B - VERWENDETE ABKÜRZUNGEN</b>	<b>137</b>
<b>ANHANG C REFERENZELEKTRODEN</b>	<b>139</b>





## 1. Abstract

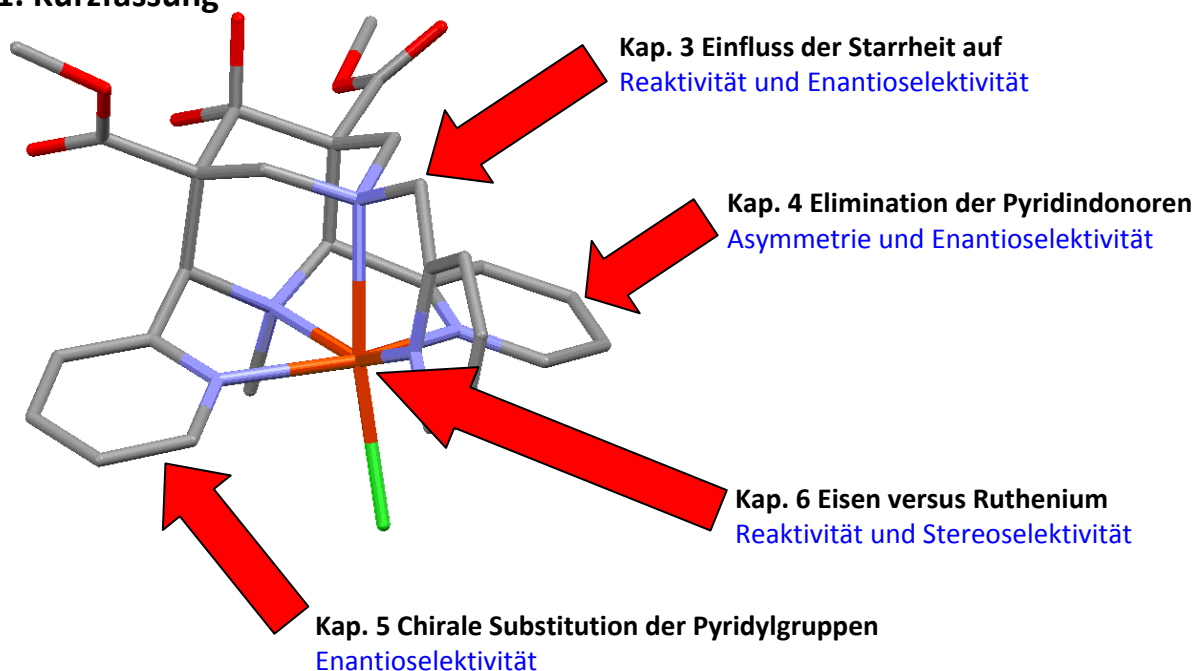


This thesis deals with specific structural changes to a catalyst in order to directly influence the reactivity and selectivity of the catalytic reaction. Due to their marvellous structural properties, bispidine ligands and their complexes were studied in detail. A new class of chiral bispidines and their copper and iron complexes were synthesized and characterized thoroughly.

With general concepts of ligand design, an increased rigidity of the coordination sphere was achieved with two chiral ligands. As expected this was found to increase the reduction potentials of the corresponding  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  couple and consequently leads to a higher epoxidation activity of the catalysts. Moreover, four new tricyclic bispidine ligands where one of two pyridine groups in 2,4-position was eliminated, were synthesized. The properties of the resulting ligands and complexes were analyzed thoroughly.

Futhermore, a new synthetic route to chiral bispidines using natural components is presented. With this concept, the possibility of a modular synthesis leading to chiral tetra- and pentadentate ligands is given. The extension of the bispidine coordination chemistry to ruthenium yielded new insights into the activity and stereoselectivity of epoxidation processes. The electronic properties were studied in detail in comparison with the corresponding iron complexes. These ruthenium complexes are also highly efficient sulfoxidation catalysts.

## 1. Kurzfassung



Das Ziel dieser Arbeit waren Untersuchungen zum Einfluß von gezielten strukturellen Veränderungen an molekularen Katalysatoren auf die Reaktivität und Selektivität von homogenen katalytischen Reaktionen. Aufgrund ihrer speziellen strukturellen Eigenschaften und ihrer Starrheit haben Bispidine und ihre Übergangsmetallkomplexe interessante Eigenschaften in katalytischen Reaktionen. Auf der Basis konkreter Konzepte zur Synthese neuer Liganden wurden chirale Bispidine synthetisiert und deren Eigenschaften ausführlich untersucht.

So konnte durch gezieltes Liganddesign in den Liganden  $L^4$  und  $L^5$  eine Versteifung der Koordinationsumgebung entsprechender  $Fe^{II}$ -Koordinationsverbindungen erreicht werden. Die damit einhergehende Erhöhung der Epoxidierungsaktivität ist durch zusätzliche Rigidität der Liganden und damit positivere  $Fe^{III}/Fe^{II}$  Reduktionspotentiale verursacht.

Durch die Synthese eines neuen chiralen, tricyclischen Bispidingerüsts gelang die Aufhebung der Spiegelsymmetrie in den Bispidinen. Die Eigenschaften der resultierenden Liganden  $L^7$ - $L^9$  wurden ausführlich untersucht. So gelang auch die Darstellung optisch reiner  $Cu^{II}$ -Koordinationsverbindungen mit chiralen, tricyclischen Bispidinderivaten.

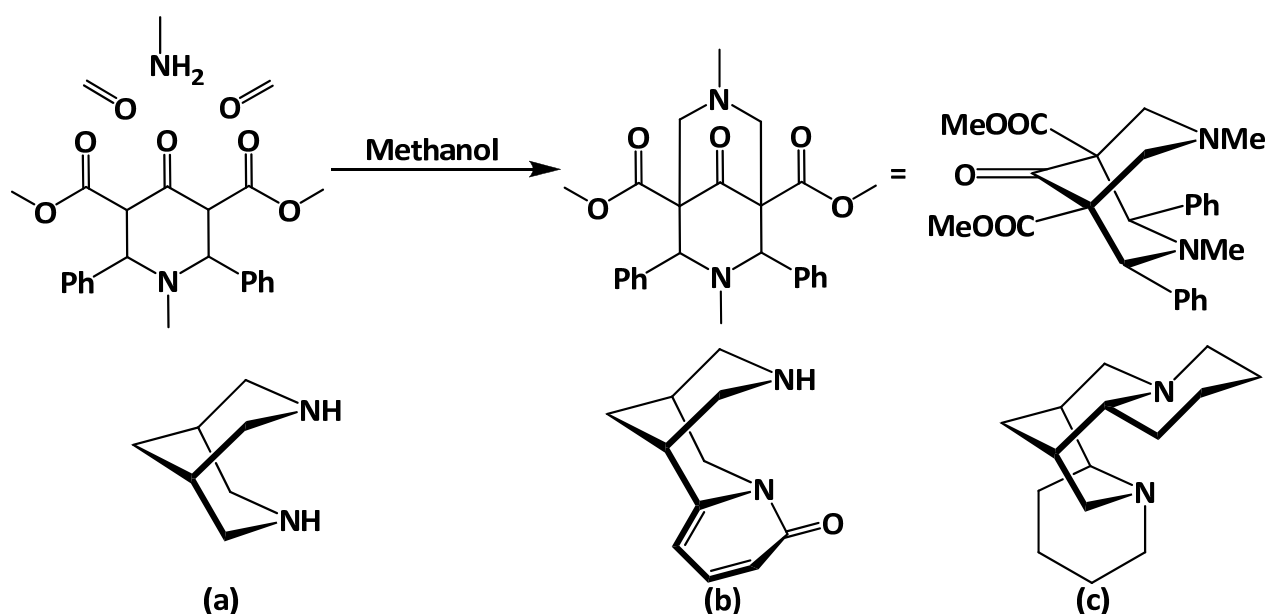
Weiterhin wird ein Konzept zur Anwendung von chiralen, optisch reinen Naturstoffen in der Bispidinsynthese vorgestellt, mit Hilfe dessen die modulare Synthese tetra- und pentadentater chiraler Liganden möglich ist.

Die Ausweitung der Koordinationschemie der Bispidine auf Ruthenium erbrachte neue Einblicke in die Reaktivität und Stereoselektivität der Epoxidierungskatalyse im Vergleich zu Eisen. Desweiteren stellte sich die Verbindung  $[(L^1)Ru^{II}(OH_2)](ClO_4)_2$  als hoch aktiver Sulfoxidationskatalysator heraus.

## 2. Einleitung

### 2.1 Überblick über die Chemie der 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanderivate

Der initiale Schritt in der Entwicklung der Bispidine erfolgte durch Mannich und Mohs im Jahre 1930 mit der Feststellung, dass durch einfaches Zusammengeben eines 4-Piperidon-3,5-diesters mit wässrigem Formalehyd und Methylamin bicyclische Diamine resultieren<sup>1</sup>. Das damit neu gebildete molekulare Motiv, systematisch benannt 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan, erhielt den Trivialnamen Bispidin (abgeleitet von **Bispiperidin**).



**Abbildung 2.1** Mannichzyklisierung zur Darstellung des Bispidingrundgerüsts (oben); Bispidin (a), Cytisin (b) und Spartein (c)

Später stellte sich heraus, dass dieses neue Motiv auch in vielen Naturstoffen aufzufinden ist. So ist das Bispidingrundgerüst beispielsweise im (-)-Cytisin (als Hauptalkaloid in den Samen des Goldregens zu finden<sup>2</sup>) oder im (-)-Spartein (Alkaloid des Besenginster<sup>3</sup>) als dominierende Grundstruktur enthalten.

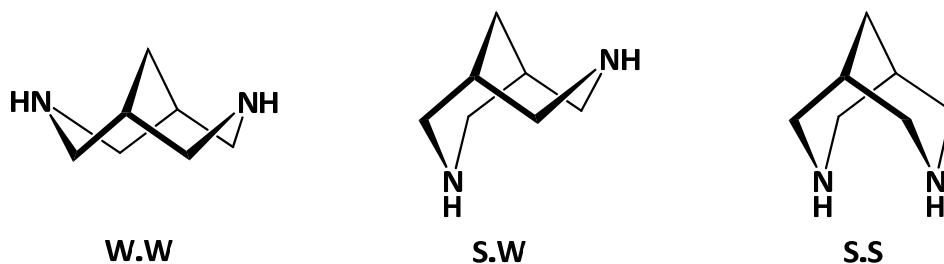
Zur Darstellung der Bispidine sind drei grundsätzliche Syntheserouten bekannt:

- (a) die zyklisierende Mannichreaktion<sup>1</sup>
- (b) intramolekulare Zyklisierungen, ausgehend von Piperidinverbindungen<sup>4</sup>
- (c) Abbau von Diazaadamantanderivaten<sup>5</sup>

wobei die Möglichkeit (a) die einfachste der genannten Methoden darstellt. Durch die Anwendung der Mannichreaktion lässt sich eine breite Palette verschiedenartig substituierter Bispidinderivate synthetisieren. Eine einstufige Mannichreaktion (doppelte Zyklisierung) ergibt die entsprechenden

symmetrischen Bispidine, während die zweistufige Synthese die Möglichkeit der gezielten Einführung von Substituenten bildet.

In Abhängigkeit von den eingeführten Substituenten und den angewendeten Reaktionsbedingungen kann das Grundgerüst in drei verschiedenen Konformationen vorliegen:



**Abbildung 2.2** Mögliche Konformationen des Bispidins

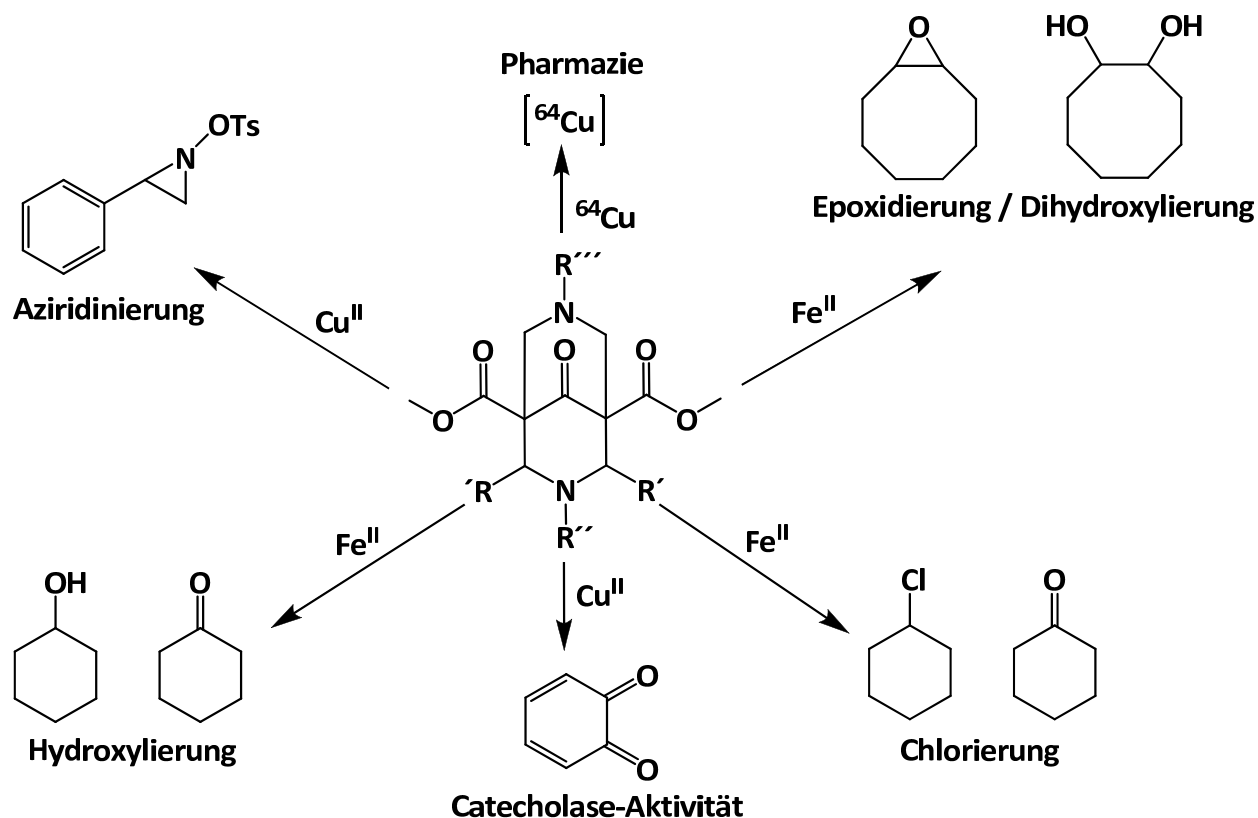
Es resultieren die Doppel-Wanne- (W.W), die Sessel-Wanne- (S.W) und die Sessel-Sessel-Konformationen (S.S), wobei in den überwiegenden Fällen die Konformation (S.S) als abgeflachter Doppelsessel die energetisch günstigste ist<sup>6</sup>. Gerade für die Koordinationschemie ist diese Konformation von entscheidender Bedeutung, sie ermöglicht die Partizipation aller Donoratome an der Komplexierung von Metallatomen.

Die Anwendungen der Bispidine erstrecken sich über ein weites Feld und sind Gegenstand intensiver Forschung. So besitzen bestimmte 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanderivate ein ausgeprägtes arrhythmisches Potential<sup>7</sup>, analgetische Wirkung<sup>8</sup> oder dienen in Kombination mit Lanthanoid-Elementen als Shiftreagenzien<sup>9</sup>. In der Katalyse bedient man sich chiraler Bispidinbasen um enantioselektive Deprotonierungen durchzuführen<sup>10</sup>. Besonders eindrucksvoll gestaltet sich die ausgeprägte Koordinationschemie mit 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanderivaten. Die abgeleiteten Systeme bestehen in ihrer Eigenschaft als Liganden für Übergangsmetallionen aufgrund der außerordentlichen Rigidität ihres bicyclischen Grundgerüsts, durch ein hohes Maß an Präorganisation, sowie Komplementarität bezüglich der Koordination bestimmter Metallionen.

Die Koordinationschemie der Bispidine wird seit ca. 10 Jahren intensiv untersucht<sup>11</sup>. Begründet durch die herausragenden Eigenschaften dieses Ligandsystems wie Rigidität, Komplementarität und der hohen Präorganisation in Bezug auf oktaedrische Komplexe, erklärt sich die Vielfalt der bis jetzt dargestellten Übergangsmetallkomplexe. Fast die gesamte 3d-Reihe der Übergangsmetalle; angefangen von Vanadium<sup>12</sup>, Mangan<sup>13</sup>, Eisen<sup>14</sup>, Nickel<sup>15</sup>, Cobalt<sup>16,17</sup> bis zum Kupfer<sup>18</sup> und Zink<sup>15</sup>, sind als Zentralteilchen bekannt und ausführlich untersucht. Relativ wenig wurde bisher jedoch über Übergangsmetallkomplexe mit 4d- bzw. 5d-Elementen sowie Lanthanoiden berichtet. In Hinblick auf homogene Katalyse erwiesen sich die Koordinationverbindungen mit Fe<sup>II-V</sup> bzw. Cu<sup>I/II</sup> als besonders bemerkenswert. Die von 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-basierenden Liganden gebildeten Komplexe mit Cu<sup>II</sup> besitzen eine ausgesprochen hohe Stabilität und werden daher bei der Synthese und Anwendung von



Radiotherapeutika auf  $^{64}\text{Cu}$ -Basis untersucht<sup>19</sup>. Die Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff beinhaltet sowohl Sauerstoffierung als auch Aktivierung, gezeigt an der entsprechenden Catecholaseaktivität<sup>20,21</sup>. Auch in der Aziridinerungskatalyse besitzen die  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - oder  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Verbindungen mit Bispidinliganden ausgezeichnete Aktivität<sup>22</sup>. Erst kürzlich wurden Bispidine vom Typ II veröffentlicht, deren  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe den bislang aktivsten Aziridinerungskatalysator darstellen<sup>23</sup>.

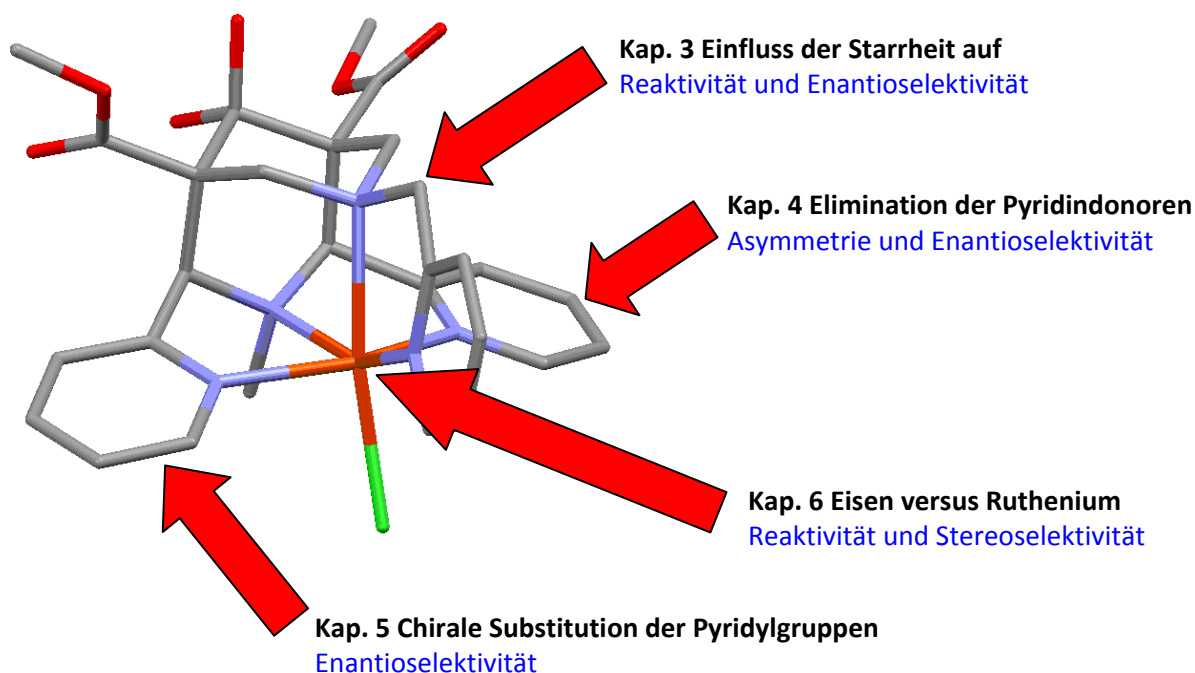


**Abbildung 2.3** Schematische Darstellung der wichtigsten Anwendungen der Cu- bzw. Fe-Bispidin-Koordinationschemie

Auch lassen sich mit den entsprechenden  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Bispidin-Komplexen Epoxidierungen und Dihydroxylierungen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel durchführen. Als reaktives Intermediat wurde dabei eine  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  Spezies nachgewiesen, die Gesamtreaktion lässt sich durch einen schrittweisen, radikalischen Mechanismus beschreiben<sup>24,25</sup>. Durch die Korrelation von oxidativer Reaktivität mit dem Reduktionspotential innerhalb einer Reihe von  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Polypyridylkomplexen konnten die entsprechenden Bispidinkomplexe als die reaktivsten bestimmt werden<sup>26</sup>. Auch die Modellierung von Enzymaktivitäten kann im Rahmen der Bispidinchemie untersucht werden, die entsprechenden  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Koordinationsverbindungen bilden die Katalyseaktivität von Nicht-häm-Halogenasen nach und sind in der Lage, Hydroxylierungen und Chlorierungen an nichtaktivierten Alkanen durchzuführen<sup>27</sup>.

In Bezug auf die Chemie und Anwendung der Bispidine stellen das Design und die Darstellung noch aktiverer Katalysatoren und die Synthese chiraler, optischer reiner Bispinderivate für enantioselektive

Transformationen anspruchsvolle Forschungsziele dar, da gerade auf diesem Gebiet bisher relativ wenig Erkenntnisse existieren.



**Abbildung 2.4** Mögliche Modifikationen am Bispidingerüst und deren zu erwartende Auswirkungen auf die Katalyse

Zur Veränderung der Reaktivität und Selektivität einer Katalyse kann man in Bezug auf den Katalysator entweder Modifikationen am Ligandgerüst bzw. der Donoren oder am Metallzentrum vornehmen. In Abbildung 2.4 sind die in dieser Arbeit verwendeten Ansatzpunkte zur Veränderung der katalytischen Eigenschaften kurz dargestellt und werden in den nachfolgenden Kapiteln ausführlich erläutert.

Molekulare Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen sind eng miteinander verknüpft; z.B. hat die Art und Anzahl der Donoratome des Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften eines Komplexes<sup>11</sup>. Durch Modifikationen am Ligandgerüst kann die elektronische Struktur der Verbindung gezielt beeinflusst werden (Dipolmoment, Hydrophobizität)<sup>28</sup>, Veränderungen des konformativen Verhaltens haben einen direkten Einfluss auf die Komplexstabilitäten<sup>29</sup>, Modulationen der Geometrie der katalytisch aktiven Region eines Katalysators führen zum Ausschluss bestimmter Substratwechselwirkungen (enantioselektive Katalyse)<sup>30</sup>. Aufgrund der vielfältigen synthetischen Möglichkeiten ist ein gezieltes Liganddesign unabdingbar. Zur Vorhersage der resultierenden Komplexgeometrien, ausgesprochen bei sterischen Modifikationen am Ligandgerüst, bietet sich die Verwendung von Kraftfeldrechnungen (Konformationsanalyse, unter Umständen gefolgt von genauen Untersuchungen der gefundenen Minima) an.

Der Vorteil der molekülmechanischen Rechnungen liegt dabei in der Effektivität und Genauigkeit der Berechnungen, sofern ein genügend genau parametrisiertes Kraftfeld zur Verfügung steht<sup>31</sup>.

Zur Vorhersage der chiralen Induktion im Falle asymmetrischer Liganden sind grundsätzlich drei vielversprechende Methoden zu nennen:

- (a) Analyse der entsprechenden Reaktionsmechanismen mittels DFT oder QM/MM<sup>32</sup>
- (b) die Modellierung der Katalysator-Substrat-Wechselwirkungen mittels semiempirischen oder MM-Rechnungen<sup>33</sup>
- (c) Beschreibung der Katalysatoren mittels Symmetriedeskriptoren und deren direkte Korrelation mit Enantioselektivitäten<sup>34</sup>

Da in dieser Arbeit die Methode (c) Anwendung findet, soll hier die Berechnung der Symmetriedeskriptoren nach Avnir et. al.<sup>34</sup> kurz erläutert werden. Die Berechnung dieser Werte ergibt sich wie folgt<sup>35</sup>:

$$S(G) = \frac{1}{nD^2} \sum_{i=1}^n (p_i - p'_i)^2$$

### Gl. 2.1 Vorschrift zur Berechnung von Symmetriedeskriptoren

Der Symmetriedeskriptor  $S$  für eine gegebene Symmetriepunktgruppe  $G$  wird berechnet aus einer Anzahl Punkten  $n$ , welche sich an Positionen  $p_i$  der Eingabestruktur (entsprechen den xyz-Koordinaten der Atome) befinden und der gleichen Anzahl an korrespondierenden Punkten  $p'_i$  der dazugehörigen  $G$ -symmetrischen Struktur. Dabei ist  $D$  ein Faktor zur Normierung der Abstände, um die Werte von  $S$  abstandsunabhängig zu gestalten. Aufgrund dieser Normalisierung kann der Symmetriedeskriptor  $S$  Werte von 0 bis 100 annehmen und gibt an, wie groß die Abweichung der Eingabestruktur von der für die jeweilige Symmetriepunktgruppe  $G$  Idealstruktur ist. Auf diese Art und Weise können mit geringem Aufwand die Symmetrieeigenschaften aus Molekülstrukturen berechnet werden. Prinzipiell gibt es verschiedene Symmetriedeskriptoren:

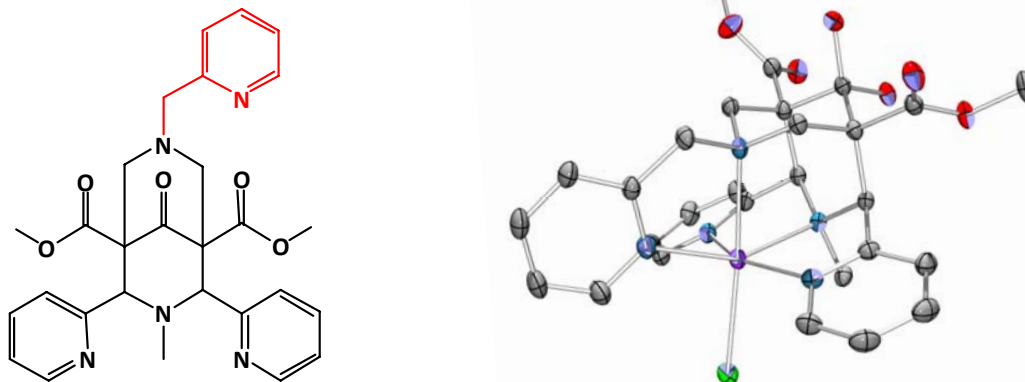
- $C_2$ , gibt an wie groß die Abweichung von einer ideal  $C_2$ -symmetrischen Struktur ist
- *Mirror*, definiert die Abweichung von exakter Spiegelsymmetrie
- *Inversion*, gibt an wie inversionssymmetrisch die Eingabestruktur ist
- *Chirality (CCM)*, gibt die Abweichung der Eingabestruktur von der Struktur mit der nächstmöglichen symmetrischen Punktgruppe an

Die Werte für diese Deskriptoren liegen zwischen 0 und 100, wobei 0 für vollsymmetrisch und 100 für asymmetrisch hinsichtlich der untersuchten Eigenschaft steht. So konnte für eine definierte Klasse von Katalysatoren gezeigt werden, dass der Chiralitätsdeskriptor *CCM* eines asymmetrischen Katalysators linear mit der gemessenen Enantioselektivität korreliert<sup>35</sup>. Daher wird in dieser Arbeit nur der *CCM* von entsprechenden Strukturen berechnet und diskutiert. In Kombination mit kraftfeldbasierenden Geometrieoptimierungen stellt diese Methode eine aussergewöhnlich leistungsfähige, schnelle Methode zum Liganddesign dar.

### 3. Synthese substituierter 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-Derivate

#### 3.1 Überblick

Die Oxidation von Olefinen ist eine wichtige Transformation in der organischen Synthese. Gerade Epoxide sind aufgrund ihrer Reaktivität wichtige Intermediate für nachfolgende Reaktionen<sup>36</sup>. Daher existieren mannigfaltige Konzepte zur Epoxidierung von Olefinen, basierend auf Übergangsmetall-Verbindungen mit Elementen wie Ruthenium<sup>37</sup>, Mangan<sup>38</sup> und Eisen<sup>39</sup>. Bispidine stellen eine vielfältig substituierbare Ligandenklasse dar; prinzipiell sind Bispidine mit tetra- und pentadentatem Substitutionsmuster leicht zugänglich<sup>40</sup>. Aufgrund der korrespondierenden reichhaltigen Koordinationschemie mit Ruthenium<sup>41,42</sup>, Eisen<sup>43</sup>, Vanadium<sup>44</sup> und Kupfer<sup>45</sup>, wurden intensive Untersuchungen hinsichtlich der Oxidationsaktivität mit diesen Verbindungen vorgenommen. Dabei stellte sich innerhalb einer Reihe von Fe<sup>II</sup>-Polypyridylkomplexen, der Fe<sup>II</sup>-Bispidin-Komplex mit dem pentadentaten Liganden L<sup>1</sup> (vgl. Abbildung 3.1), als einer der aktivsten Katalysatoren hinsichtlich der C-H Aktivierung nichtfunktionalisierter Alkane, sowie in Sauerstofftransferreaktionen z.B. Sulfoxidationen/Epoxidierungen heraus<sup>26</sup>. Daher wurden L<sup>1</sup> und der dazugehörige Fe<sup>II</sup>-Komplex als Untersuchungsobjekt für weitere Studien hinsichtlich der gezielten Beeinflussung der Reaktivität/Selektivität von homogenen Katalysatoren ausgewählt.

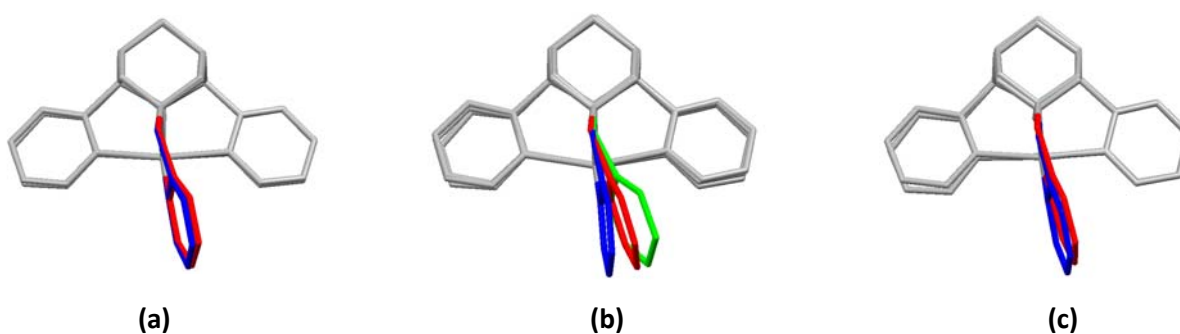


**Abbildung 3.1** L<sup>1</sup> (links) und die Struktur von [(L<sup>1</sup>)Fe<sup>II</sup>(Cl)]<sup>+</sup> im Kristall (rechts)<sup>14</sup>

Oxidationsreaktivitäten wurden als direkt korrelierbar mit den Fe<sup>IV</sup>/Fe<sup>III</sup> Redoxpotentialen der entsprechenden Fe<sup>II</sup>-Polypyridylverbindungen gefunden. Das ungewöhnlich hohe Redoxpotential der Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit einigen Bispidinliganden ist maßgeblich durch die relativ große Bispidinkavität und die Starrheit des Ligandgrundgerüsts verursacht. Diese Ligandeneigenschaften führen zu einer Bevorzugung von großen Zentralatomen; also gering geladene Metallzentren mit hohen Spinmultiplizitäten und gleichzeitig zu einer Destabilisierung hoher Oxidationsstufen<sup>46</sup>. Der im pentadentaten Liganden L<sup>1</sup> vorhandene Pyridylmethylsubstituent (vgl. Abbildung 3.1, rot) stellt hinsichtlich der Steifheit des Ligandgerüsts im Komplex, die letzte konformative Flexibilität dar. Durch die definierte

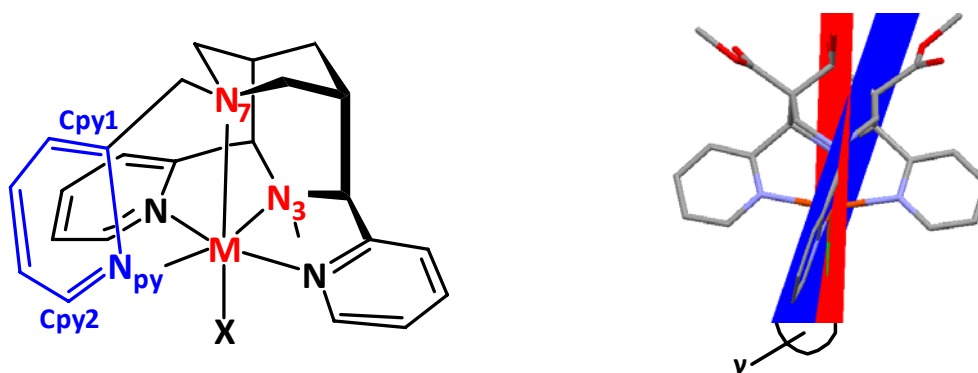
Beeinflussung dieser Flexibilität sollte es möglich sein, sowohl die elektronischen als auch sterischen Eigenschaften gezielt zu verändern. Die damit einhergehenden Veränderungen der Reaktivität und Selektivität, speziell in Bezug auf die Epoxidierungskatalyse, sind Ziel der hier durchgeführten Untersuchungen.

Anhand der Kristallstrukturen der Cu<sup>II</sup>-, Fe<sup>II</sup>- und Ru<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit dem pentadentaten Liganden L<sup>1</sup> kann gezeigt werden, dass durch die konformative Flexibilität des Pyridylmethylsubstituenten dieser eine Deformation aus der Spiegelebene der Moleküle erfährt (vgl. Abbildung 3.2). Diese Flexibilität tritt in allen Bispidinkomplexen mit L<sup>1</sup>, aber mit unterschiedlicher Intensität auf.

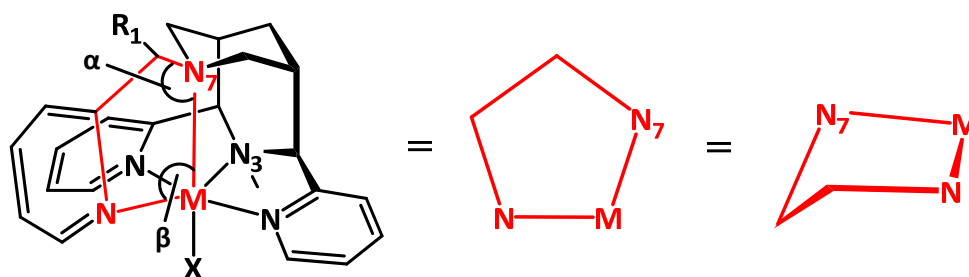


**Abbildung 3.2** Overlay der Kristallstrukturen von (a)  $[(L^1)Cu^{II}(ClO_4)]^+$  und  $[(L^1)Cu^{II}(Cl)]^+$  (blau/rot); (b)  $[(L^1)Fe^{II}(OFeCl_3)]^+$ ,  $[(L^1)Fe^{II}(Cl)]^+$  und  $[(L^1)Fe^{II}(SO_4)]$  (blau/rot/grün) und (c)  $[(L^1)Ru^{II}(OH_2)]^{2+}$  und  $[(L^1)Ru^{II}(Cl)]^+$  (blau/rot)

Gelingt es diese Flexibilität gezielt zu beeinflussen bzw. zu stabilisieren, sind hauptsächlich zwei Eigenschaftsänderungen der entsprechenden Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen denkbar. Einerseits könnte, durch die erhöhte Steifigkeit des Ligandgerüsts, die elektronische Struktur der Fe<sup>II</sup>-Komplexe nachhaltig verändert und damit die Reaktivität beeinflusst werden, andererseits könnte die einseitige Fixierung des Pyridylmethylsubstituenten durch Einführung eines asymmetrischen Zentrums zu einer Enantioselektivität in der Epoxidierung führen.



**Abbildung 3.3** Winkel  $\gamma$  zwischen der Pseudosymmetrieebene  $N_3-M-N_7$  (rot) und Ebene  $C_{py1}-N_{py}-C_{py2}$ , welche den Pyridylmethylsubstituenten enthält (blau), für L<sup>1</sup>-Komplexverbindungen



**Abbildung 3.4** Torsion des Pyridylmethylsubstituenten – bedingt durch die „envelope“ Konformation

Um die Gründe und die Beeinflussbarkeit der Torsion/Flexibilität zu verstehen, wurden alle verfügbaren Kristallstrukturen mit  $L^1$  hinsichtlich struktureller Parameter genau untersucht. Zur Erfassung der Abweichung des Pyridylmethylsubstituenten wurde diese als der Winkel  $\gamma$  zwischen der Pseudospiegelebene der Koordinationsverbindungen mit  $L^1$  (die Ebene wird für exakt spiegelsymmetrische Bispidinkomplexe aufgespannt durch die Atome N3, M, N7) und dem Pyridylmethylsubstituenten (diese Ebene wird durch die Atome  $C_{py1}-N_{py}-C_{py2}$  aufgespannt) definiert (vgl. Abbildung 3.3). Als hauptsächlicher Grund für die Existenz dieser Deformation, kann die durch Ringspannung auftretende „envelope“ Konformation des in Abbildung 3.4 dargestellten Fünfringsystems angesehen werden. Diese Konformation entsteht durch Ringspannung innerhalb des Ringsystems und wird maßgeblich von den Winkeln  $\alpha$  und  $\beta$  beeinflusst, je kleiner diese Winkel desto ausgeprägter ist die „envelope“ Konformation. Anhand der Daten in Tabelle 3.1 ist erkennbar, dass auch ein Zusammenhang zwischen dem Winkel  $\gamma$  und dem Zentralatom besteht;  $\gamma$  wird durch einen nicht unerheblichen Teil von der Größe des Zentralatoms, besonders durch die Abstände M-N3 und M-N7, beeinflusst. Prinzipiell lässt sich folgender Zusammenhang aus den Daten ableiten: Der Winkel  $\gamma$  nimmt mit steigender Größe des Zentralatoms und damit mit Verlängerung der Bindungen M-N3 und M-N7 zu. Daher ist beispielsweise auch erklärbar, warum die Deformation des Pyridylmethylsubstituenten in  $Ru^{II}$ -Bispidinkomplexen (low spin) mit  $L^1$  grundsätzlich geringer ist, als in den vergleichbaren  $Fe^{II}$ -Koordinationsverbindungen (high spin).

Durch die Einführung eines zusätzlichen Substituenten  $R_1$  (vgl. Abbildung 3.4) bietet sich theoretisch die Möglichkeit, folgende gezielte Veränderungen hinsichtlich der Eigenschaften von Koordinationsverbindungen mit  $L^1$  vorzunehmen:

- Es besteht die Möglichkeit, durch zusätzliche, sterisch anspruchsvolle Reste  $R_1$ , die konformative Flexibilität stark einzuschränken.
- Bei der Verwendung von optisch reinen Substanzen zur Einführung von  $R_1$  resultieren chirale, optisch reine Liganden, dies würde zu einer einseitigen Stabilisierung des Pyridylmethylsubstituenten führen. Dies könnte innerhalb einer Katalyse zu definierten Enantioselektivitäten führen.

Durch experimentelle und computerchemische Studien hinsichtlich der Eigenschaften von Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit substituierten, pentadentaten Bispidinen soll geprüft werden, ob:

- eine definierte Konformation stabilisierbar ist<sup>47</sup>
- welchen Einfluss zusätzliche Substituenten auf das Redoxpotential korrespondierender Komplexe hat
- inwiefern mit der Änderung des Redoxpotentials eine Änderung der Reaktivität einhergeht<sup>48</sup>
- enantioselektive Epoxidierungen mit den entsprechenden chiralen Liganden möglich sind.

**Tabelle 3.1** Ausgewählte Abstände in Å und Winkel in ° von Koordinationsverbindungen mit L<sup>1</sup>, in Klammern ist die die vakante Position besetzende Spezies angegeben<sup>40</sup>.

	Fe <sup>II</sup> (SO <sub>4</sub> )	Fe <sup>II</sup> (Cl)	Cu <sup>II</sup> (Cl)	Cu <sup>II</sup> (ClO <sub>4</sub> )	Ru <sup>II</sup> (Cl)	Ru <sup>II</sup> (OH <sub>2</sub> )
M-Npy1	2.192(2)	2.18(2)	2.028(2)	2.007(2)	2.054(2)	2.053(3)
M-Npy2	2.143(2)	2.14(2)	2.027(2)	1.983(2)	2.056(2)	2.040(3)
M-Npy3	2.129(2)	2.13(2)	2.028(2)	1.969(2)	2.072(2)	2.040(3)
M-X	2.015(2)	2.417(5)	2.716(6)	2.694(2)	2.419(1)	2.134(2)
N3•••N7	2.880(3)	2.88(2)	2.915(2)	2.945(2)	2.91(2)	2.91(1)
N3•••Npy3	4.236(3)	4.195(5)	4.008(6)	3.960(2)	4.141(2)	4.116(3)
Npy1-M-Npy2	155.6(1)	151.8(1)	160.1(1)	159.7(1)	162.2(1)	163.5(1)
N3-M-Npy3	153.9(1)	152.6(1)	169.9(1)	169.3(1)	169.4(1)	172.2(1)
N7-M-X	175.2(1)	170.6(1)	161.0(1)	173.5(1)	176.3(4)	175.1(1)
M-N3	2.181(2)	2.19(2)	2.036(1)	2.009(2)	2.087(2)	2.069(2)
M-N7	2.376(2)	2.36(2)	2.368(1)	2.275(2)	2.130(2)	2.119(2)
α	104.3(1)	106.5(1)	105.4(1)	104.6(1)	106.3(1)	107.7(1)
β	78.1(1)	77.2(1)	79.3(1)	83.1(1)	83.8(1)	83.7(1)
γ	<b>28.2</b>	<b>17.7</b>	<b>13.3</b>	<b>11.3</b>	<b>17.3</b>	<b>13.9</b>



### 3.2 Design substituierter 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-Derivate

Das Design der eigentlichen Zielmoleküle erfolgte mittels Kraftfeldrechnungen. Dazu wurden zuerst an Koordinationsverbindungen von verschiedenartig substituierten Liganden Geometrieoptimierungen und Konformationsanalysen durchgeführt, anschließend basierend auf den resultierenden Strukturen der Chiralitätsdeskriptor *CCM* berechnet. Die Ziele dieser Rechnungen stellen sich wie folgt dar:

- Einfluss der Größe des Zentralteilchens
- Auswirkungen verschiedener Substitutionsmuster am Ligandgerüst
- Abschätzung des Energieunterschiedes zwischen den Konformeren

Um das konformative Verhalten von  $L^1$  für jeweils relativ kurze und relative lange Metall-Ligand-Bindungsabstände zu erfassen, wurden einerseits Rechnungen mit  $Co^{III}$  und andererseits mit  $Zn^{II}$  ausgeführt<sup>a</sup>. Die erhaltenen Ergebnisse sind aber nur qualitativ, da hinsichtlich der Epoxidierung von Alkenen mit  $Fe^{II}$ -Bispidinverbindungen innerhalb des postulierten Mechanismus eine  $Fe^{IV}=O$  Spezies als Sauerstoffüberträger dient<sup>25</sup>. Da aber für  $Fe^{IV}$  keine Kraftfeldparameter existieren, wurde als Zentralatom vergleichbarer Größe  $Co^{III}$  gewählt. Damit sind qualitative Abschätzungen hinsichtlich sterischer Effekte und dem konformativen Verhalten der Liganden und deren Einfluss auf die Katalyse auf der Basis von Kraftfeldrechnungen möglich. Die in Tabelle 3.2 dargestellten Strukturparameter für  $Co^{III}$ <sup>a</sup> und  $Fe^{IV}=O$  ( $S=1$ )<sup>b</sup> bestätigten deutlich die Vergleichbarkeit der beiden Strukturen.

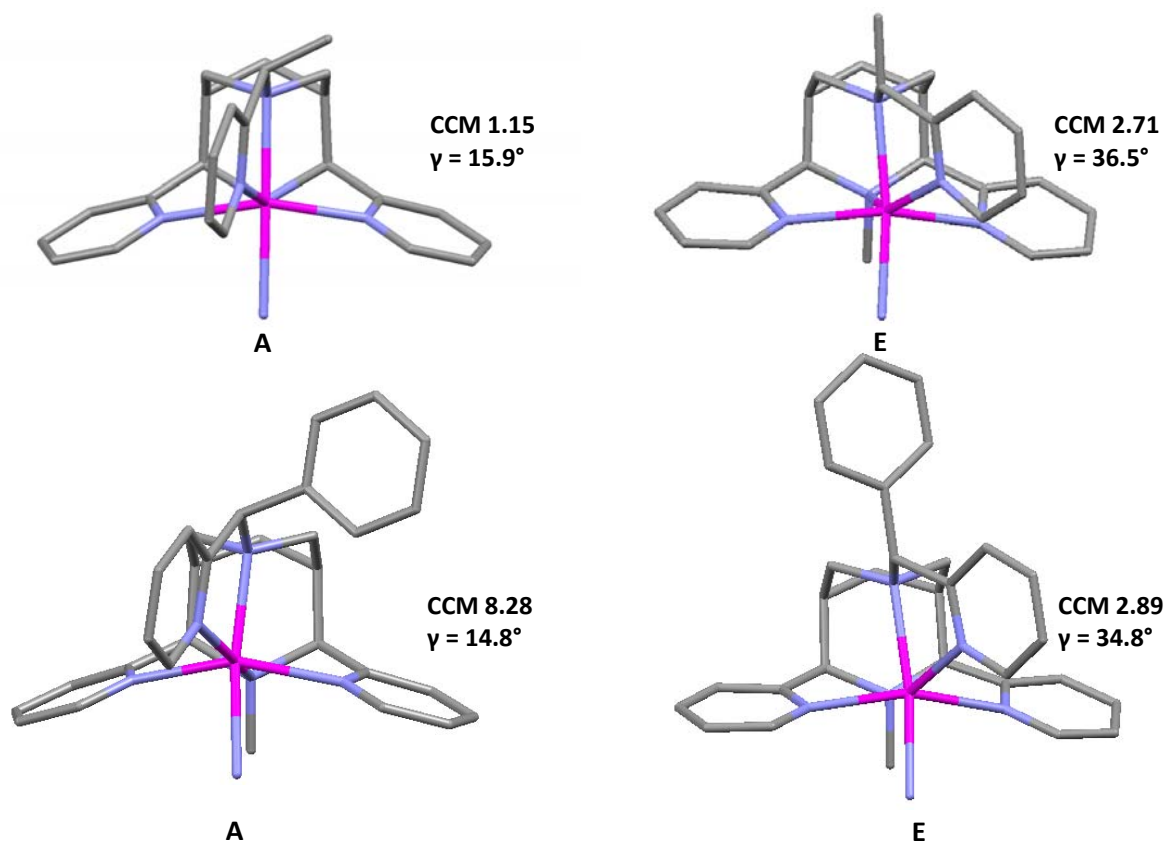
**Tabelle 3.2** Ausgewählte Bindungswinkel in ° und –abstände in Å für die berechneten Strukturen von  $[(L^1)Co^{III}(NH_3)]^{3+}$  und  $[(L^1)Fe^{IV}(O)]^{2+}$

	$[(L^1)Co^{III}(NH_3)]^{3+}$	$[(L^1)Fe^{IV}(O)]^{2+}$		$[(L^1)Co^{III}(NH_3)]^{3+}$	$[(L^1)Fe^{IV}(O)]^{2+}$
M-N3	1.99	2.02	N3•••N7	2.89	2.92
M-Npy1	1.91	2.01	N3•••Npy3	3.92	3.98
M-Npy2	1.92	2.01			
M-Npy3	1.94	1.98	Npy1-M-Npy2	165.2	167.0
M-N7	1.98	2.21	N3-M-Npy3	177.4	170.0
M-X	1.98	1.64	N7-M-X	172.6	175.5

<sup>a</sup> Die Berechnung erfolgte mit dem Programm MOME<sup>31</sup>, für  $Co^{III}$  und  $Zn^{II}$  ist das enthaltene Kraftfeld ausreichend parametrisiert. Die vakanten Positionen wurde jeweils mit einem  $NH_3$  Molekül besetzt.

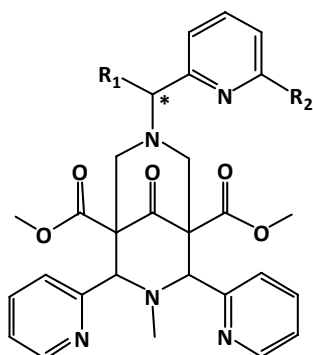
<sup>b</sup> B3LYP/LACVP

In Abbildung 3.6. sind die geometrieoptimierten Strukturen repräsentativ für die entsprechenden  $Zn^{II}$ -Koordinationsverbindungen mit dem methylsubstituierten Liganden  $L^4$  und dem phenylsubstituierten Liganden  $L^5$  dargestellt.



**Abbildung 3.6** Berechnete Strukturen von  $[(L^4)Zn^{II}(NH_3)]^{2+}$  (oben) und  $[(L^5)Zn^{II}(NH_3)]^{2+}$  (unten); die Konfiguration des Liganden ist jeweils (R)

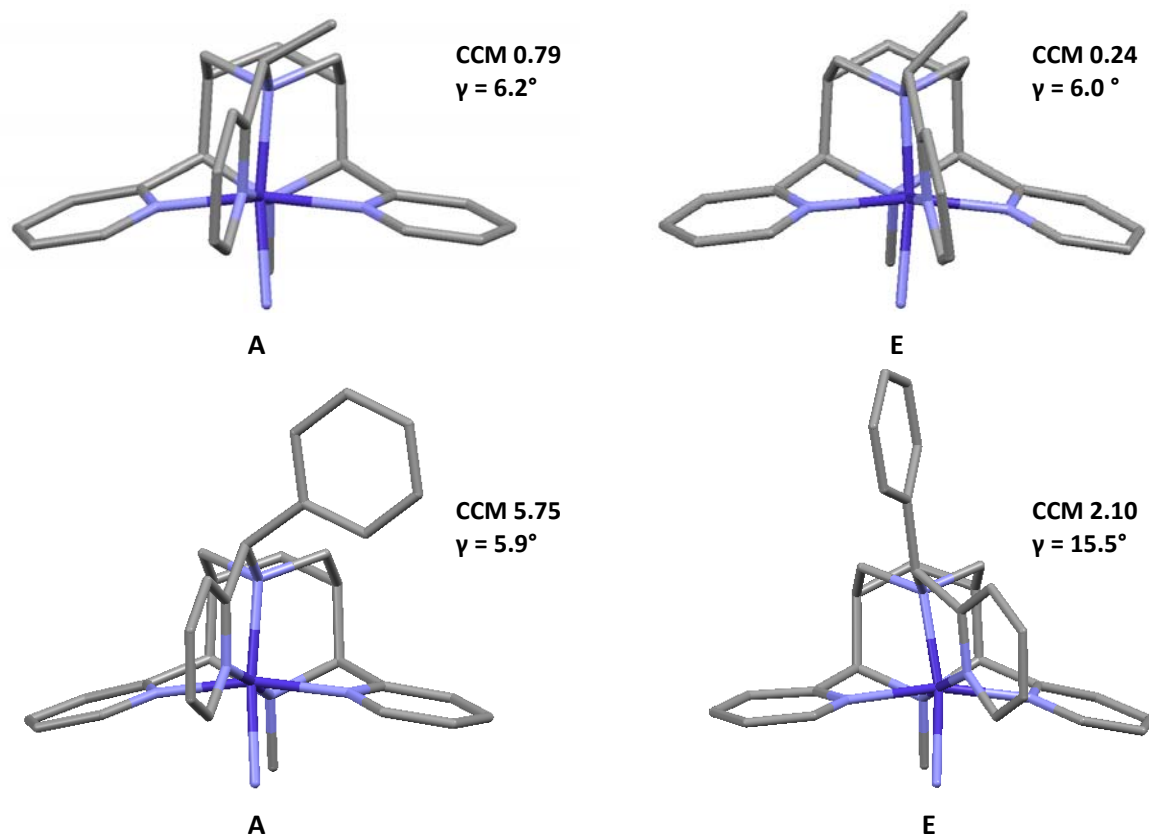
Dabei wurden als Minima zwei energetisch unterschiedliche Konformationen **A** und **E** gefunden, der Pyridylmethylsubstituent kann dabei entweder nach links oder rechts aus der Spiegelebene des Moleküls deformiert sein (vgl. Abbildung 3.6). Damit einher geht eine Veränderung der Stellung des zusätzlich eingefügten Substituenten  $R_1$ . Bezüglich des in Kapitel 3.1 beschriebenen Chelatringes N7-M-Npy-Cpy<sub>1</sub>-C (vgl. Abbildung 3.4) kann dieser Substituent entweder eine equatoriale Position **E** oder eine axiale Position **A** einnehmen. Eine Auskunft über die Stabilitäten der einzelnen Konformere kann aus dem Energieunterschied zwischen den berechneten Strukturen **A** und **E** erhalten werden. Zusätzlich zum Substituenten  $R_1$  wurde auch der Einfluß eines zusätzlichen Restes  $R_2$  auf das konformative Verhalten von  $L^1$  geprüft. Dieser Substituent  $R_2$  befindet sich im Komplex in der unmittelbaren Nähe des Reaktionszentrums und kann damit, bedingt durch das konformative Verhalten des Liganden, direkten Einfluss auf die Enantioselektivität der katalytischen Reaktion haben.



**Tabelle 3.3** Ergebnisse der MOMEK Analyse für  $[(L)Zn^{II}(NH_3)]^{2+}$

R <sub>1</sub>	Konformer	R <sub>2</sub>	Spannungsenergie in kJ/mol	ΔE in kJ/mol	CCM	γ in °
Me	A	H	219.54	4.2	1.15	15.9
	E		223.74		2.71	36.5
Me	A	Me	236.06	6.12	1.65	14.7
	E		242.94		2.36	31.1
Ph	A	H	217.61	12.04	8.28	14.8
	E		229.65		2.89	34.8
Ph	A	Me	233.06	31.76	8.59	14.4
	E		264.82		2.38	29.3

Im Falle von  $Zn^{II}$  als Zentralatom zeigen sich für alle berechneten Strukturen hohe Werte für den Winkel  $\gamma$ , welcher die Abweichung des Pyridylmethylsubstituenten von Spiegelebende repräsentiert. Die damit auftretende Asymmetrie der Strukturen spiegelt sich in den CCM Werten wieder. Das Konformer **A** ist energetisch günstiger als die entsprechende Struktur **E**, der Energieunterschied zwischen beiden Formen ist für den phenylsubstituierten Liganden  $L^5$  deutlich höher als für den methylsubstituierten Liganden  $L^4$ . Die genauere Analyse der Strukturparameter gelingt durch den direkten Vergleich mit den analogen Rechnungen für  $Co^{III}$ .



**Abbildung 3.7** Berechnete Strukturen von  $[(L^4)Co^{III}(NH_3)]^{3+}$  (oben) und  $[(L^5)Co^{III}(NH_3)]^{3+}$  (unten); die Konfiguration des Liganden ist jeweils (R)

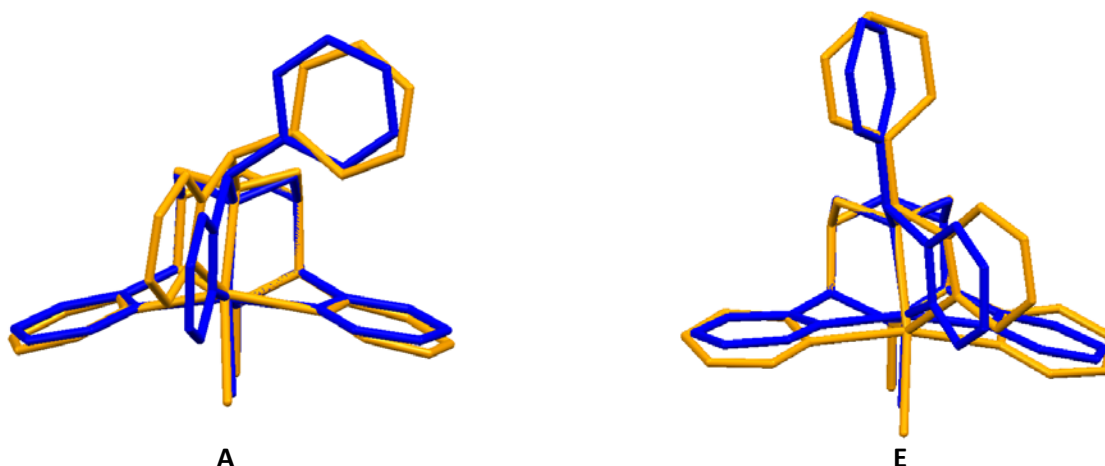
**Tabelle 3.4** Ergebnisse der MOMECA-Analyse für  $[(L)Co^{III}(NH_3)]^{3+}$

$R_1$	Konformer	$R_2$	Spannungsenergie in kJ/mol	$\Delta E$ in kJ/mol	CCM	$\gamma$
Me	A	H	294.61	0.43	0.79	6.2
	E		295.04		0.24	6.0
Me	A	Me	335.76	3.76	1.31	7.8
	E		332.00		0.56	10.3
Ph	A	H	297.20	49.54	5.75	5.9
	E		346.74		2.10	15.5
Ph	A	Me	339.78	45.18	6.19	7.5
	E		384.96		1.81	16.7

In Tabelle 3.4 sind die Ergebnisse der Berechnungen für  $\text{Co}^{\text{III}}$  mit verschiedenen Liganden dargestellt. Es wurden jeweils für verschiedene Substitutionsmuster beide Konformere und deren Energieunterschied, sowie der Symmetriedeskriptor *CCM* und der Winkel  $\gamma$  berechnet.

Es zeigt sich sowohl für  $\text{Zn}^{\text{II}}$  als auch für  $\text{Co}^{\text{III}}$ , dass für  $R_1 = \text{Me}$  der Energieunterschied zwischen den Strukturen nur sehr gering ausfällt, dementsprechend sind beide Konformere energetisch fast gleichwertig. Für die Strukturen  $R_1 = \text{Ph}$  zeigen sich für alle Strukturen deutlich höhere Energieunterschiede zwischen den Konformeren **A** und **E**, die jeweiligen Strukturen **A** sind energetisch günstiger. Daher kann davon ausgegangen werden, dass für  $R_2 = \text{Ph}$  das Konformer **A** bevorzugt in Lösung vorliegt. Der Symmetriedeskriptor *CCM* (*continuous chirality measure*<sup>35</sup>) ist für  $\text{Co}^{\text{III}}$  grundsätzlich für die Struktur **A** ungleich höher als für die entsprechende Struktur **E**. Dieser Zusammenhang ist wie folgt erklärbar: Die nächstnähere symmetrische Struktur zur Eingabegeometrie würde Spiegelsymmetrie besitzen, der *CCM* ist hier mit der Abweichung von dieser definiert. Die Spiegelebene würde gegeben sein durch die Atome N7, M, N3; anhand der in Abbildung 3.7 dargestellten Strukturen wird verständlich, dass Struktur **E** deutlich spiegelsymmetrischer ist als Struktur **A**, da in **E** der Methyl- oder Phenylsubstituent  $R_1$  deutlich näher an besagter Ebene lokalisiert ist. Dies führt aber auch zu der Annahme, dass der *CCM* in den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Strukturen mehr von der Stellung des Substituenten  $R_1$  als von der Position des Pyridylmethylsubstituenten beeinflusst wird.

Grundsätzlich sind alle Strukturen mit  $\text{Zn}^{\text{II}}$  als Zentralatom deutlich unsymmetrischer als die entsprechenden Strukturen mit  $\text{Co}^{\text{III}}$ , diese Tatsache wird durch allgemein höhere *CCM* repräsentiert. In den entsprechenden  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Strukturen sind die *CCM* Werte für  $R_1 = \text{Me}$  für die energetisch ungünstigeren Konformere **A** niedriger als für **E**. Der Effekt der Position des Pyridylmethylsubstituenten übersteigt dabei den Einfluss der Methylgruppe an  $R_1$ . Der umgekehrte Fall tritt für  $R_1 = \text{Ph}$  auf, hier zeigen analog zu den  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Strukturen die energetisch günstigeren Konformere **A** die höhere Asymmetrie. Grundsätzlich zeigen die Pyridylmethylsubstituenten in den  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Strukturen deutlich höhere Abweichungen  $\gamma$  von der Pseudospiegelebene der Moleküle, als in den analogen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Strukturen (vgl. Abbildung 3.8). Die Vermutung, dass  $\gamma$  mit der Größe des Zentralatoms korrelierbar ist, konnte somit bestätigt werden.



**Abbildung 3.8** Overlay der berechneten Strukturen für  $R_1 = \text{Ph}/R_2 = \text{H}$  für  $\text{Co}^{\text{III}}$  (blau) und  $\text{Zn}^{\text{II}}$  (orange), jeweils beide Konformere A und E

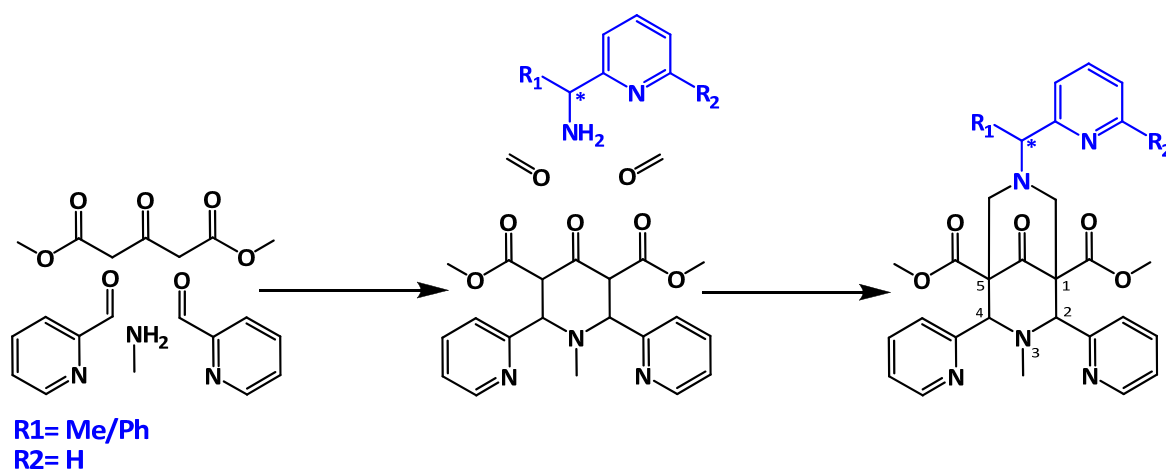
Zusammenfassend können aus diesen Berechnungen folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- definierte Konformere können durch Modifikationen am Ligandgerüst beeinflusst und stabilisiert werden
- die vorhergesagten Konformere A und E zeigen deutlich unterschiedliche Symmetriedeskriptoren, im Allgemeinen scheint das Konformer A asymmetrischer als E zu sein
- die Einführung von Phenylsubstituenten führt zu einer deutlich höheren Stabilisierung des Konformers A als eine entsprechende Methylgruppe
- der Symmetriedeskriptor *CCM* für die phenylsubstituierten Verbindungen ist grundsätzlich höher als für die entsprechenden methylsubstituierten Komplexe
- die postulierte Abhängigkeit der Torsion  $\gamma$  von Zentralatom konnte bestätigt werden.

Aufgrund der Vergleichbarkeit von  $\text{Co}^{\text{III}}$  mit der für die in der Epoxidierungskatalyse als aktive Spezies geltende  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  Verbindung, sollten auch für diese definierte Torsionsgeometrien bzw. Asymmetrie im Katalysatormolekül erzeugen lassen. Ob der Chiralitätsdeskriptor *CCM* sich für diese Moleküle mit Enantioselektivitäten korrelieren lässt, kann nicht vorhergesagt werden. Prinzipiell sind einzelne Konformere durch gezielte Substitution der Liganden stabilisierbar. Der Einfluss der resultierenden Asymmetrie sowie die Erhöhung der Starrheit des Bispidingerüsts auf die katalytischen Reaktionen wird in Kapitel 3.5 erläutert.

### 3.3 Synthese der Liganden

Um die im vorhergegangenen Kapitel durch Berechnungen aufgestellten Vermutungen experimentell zu untermauern, galt es chirale, optisch reine Bispidinliganden synthetisch zugänglich zu machen. Die Synthese der Zielmoleküle kann durch eine zweistufige Mannichreaktion erfolgen. In der ersten Reaktion wird das entsprechende substituierte Piperidonderivat synthetisiert, während in der zweiten Mannichreaktion die chirale Komponente eingefügt wird. Als Substitutionsmuster wurden  $R_1 = \text{Me}$  und  $R_1 = \text{Ph}$  gewählt. Damit sollten die grundlegenden Erkenntnisse aus den molekülmechanischen Berechnungen kontrolliert werden. Auf die Einführung eines weiteren Substituenten  $R_2$  wurde verzichtet. Um die erwarteten Effekte, Veränderung der Starrheit sowie Enantioselektivität, bestimmen zu können, wurden optisch reine Liganden synthetisiert.



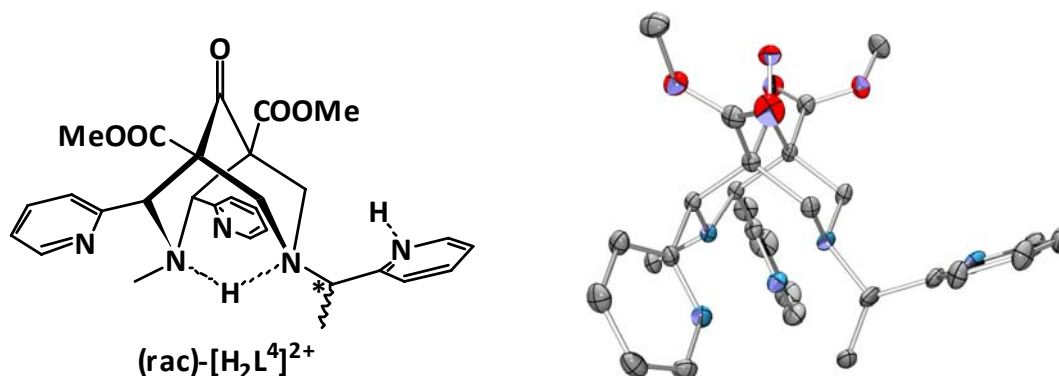
**Abbildung 3.9** Syntheseroute zur Darstellung der Zielverbindungen

Zur Herstellung der dazu benötigten optisch reinen Amine stehen grundsätzlich zwei Synthesemöglichkeiten zur Verfügung:

- (a) Darstellung der racemischen Amine, anschließende Racematspaltung
- (b) Asymmetrische Synthese der entsprechenden Amine

Zur Darstellung des Liganden  $L^4$  wurde die o.g. Syntheseroute mit Amindarstellung nach Variante (a) angewendet. Die Einführung von  $R_1 = \text{Me}$  erschien aufgrund der publizierten Synthese der optisch reinen Amine (R)- und (S)-1-(Pyridinyl-2yl)ethylamin als einfach durchführbar<sup>49</sup>. Dabei wird das Amin erst racemisch durch Reduktion von aus 2-Acetylpyridin gebildeten 1-(Pyridinyl-2yl)methylketoxim dargestellt und anschließend durch Kristallisation mit optisch reiner Weinsäure die Racematspaltung

durchgeführt. Die resultierenden Bispidinliganden<sup>c</sup> rac-, (R)- und (S)-L<sup>4</sup> liegen laut Analyse der <sup>1</sup>H-NMR Spektren und der Kristallstruktur des racemischen Liganden in der endo/endo Konfiguration bezüglich der Substituenten an den Positionen 2 und 4 vor (vgl. Abbildung 3.9 und 3.10). In der Kristallstruktur kann man deutlich die typische stark präorganisierte Bispidinkavität, sowie die zusätzlich eingeführte Methylgruppe erkennen. Der Ligand liegt zweifach protoniert in der zur Komplexierung von Kationen benötigten Sessel-Sessel-Konformation vor. Da die Kristallisation des Liganden als Salz der Pikrinsäure erfolgte, führt die zweifache Protonierung der Stickstoffdonoren zu einer Reduktion der Dipol-Dipol-Abstoßung und damit zur Ausbildung der Sessel-Sessel-Konformation.

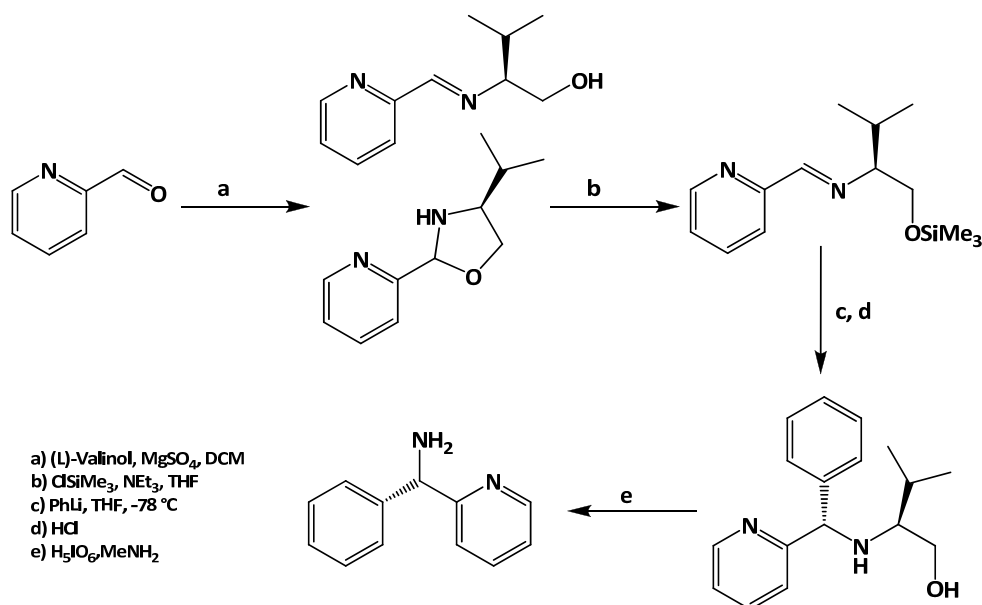


**Abbildung 3.10** Struktur des protonierten Liganden (rac)-[H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>]<sup>2+</sup> im Kristall, zur besseren Übersicht wurden Protonen und Gegenionen nicht dargestellt

Um andere Substituenten R<sub>1</sub> am Chiralitätszentrum oder am Pyridylrest (R<sub>2</sub>) einzuführen, ergab sich die Notwendigkeit entsprechende asymmetrische Aminsynthesen zu entwickeln. Die Möglichkeit der Racematspaltung mit optisch reiner Weinsäure ist für primäre Amine anwendbar, aber sehr arbeitsintensiv und nicht immer effektiv. So ließ sich racemisch dargestelltes Phenyl(pyridin-2-yl)methylamin nur innerhalb von ca. 18 – 20 Kristallisationsstufen in das entsprechende optisch reine Amin umsetzen, die Ausbeute betrug dabei ca. 2 %. Als Grund hierfür ist diesem speziellen Fall die Gleichartigkeit der Substituenten anzuführen: Ein Pyridylsubstituent ist von einer Phenylgruppe nur durch ein Stickstoffatom zu unterscheiden. Eine einfache Methode die benötigten Aminkomponenten asymmetrisch zu synthetisieren wurde von Savoia et. al. publiziert<sup>50</sup>. Dabei bedient man sich optisch reiner Aminosäuren als chiraalem Auxiliar, die Umsetzung mit dem entsprechend substituiertem Aldehyd liefert ein Imin, welches anschließend einen Rückseitenangriff durch ein Kohlenstoffnucleophil erfährt und nach Entschützung und Spaltung das entsprechende Amin liefert (vgl. Abbildung 3.11). Bei Verwendung von 2-Pyridincarbaldehyd und (L)-Valinol sind auf diese Art und Weise eine Vielzahl substituierter (S)-2-(Pyridinyl)methylamine mit ee > 96 % zugänglich<sup>50</sup>.

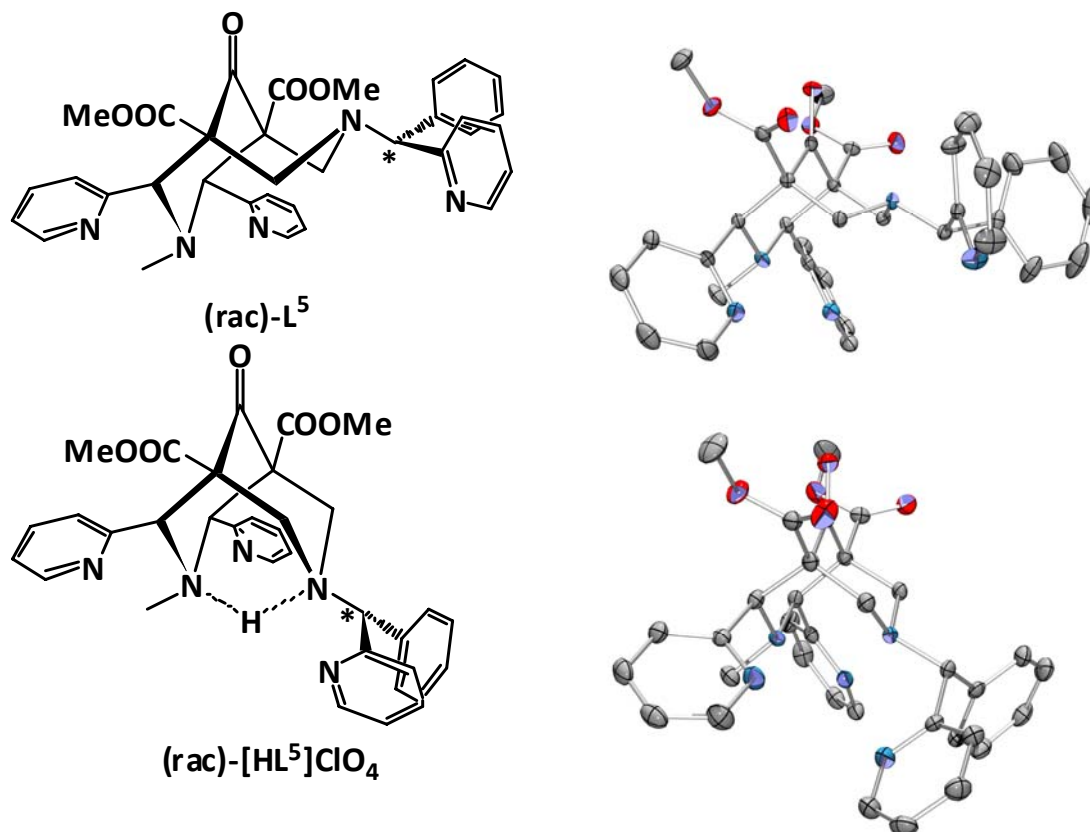
<sup>c</sup> Grundsätzlich wurden zur Syntheseentwicklung zuerst die racemischen Liganden und danach die optisch reinen Liganden dargestellt.





**Abbildung 3.11** Synthesestrategie zur Darstellung optisch reiner Amine

Auf diese Art und Weise wurde (S)-Phenyl(pyridin-2-yl)methylamin als Vorstufe für den Ligande  $L^5$  mit einem Enantiomerenüberschuss von 96 % ee dargestellt. Weiterhin wurde überprüft, ob diese Synthesemethode auch für am Pyridinrest derivatisierte Substrate zugänglich ist. Die entsprechenden Amine sind darstellbar, jedoch zeigte sich dass eine zusätzliche Substitution am Pyridylmethylsubstituent ( $R_2 = Me$ ; Austausch von Pyridyl gegen Quinolyl) einen deutlichen Einfluss auf die Enantioselektivität hat. So sank die Enantioselektivität bei Verwendung von (L)-Valinol als chiraalem Auxiliar für 6-Methyl-2-pyridylcarbaldehyd als Substrat auf 77 % ee, bei Verwendung von 2-Quinolylcarbaldehyd auf 42 % ee (die Reaktion wurde jeweils unter den gleichen Bedingungen durchgeführt;  $PhLi$ , THF,  $-78^\circ C$ ). Durch Verwendung eines anderen chiralen Auxiliars (D)-Phenylglycinol konnten dann bessere Enantioselektivitäten erhalten werden, für 6-Methyl-2-pyridylcarbaldehyd 89 % ee, bei Verwendung von 2-Quinolylcarbaldehyd 68 % ee. Eine weitere Aufreinigung der so dargestellten Amine kann dann problemlos durch ein- oder zweifaches Kristallisieren mit Weinsäure erfolgen. Durch diese Syntheseroute ist eine Vielzahl optisch reiner Aminkomponenten darstellbar. Dies eröffnet die Möglichkeit, problemlos eine Veränderung der Substituenten bei chiralen Bispidinliganden vorzunehmen.



**Abbildung 3.12** Darstellung der Struktur von  $L^5$  und  $[HL^5]^+$  im Kristall, zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung von Gegenionen verzichtet, prinzipiell sind in den Elementarzellen jeweils beide Konfigurationen (R) und (S) enthalten

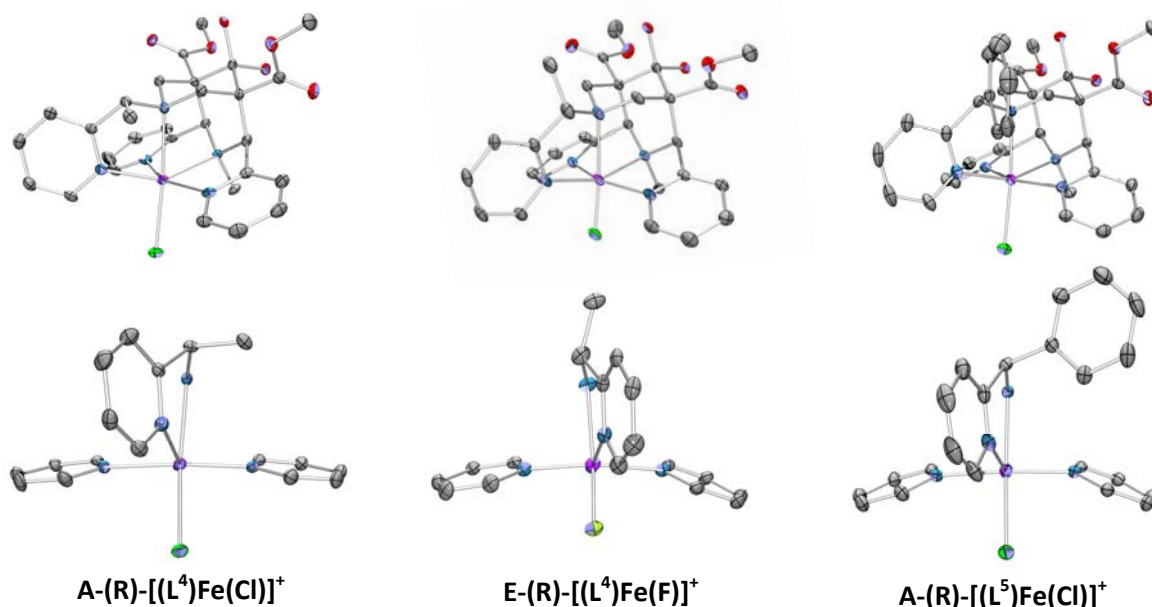
Mit dem nach der oben beschriebenen Methode hergestelltem (S)-Phenyl(pyridin-2-yl)methylamin wurde anschließend der optisch reine Ligand (S)- $L^5$  dargestellt. Aufgrund der arbeitsaufwändigen asymmetrischen Aminsynthese und der Tatsache, dass Enantiomere grundsätzlich die gleichen Eigenschaften aufweisen, wurde in diesem Fall auf die Darstellung des (R)-konfigurierten Enantiomers gänzlich verzichtet. Die Entwicklung der Syntheseroute für  $L^5$  erfolgte zuvor unter Verwendung der racemischen Ausgangsstoffe, daher liegt der Ligand in den Kristallstrukturen auch racemisch vor.

Die Struktur im Kristall entspricht im Allgemeinen der von  $L^4$ , der Ligand liegt bezüglich der Substituenten in 2,4-Position in der endo/endo-Konfiguration vor. Hier konnten die Kristallstrukturen sowohl von der Sessel-Sessel-, als auch von der Sessel-Wanne-Konfiguration gelöst werden. Durch Abstoßung der freien Elektronenpaare der Aminstickstoffe resultiert die Sessel-Wanne-Konformation. Diese Abstoßung der Aminstickstoffe wird durch die einfache Protonierung mit Perchlorsäure soweit gesenkt, dass die Sessel-Sessel-Konfiguration stabilisiert und damit kristallisiert werden konnte.

Prinzipiell sind optisch reine, chirale Bispidinderivate nach der oben vorgestellten Syntheseroute zugänglich, die Koordinationschemie und die katalytische Aktivität der Verbindungen (R)- $L^4$  und (S)- $L^5$  wird in Kap. 3.4 näher beschrieben.

### 3.4 Synthese und Eigenschaften der Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen

Da die katalytische Aktivität der Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit pentadentaten Bispidinen in Bezug auf die Aziridinerung gering ist<sup>22</sup>, wurde mit den dargestellten Liganden L<sup>4</sup> und L<sup>5</sup> die entsprechenden Fe<sup>II</sup>-Verbindungen hergestellt. Dazu setzt man als Precursor [Fe<sup>II</sup>(MeCN)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> oder wasserfreies Fe<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>, mit der äquimolaren Menge an entsprechendem Ligand in wasserfreiem Acetonitril um. Die gebildeten Koordinationsverbindungen wurden anschließend durch langsames Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O in die Reaktionslösung auskristallisiert, die Produkte resultieren dabei als gelbe, kristalline Feststoffe. Die Entwicklung der Synthese und der Aufarbeitung/Reinigung erfolgte grundsätzlich mit den racemischen Liganden. Danach wurden die optisch reinen Fe-Koordinationsverbindungen dargestellt. Die Charakterisierung erfolgte über MS, optischen Drehwert, Elementaranalyse und Einkristallstrukturanalyse.



**Abbildung 3.13** Strukturen der Verbindungen [(L<sup>4</sup>)Fe(Cl)]<sup>+</sup>, [(L<sup>4</sup>)Fe(F)]<sup>d</sup> und [(L<sup>5</sup>)Fe(Cl)]<sup>+</sup> (oben) und die jeweilige Koordinationsumgebung des Zentralatoms (unten)

In Abbildung 3.13 sind die experimentell bestimmten Strukturen der Fe-Verbindungen mit den Liganden L<sup>4</sup> und L<sup>5</sup> dargestellt. Das Zentralatom ist von jeweiligen Liganden fünffach koordiniert, die vakante Position wird entweder durch ein Chlorid- oder ein Fluoridion<sup>d</sup> besetzt. Es resultieren verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrien, die Bindungslängen sind im erwarteten Bereich<sup>14,51</sup>. In Tabelle 3.4 sind ausgewählte Bindungslängen und –winkel, Symmetriedeskriptoren sowie der Winkel  $\gamma$  zwischen

<sup>d</sup> Als Fe<sup>II</sup>-Precursor wurde hier [Fe<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> verwendet, F<sup>-</sup> entstand durch Hydrolyse des BF<sub>4</sub><sup>-</sup> Anions über einen längeren Zeitraum, durch Einwirkung von Luftsauerstoff ist die Oxidationstufe des Zentralatoms hier III.

der Spiegelebene des Moleküls und des Pyridylmethylsubstituenten dargestellt. Grundsätzlich lässt sich zu den resultierenden Strukturen feststellen: Während für den nichtsubstituierten Liganden  $L^1$  beide Konformere **A** und **E** in der Elementarzelle vorliegen, findet man für die substituierten Liganden  $L^4$  und  $L^5$  jeweils nur ein einziges Konformer. Die mittels Kraftfeldrechnungen angestellte Vermutung, eine definierte Konformation des Pyridylmethylsubstituenten sei mittels geeigneter Substituenten stabilisierbar, ist damit bestätigt. Da der berechnete Energieunterschied zwischen den Konformeren für den methylsubstituierten Liganden  $L^4$  relativ gering ausfiel (vgl. Kap. 3.3), liegt die Vermutung nahe, dass beide Spezies nebeneinander in Lösung vorliegen. Es gelang daher auch das zweite, energetisch ungünstigere Konformer durch Kristallisation des entsprechenden Fe-Komplexes zu charakterisieren (siehe Abbildung 3.13, Mitte). Im Vergleich zwischen den Strukturen kann man anhand der Werte für den Winkel zwischen der Spiegelebene des Moleküls und des Pyridylmethylsubstituenten klar feststellen, dass dieser durch geeignete Substitution des Liganden vergrößert werden kann. Die berechneten *CCM* Symmetriedeskriptoren indizieren für die Verbindungen mit den substituierten Liganden  $L^4$  und  $L^5$  höhere Werte, als für  $L^1$ . Da die Verbindung  $[(L^1)Fe(F)]^+$  in der Konformation **E** vorliegt (grundsätzlich symmetrischer als **A**, vgl. Kap. 3.3), ist der berechnete *CCM* deutlich geringer als in allen anderen hier betrachteten Strukturen.

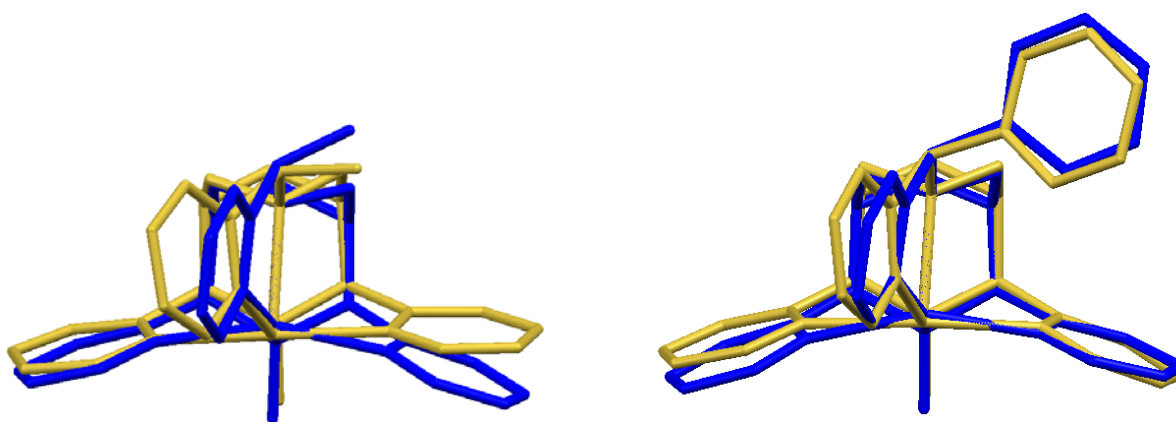
**Tabelle 3.3** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) sowie Symmetriedeskriptor *CCM* für die Fe-Verbindungen mit den Liganden L<sup>1</sup>, L<sup>4</sup> und L<sup>5</sup>.

	$[(L^1)Fe(Cl)]^+ [14]$	A-(R)- $[(L^4)Fe(Cl)]^+$	E-(R)- $[(L^4)Fe(F)]^+$	A-(R)- $[(L^5)Fe(Cl)]^+$
Fe–N3	2.19(2)	2.204(2)	2.132(2)	2.213(2)
Fe–N7	2.36(2)	2.379(2)	2.265(2)	2.342(2)
Fe–Npy1	2.18(2)	2.223(2)	2.087(2)	2.173(2)
Fe–Npy2	2.14(2)	2.148(2)	2.145(2)	2.232(2)
Fe–Npy3	2.13(2)	2.138(2)	2.066(2)	2.143(2)
Fe–X	2.417(5)	2.377(1)	1.828(2)	2.362(1)
Npy1…Npy2	4.195(5)	4.244(3)	4.115(4)	4.265(3)
N3…N7	2.88(2)	2.881(3)	2.902(3)	2.938(3)
N3–Fe–N7	78.3(1)	77.81(7)	82.54(9)	80.29(7)
N3–Fe–Npy3	152.6(1)	149.25(7)	158.52(9)	153.70(8)
N7–Fe–X	170.6(1)	171.12(5)	170.14(8)	171.96(5)
Npy1–Fe–Npy2	151.8 (1)	152.25(8)	152.98(9)	151.05(8)
γ	17.7	32.5	15.4	22.6
CCM	2.96	4.02	1.32	6.23

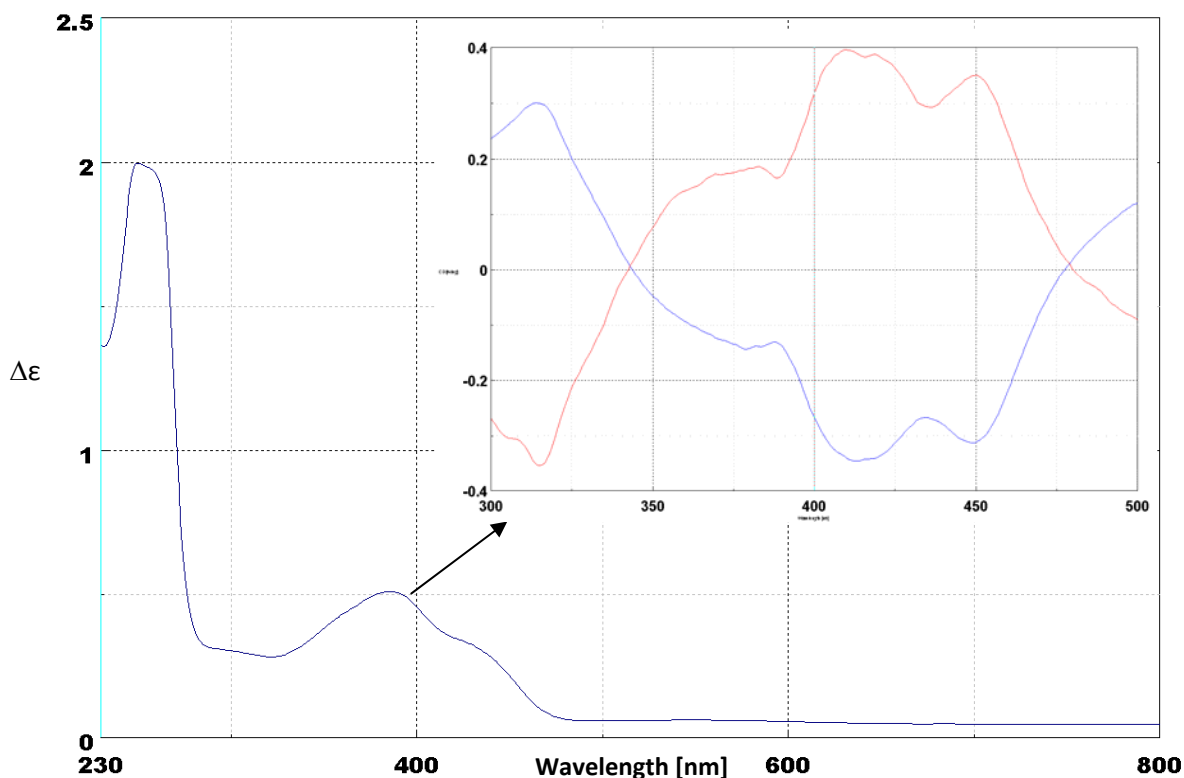
**Tabelle 3.4** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für die Strukturen von (L<sup>4</sup>)Fe<sup>II</sup> (experimentell) sowie (L<sup>4</sup>)Co<sup>II</sup> und (L<sup>4</sup>)Zn<sup>II</sup> (beide berechnet mit MOMECS<sup>31</sup>)

	(L <sup>4</sup> )Co <sup>II</sup>	(L <sup>4</sup> )Zn <sup>II</sup>	(L <sup>4</sup> )Fe <sup>II</sup>
Fe–N3	1.99	2.28	2.204(2)
Fe–N7	1.99	2.21	2.379(2)
Fe–Npy1	1.91	2.14	2.223(2)
Fe–Npy2	1.93	2.22	2.148(2)
Fe–Npy3	1.93	2.09	2.139(2)
Fe–X	1.98	2.31	2.377(1)
N3···N7	2.91	3.17	2.881(3)
N3–Fe–N7	94.1	89.9	77.81(7)
N3–Fe–Npy3	175.6	162.0	149.25(7)
N7–Fe–X	170.9	179.2	171.12(5)
Npy1–Fe–Npy2	165.1	148.5	152.25(8)

Die mittels dem kraftfeldbasierenden MM-Programm MOME<sup>31</sup> vorhergesagten Konformationen mit axialer (Struktur **A**) sowie equatorialer Position (Struktur **E**) des Substituenten  $R_1$  stimmen mit den experimentell bestimmten Kristallstrukturen gut überein. Vergleicht man die Bindungswinkel und –abstände der experimentellen  $Fe^{II}$ -Strukturen mit den berechneten für  $Co^{III}$  und  $Zn^{II}$  (beispielhaft für den Liganden  $L^4$  in Tabelle 3.4 dargestellt), so besteht hinsichtlich der Größe der Zentralatome zwischen  $Zn^{II}$  und  $Fe^{II}$  ein deutlich geringerer Unterschied als zwischen  $Co^{III}$  und  $Fe^{II}$ . In Hinsicht auf das konformative Verhaltens der Liganden sind somit die mit Kraftfeldmethoden berechneten  $Zn^{II}$ -Strukturen eher für die  $Fe^{II}$ -Geometrien repräsentativ (vgl. Abb. 3.13), während die qualitative Beschreibung der für die katalytische Epoxidierung wichtige  $Fe^{IV}$ -Geometrie mit den berechneten  $Co^{III}$ -Strukturen gelingt (vgl. Kapitel 3.2).



**Abb. 3.13** Overlay der Strukturen jeweils für  $Zn^{II}$  (blau, berechnet) mit  $Fe^{II}$  (gold, experimentell) für die Liganden  $L^4$  (links) und  $L^5$  (rechts)



**Abbildung 3.14** UV-Vis Spektrum von (R)-[(L<sup>4</sup>)Fe<sup>II</sup>(MeCN)]<sup>2+</sup> in MeCN, das Inset zeigt die zu den CT-Übergängen zugehörigen CD-Spektren für (R)-[(L<sup>4</sup>)Fe<sup>II</sup>(MeCN)]<sup>2+</sup> (rot) und (S)-[(L<sup>4</sup>)Fe<sup>II</sup>(MeCN)]<sup>2+</sup> (blau)

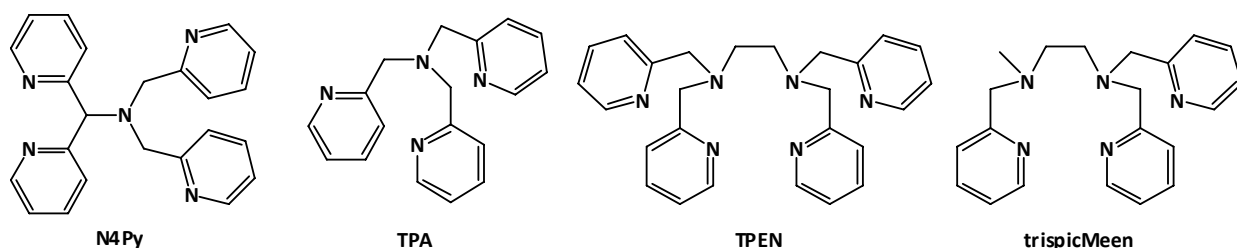
Die durch die Verwendung der optisch reinen Liganden (R)/(S)-L<sup>4</sup> und (S)-L<sup>5</sup> resultierenden Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen (S)- bzw. (R)-[(L<sup>4</sup>)Fe<sup>II</sup>](OTf<sub>2</sub>) und (S)-[(L<sup>5</sup>)Fe<sup>II</sup>](OTf<sub>2</sub>) wurden auch chiroptisch analysiert. Beispielhaft sind die entsprechenden CD-Spektren der CT-Übergänge für die enantiomeren Verbindungen (R)-[(L<sup>4</sup>)Fe](OTf<sub>2</sub>) und (S)-[(L<sup>4</sup>)Fe](OTf<sub>2</sub>) in Abbildung 3.14 dargestellt. Es zeigt sich die für Enantiomere erwartete Spiegelsymmetrie der CD-Absorptionen, die Verbindung (R)-[(L<sup>4</sup>)Fe](OTf<sub>2</sub>) zeigt dabei einen positiven und die Verbindung (S)-[(L<sup>4</sup>)Fe](OTf<sub>2</sub>) einen negativen Cottoneneffekt. Die hergestellten Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen sind dieser Spektren zu folge chiral und enantiomerenrein.



### 3.5 Katalytische Eigenschaften der Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen

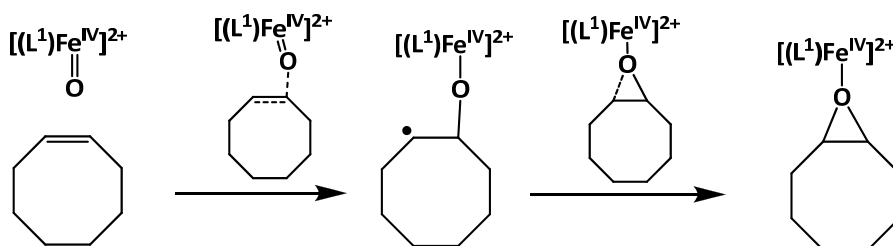
#### 3.5.1 Überblick

Die Eigenschaften von Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit Polypyridylliganden sind ausführlich untersucht<sup>52</sup>. Besonderes Interesse galt dabei den herausragenden katalytischen Fähigkeiten in Bezug auf Oxidationsreaktionen dieser Komplexverbindungen, so sind eisen(II)-katalysiert Epoxidierungen/Dihydroxylierungen<sup>24,25</sup>, Hydroxylierungen / Chlorierungen<sup>27</sup> sowie Sulfoxidationen<sup>53</sup> möglich.



**Abbildung 3.14** Ausführlich in der Literatur untersuchte Polypyridylsysteme zur Komplexierung von Fe<sup>II</sup>.<sup>52</sup>

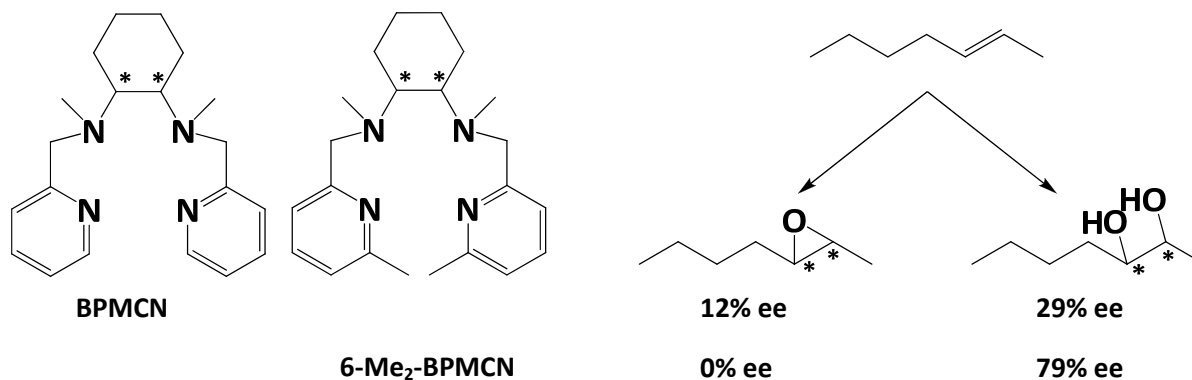
Besonders herausragend ist die Aktivität der Fe<sup>II</sup>-Bispidinkomplexe hinsichtlich der Epoxidierung, hier sind exzellente Ausbeuten mit der Tatsache kombiniert, auch umweltfreundliche Oxidationsmittel wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nutzen zu können. Gerade der Fe<sup>II</sup>-Bispidinkomplex mit dem Liganden L<sup>1</sup> wurde durch Korrelation von Reaktivität mit Redoxpotential in einer Reihe von Fe<sup>II</sup>-Polypyridylkomplexen als der reaktivste Katalysator in Bezug auf Oxidationsaktivität gefunden<sup>26</sup>. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung des Redoxpotentials Fe<sup>IV</sup>=O/Fe<sup>III</sup>-OH linear mit einer Erhöhung der Reaktivität korreliert. Als Reaktionsmechanismus wird dabei ein schrittweiser Mechanismus, welcher radikalische Intermediate enthält, angenommen<sup>25,54</sup>.



**Abbildung 3.15** [(L<sup>1</sup>)Fe<sup>II</sup>]<sup>2+</sup>-katalysierte Epoxidierung von Cycloocten via schrittweisem Mechanismus

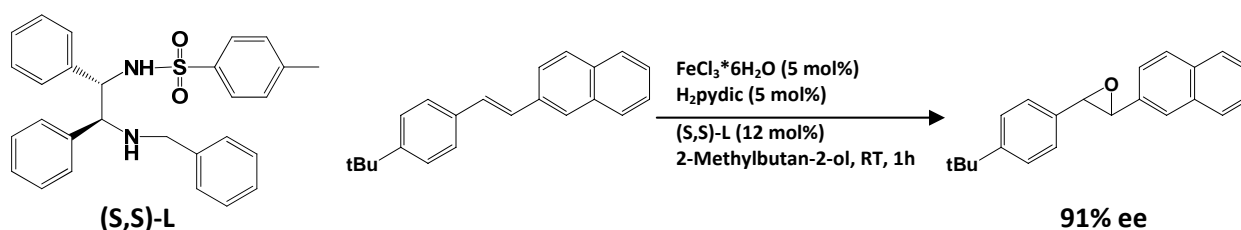
Relativ wenige Arbeiten hingegen gibt es zur enantioselektiven Epoxidierung/Dihydroxylierung von Alkenen mittels Nicht-häm Fe<sup>II</sup>-Polypyridylkomplexen. In Untersuchungen von Que et. al. fand man die Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindung mit den chiralen Liganden (1R,2R)-BPMCN und (1R,2R)-6-Me<sub>2</sub>-BPMCN als aktive Epoxidierungskatalysatoren. Mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel bestimmte man ausgehend von Alkenen Epoxide und Diole als Produkte<sup>55</sup>. Die Enantioselektivitäten der Katalysen sind jedoch

ausgesprochen niedrig, für trans-2-Hepten als Substrat wurde mit dem (1R,2R)-BPMCN-basierenden System 12% ee für die Epoxidierung und 29% ee für die cis-Dihydroxylierung gefunden, für den auf (1R,2R)-6-Me<sub>2</sub>-BPMCN-basierenden Katalysator keine Enantioselektivität bezüglich der Epoxidierung, dafür aber 79% ee bezüglich der Dihydroxylierung.



**Abbildung 3.16** Enantioselektive [(L)Fe<sup>II</sup>]<sup>2+</sup>-katalysierte Oxidation von trans-2-Hepten<sup>55</sup>

Die Arbeitsgruppe Beller et. al. thematisierte die enantioselektive Epoxidierung mittels Fe<sup>II</sup>-Katalyse noch dramatischer. Während Ru<sup>II</sup>-pybox/pyboxazin-Komplexe als hoch enantioselektiv in der Epoxidierung von unfunktionalisierten Alkenen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gefunden wurden<sup>37</sup>, zeigten die korrespondierenden Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit den analogen Liganden erstaunlicherweise keine Enantioselektivität<sup>56</sup>. Die gleiche Arbeitsgruppe publizierte 2007 nach intensiven Vorarbeiten die erste anwendbare Methode zur Fe<sup>II</sup>-katalysierten, enantioselektiven Epoxidierung von Alkenen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel<sup>56</sup>.

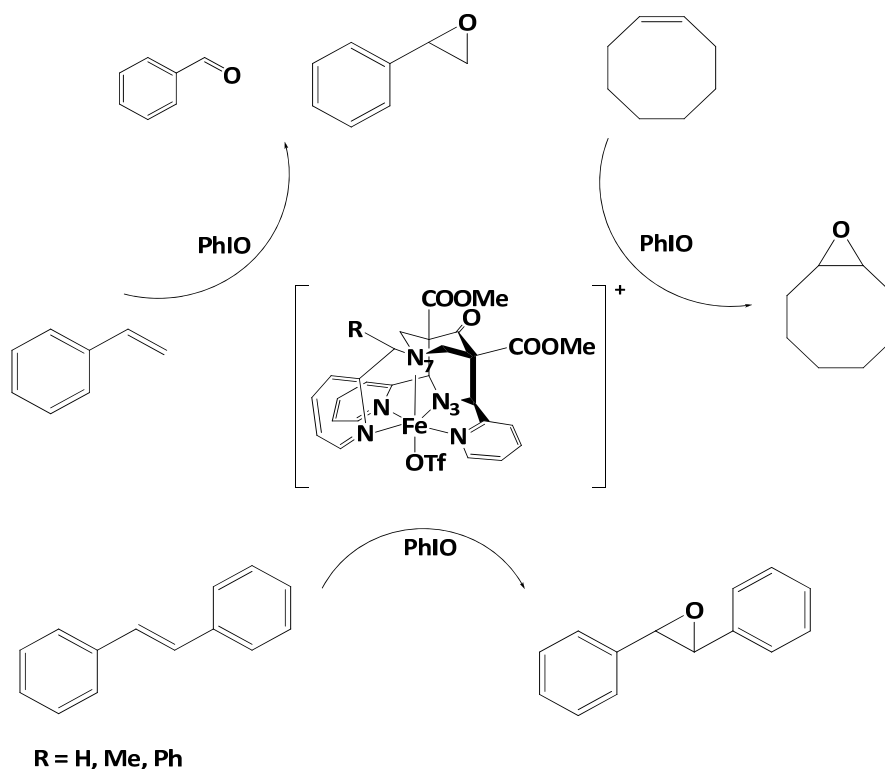


**Abbildung 3.17** Enantioselektive [(L)Fe<sup>II</sup>]<sup>2+</sup>-katalysierte Epoxidierung nach Beller et.al.<sup>56</sup>

Bei dem dabei eingesetzten Liganden handelt es sich um ein N,N-geschütztes (S,S)-1,2-Diphenylethylendiamin; der Fe<sup>III</sup>-Katalysator wird in situ aus dem chiralen Liganden, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und dem Co-Liganden 2,6-Pyridindicarbonsäure gebildet. Die Enantioselektivitäten bewegen sich zwischen 28% ee für trans-β-Methylstyrol, bis hin zu 91% ee für sterisch anspruchsvollere Substrate (siehe Abbildung 3.17). Im Allgemeinen gibt es nur sehr wenige Beispiele für Eisen(II)-katalysierte enantioselektive Epoxidierungen. Im folgenden Abschnitt soll daher der Einfluss der vorgenommenen Veränderungen am Bispidingrundgerüst auf die Reaktivität und Enantioselektivität diskutiert werden.

### 3.5.2 Katalytische Aktivität in der Epoxidierung von Alkenen

Als Katalysatoren wurden die im Kapitel 3.4 vorgestellten Verbindungen (R)- $[(L^4)Fe(OTf)](OTf)$  und (S)- $[(L^5)Fe(OTf)](OTf)$  im Vergleich zur  $Fe^{II}$ -Komplexverbindung  $[(L^1)Fe(OTf)](OTf)$  mit dem unsubstituierten Liganden  $L^1$  verwendet. Als Substrate wurden Styrol, Cycloocten sowie trans-Stilben verwendet, als Oxidationsmittel diente Iodosobenzol<sup>e</sup>. Die Katalysen wurden in Acetonitril und 2-Methylbutan-2-ol durchgeführt, jeweils unter anaeroben Bedingungen für 24h<sup>f</sup> bei Raumtemperatur.



**Abbildung 3.18** Epoxidierung von Alkenen mit  $Fe^{II}$ -Bispidinkomplexen

Es wurden als Produkte für Cycloocten und trans-Stilben<sup>g</sup> ausschließlich die entsprechenden Epoxide gefunden. Bei der Verwendung von Styrol kam es zur Bildung von Benzaldehyd als Nebenprodukt. Die Katalysen mit den Substraten Cycloocten und Styrol wurden im Verhältnis 1:100:1000 / Katalysator:Oxidationsmittel:Substrat durchgeführt, die maximale Turnoverzahl (TON) beträgt daher 100. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Prinzipiell scheint die Reaktivität und damit die Ausbeute an Katalyseprodukt in der Reihe  $L^1 < L^4 < L^5$  zuzunehmen. Auch das verwendete Lösungsmittel scheint einen signifikanten Einfluss auf die Gesamtausbeute an jeweiligen Epoxidierungsprodukten zu haben. So findet man unter den gleichen Bedingungen für das stark polare Acetonitril in allen Fällen

<sup>e</sup> Iodosobenzol wurde verwendet um mögliche Einflüsse von im  $H_2O_2$  enthaltenem  $H_2O$  auf die Enantioselektivität von vornherein zu eliminieren. Desweiteren ergibt sich die Möglichkeit eine Katalyse mit PhIO bei Temperaturen von weit unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$  problemlos durchzuführen, auch wirken sich enthaltene Wasserspuren im Katalyseprodukt negativ auf die Analyse der Enantiomerenzusammensetzung mit bestimmten Säulenmaterialien der GC oder HPLC aus.

<sup>f</sup> Nach 24h war die Reaktion in allen Fällen beendet.

<sup>g</sup> Die cis-/trans- bzw. Stereoselektivität von  $[(L^1)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$  wird in Kap. 6 ausführlich erläutert.

höhere Ausbeuten an Epoxidierungsprodukt als im Falle des schwächer polaren 2-Methyl-2-butanol. Dies kann durch das Abfangen der Radikalintermediate durch 2-Methyl-2-butanol erklärt werden. Über diese Reaktivität von Alkoholen gegenüber von Radikalen wurde berichtet<sup>25</sup>.

**Tabelle 3.4** Epoxidierungen von Cycloocten und Styrol mit  $[(L^x)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$ , max. TON= 100

Katalysator	Lösungsmittel	Styrol		Cycloocten
		Benzaldehyd	Styroloxid	Cyclooctenoxid
L <sup>1</sup>	MeCN	11.9	40.5	4.2
	<sup>t</sup> BuCH <sub>2</sub> OH	9.9	12.5	3.3
L <sup>4</sup>	MeCN	2.5	90.2	10.2
	<sup>t</sup> BuCH <sub>2</sub> OH	6.6	17.6	2.6
L <sup>5</sup>	MeCN	1.7	95.5	8.5
	<sup>t</sup> BuCH <sub>2</sub> OH	1.5	23.6	4.3

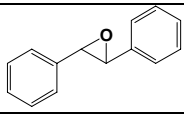
Der Zusammenhang zwischen Zunahme der Reaktivität und den zusätzlich eingefügten Substituenten lässt sich mit Hilfe der Redoxpotentiale der jeweiligen Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> Redoxpaare qualitativ beschreiben. In einer untersuchten Reihe von Fe<sup>II</sup>-Polypyridylkomplexen wurde mit steigendem Redoxpotential von Fe<sup>IV</sup>=O/Fe<sup>III</sup>-OH eine direkte Steigerung der Reaktivität der Katalysatoren bzw. der Ausbeuten gefunden<sup>26</sup>. Da die entsprechenden Redoxpotentiale für Fe<sup>III</sup>-OH/Fe<sup>IV</sup>=O nur schwer zugänglich sind, kann hier nur eine grobe Abschätzung basierend auf den Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> Potentialen gemacht werden. Das Redoxpotential einer Koordinationsverbindung hängt von der Ladung des Zentralatoms, der Art und Anzahl der Donoratome und der Koordinationsgeometrie (genauer Art des Koordinationspolyeders, Bindungswinkel und -längen zum Metallzentrum) ab. Für die Verbindungen  $[(L^1)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$ ,  $[(L^4)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$  und  $[(L^5)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$  ergibt sich die gleiche Koordinationsgeometrie und vergleichbare Bindungslängen und Winkel, der einzige Unterschied besteht in einer veränderten und stabilisierten Torsion eines Pyridylmethylsubstituenten und eventuell in einem induktiven Effekt von zusätzlich eingeführten Substituenten. Bei der Bestimmung der Potentiale wurden exakt die gleichen Messbedingungen, Lösungsmittel sowie Gegenionen verwendet. Eine Veränderung des Redoxpotentials durch Veränderungen am Ligandgerüst sollte tendenziell für Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> vergleichbar mit denen für Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>IV</sup> sein.

**Tabelle 3.5** Redoxpotentiale  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  von  $[(\text{L}^1)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$ ,  $[(\text{L}^4)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$  und  $[(\text{L}^5)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$  in Acetonitril

	$E_{1/2}$ in mV vs. $\text{Fc}^{0/+}$	$\Delta E$ in mV
$[(\text{L}^1)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$	722	90
$[(\text{L}^4)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$	753	110
$[(\text{L}^5)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$	773	110

Die in Tabelle 3.5 dargestellten Redoxpotentiale zeigen einen deutlichen Trend zu höheren Werten in der Reihe von  $[(\text{L}^1)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+} < [(\text{L}^4)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+} < [(\text{L}^5)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$ . Der Grund für hohe Redoxpotentiale liegt im starren Bispidingrundgerüst bzw. der stark präorganisierten, relativ großen Kavität und der damit verbundenen Bevorzugung gering geladener Zentralatome mit hohen Spinmultiplizitäten<sup>46</sup>. Die einzig verbliebene konformative Flexibilität des Pyridylmethylsubstituenten wurde nun ausgehend vom unsubstituierten Liganden  $\text{L}^1$  durch die Einführung geeigneter Substituenten stark eingeschränkt bzw. komplett ausgeschaltet. Die somit eingeführte zusätzliche Rigidität führt zu einer Erhöhung der Reduktionspotentiale  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  und damit zu einer Erhöhung der Reaktivität<sup>h</sup>. Da die konformative Flexibilität bei der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Koordinationsverbindung mit  $\text{L}^5$  am deutlichsten eingeschränkt wird, kann somit auch erklärt werden, dass diese Verbindung das höchste Redoxpotential und die höchste Reaktivität zeigt.

**Tabelle 3.6** Epoxidierung von trans-Stilben mit (R)- $[(\text{L}^4)\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$  und (S)- $[(\text{L}^5)\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$ ; 5 mol% Kat.; 1:1 PhIO : trans-Stilben

			
	ee %	TON	Ausbeute in %
$[(\text{L}^4)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$	1	11	55
$[(\text{L}^5)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$	7	12	60

Deutlich schwieriger gestaltete sich die enantioselektive Epoxidierung mit (R)- $[(\text{L}^4)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$  und (S)- $[(\text{L}^5)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})]^{2+}$ . Für sterisch wenig anspruchsvolle Substrate wie Styrol konnte keine Enantioselektivität festgestellt werden. Bei sterisch anspruchsvolleren Substraten wie Stilben kam es zu einer deutlichen Verringerung der Ausbeute an Epoxid. Daher musste die Katalysatorkonzentration von

<sup>h</sup> Es wurde vereinfacht angenommen, dass mit einer Erhöhung der Potentiale  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  qualitativ auch eine Erhöhung der Potentiale  $\text{Fe}^{\text{IV}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  einhergeht; die Reaktivität korreliert direkt mit diesen<sup>26</sup>.

1 mol % auf 5 mol % angehoben werden. Trotzdem ist die Aktivität der eingesetzten Fe<sup>II</sup>-Bispidine beachtlich, selbst in 2-Methyl-2-butanol konnten bei einem Katalysatoreinsatz von 5 mol % mit einem Substrat: Oxidationsmittel–Verhältnis von 1:1 noch 55–60 % Ausbeute an Epoxid erhalten werden. Die Enantioselektivität beträgt dabei für (R)- $[(L^4)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$  ca. 1 % und für (S)- $[(L^5)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$  ca. 7 %. Damit konnte die prinzipielle Möglichkeit einer chiralen Induktion mit Fe<sup>II</sup>-Bispidinkomplexen nachgewiesen werden. Es sind nur wenige enantioselektive Nicht-häm Fe<sup>II</sup>-katalysierte Epoxidierungen in der Literatur beschrieben, die berichteten Selektivitäten sind eher gering bis moderat. Daher existiert wenig solides Wissen über den Einfluss der übrigen Faktoren wie:

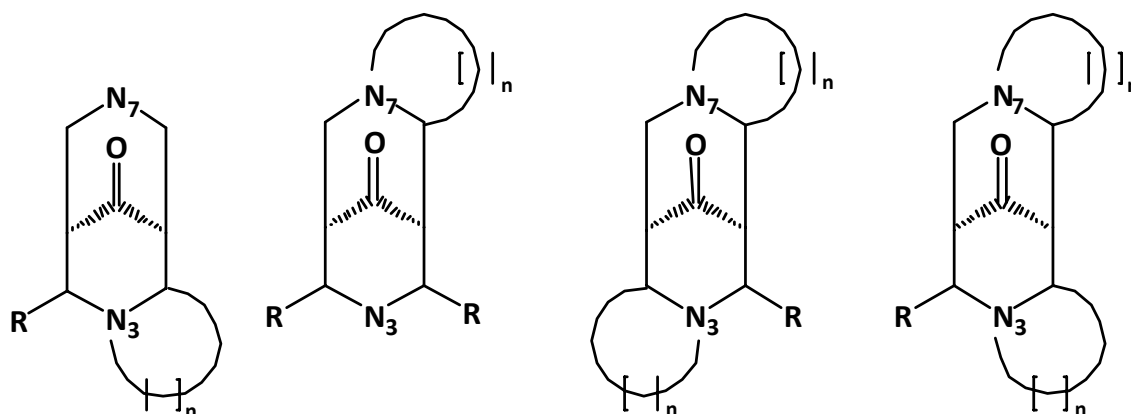
- den Lösungsmittel- und Temperatureinfluss
- Rolle der verwendeten Gegenionen
- Substratabhängigkeit

auf die Enantioselektivität, was die eigentliche Untersuchung der Reaktion hier deutlich erschwert. Für weitere Versuche hinsichtlich der enantioselektiven Epoxidierung mit Fe<sup>II</sup>-Bispidinkomplexen ist daher zuerst eine Optimierung der Katalysebedingungen und anschließend eine Verbesserung der eingesetzten Liganden indiziert.

## 4. Synthese chiraler 3,7-Diazatricyclo[3.3.3<sup>3,4</sup>.1]dodecan-Derivate

### 4.1 Überblick

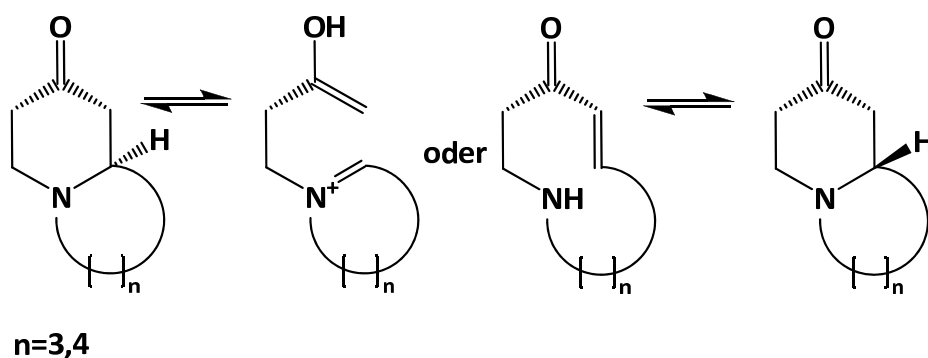
Eine weitere Möglichkeit, die Spiegelsymmetrie im Bispidingrundgerüst zu eliminieren bzw. Chiralität zu erzeugen, besteht in der Einführung zusätzlicher Ringsysteme. Zur Minimierung der Ringspannung wären sowohl fünf- als auch sechsgliedrige Ringe zu bevorzugen. Dabei können entweder ein oder auch zwei zusätzliche Ringsysteme in das Grundgerüst eingebunden werden, es resultieren chirale tricyclische oder chirale tetracyclische Bispidingrundkörper. Bei der Einführung eines zusätzlichen Ringes ergeben sich in Bezug auf die in unserer Gruppe untersuchten Bispidinderivate jeweils zwei Möglichkeiten der Anbindung, am Stickstoffatom N3 und dem benachbarten C-Atom oder am Stickstoffatom N7 und dem benachbarten C-Atom. Im Falle der entsprechenden tetracyclischen Bispidine sind je nach Orientierung der eingeführten Ringsysteme auch zwei unterschiedliche Derivate möglich (vgl. Abbildung 4.1).



$n=3,4$

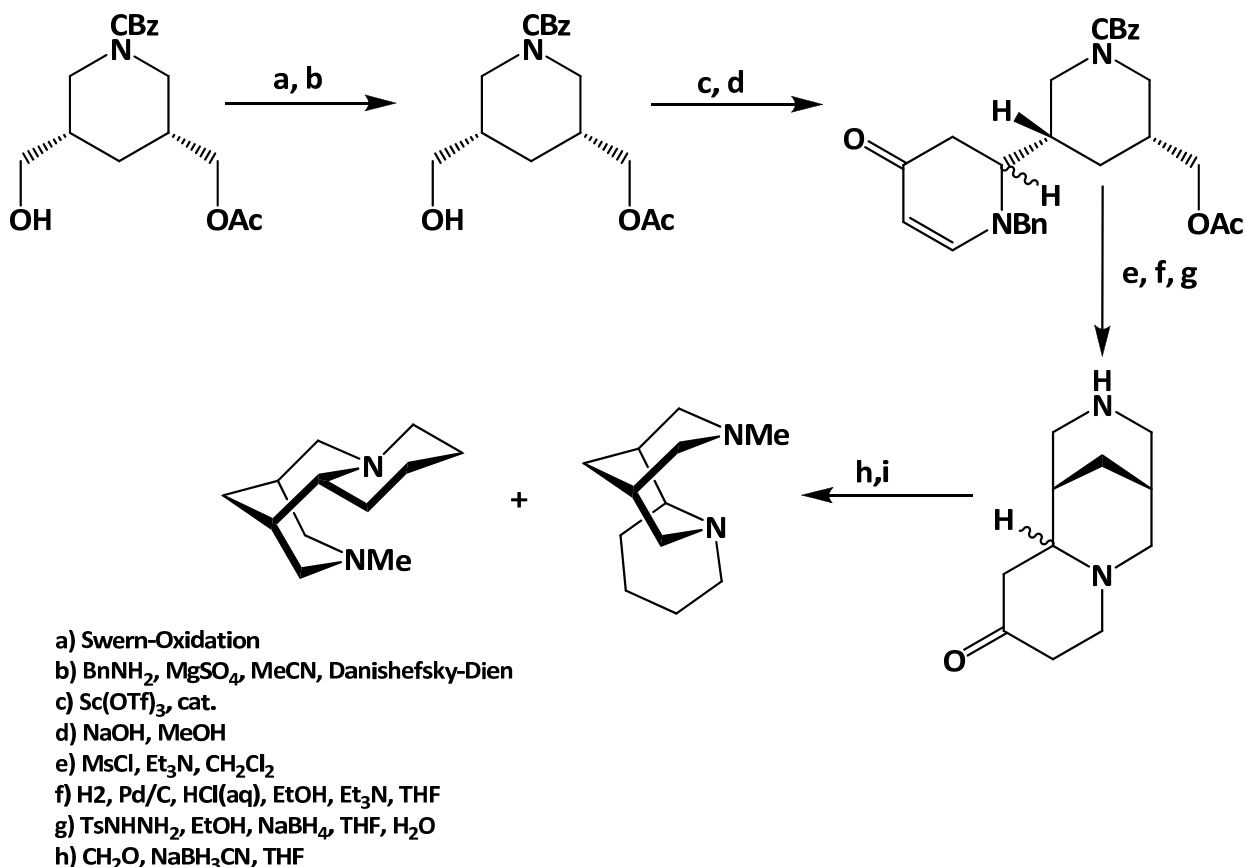
**Abbildung 4.1** Theoretisch mögliche chirale tri- und tetracyclische Bispidine

Bispidine mit annelierten fünf- oder sechsgliedrigen Ringen sind synthetisch zugänglich<sup>57,58,59</sup>, jedoch ist die Darstellung der optisch reinen Antipoden problematisch. Die Trennung der Racemate durch Kristallisation mit optisch reinen Säuren stellt sich oft als nicht praktikabel bzw. ungenügend heraus<sup>60</sup>. Die zur Synthese der symmetrischen Bispidine gut anwendbare Mannichreaktion, erwies sich zur Darstellung der enantiomerenreinen tri- und tetracyclischen Bispidinderivate generell als unbrauchbar. So waren bei entsprechenden Synthesen in den Vorstufen eingeführte Stereoinformationen nach Mannichzyklisierungen grundsätzlich nicht mehr vorhanden. Dies ist einer auftretenden Racemisierung während der Mannichreaktion durch intramolekulare Retro-Michael oder Retro-Mannich-Reaktionen zuzuschreiben (vgl. Abbildung 4.2).<sup>61</sup>



**Abbildung 4.2** Mechanismus der intramolekularen Racemisierung von Piperidinderivaten

Die in Abbildung 4.2 dargestellte intramolekulare Racemisierung erschwert die Synthese optisch reiner tri- und tetracyclischer Bispidine ungemein, daher gelang erst 2002 die stereoselektive Totalsynthese eines tricyclischen Sparteinderivates in einer 13-stufigen Synthese, durchgeführt von Lesma et.al.<sup>62</sup>. Hierbei ist als Schlüsselschritt eine stereoselektive Imino-Diels-Alder Reaktion anzusehen.



**Abbildung 4.3** Asymmetrische Synthese von optisch reinen, tricyclischen Bispidinderivaten

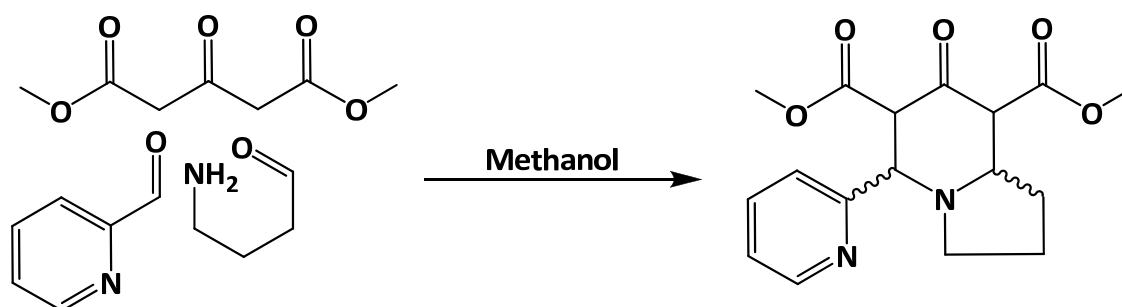
Die entsprechenden, durch zwei zusätzlich annelierte Ringe gekennzeichneten, tetracyclischen Bispidinderivate waren lange Zeit nur durch Isolierung aus Naturstoffen oder durch partielle Synthese aus diesen zugänglich.<sup>63,64</sup> Auch hier wurden aber stereoselektive Synthesen zur Darstellung der optisch reinen Substanzen entwickelt.<sup>65,59</sup>



Anwendung fanden die chiralen Bispidine bzw. deren Übergangsmetallkomplexe in der enantioselektiven Katalyse. So sind chirale Sparteinderivate als Basen in der Lage, asymmetrische Deprotonierungen durchzuführen<sup>66,67</sup> und die Addition von Diethylzink an Aldehyde enantioselektiv zu katalysieren.<sup>68</sup> Die korrespondierenden Palladium(II)-komplexe sind in der oxidativen kinetischen Racematspaltung von Alkoholen anwendbar<sup>69</sup>, während Nickel(II)-komplexe die enantioselektive Michaeladdition von Diethylzink an Chalcone katalysieren.<sup>70</sup> Hervorragende Enantioselektivität bis zu 91 % ee wurde in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol erreicht.<sup>71</sup>

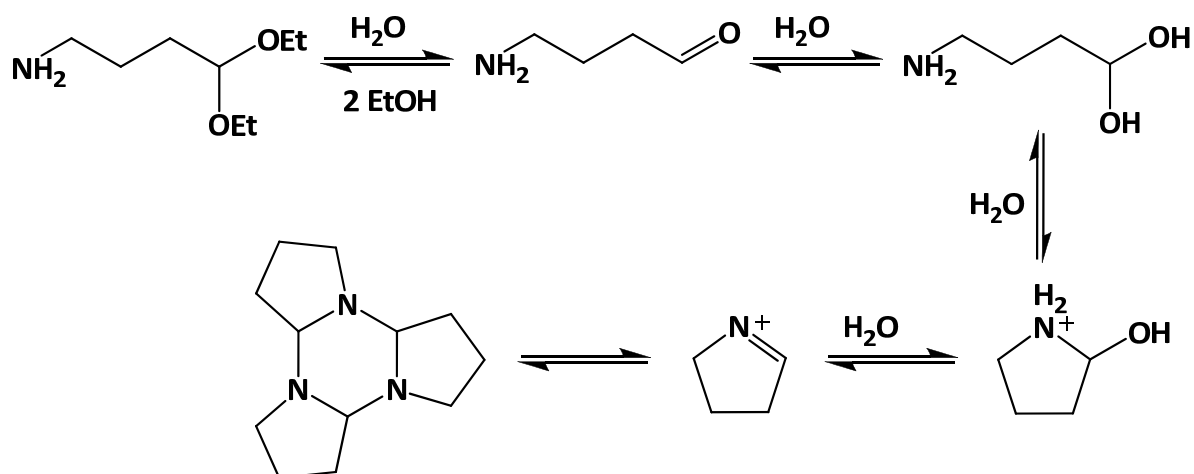
## 4.2 Synthese und Eigenschaften der Liganden

Entgegen der sonst in unserem Arbeitskreis verwendeten spiegelsymmetrischen Piperidonderivate sollte nun die Zugänglichkeit eines bicyclischen, asymmetrischen Piperidons geprüft werden. Dabei sollte ein Pyridylsubstituent durch einen fünfgliedrigen Ring ersetzt werden. Durch die Aufhebung der Spiegelsymmetrie ist das gewünschte Piperidon chiral, wenn auch, bedingt durch die angewendete Mannichreaktion, allenfalls racemisch.



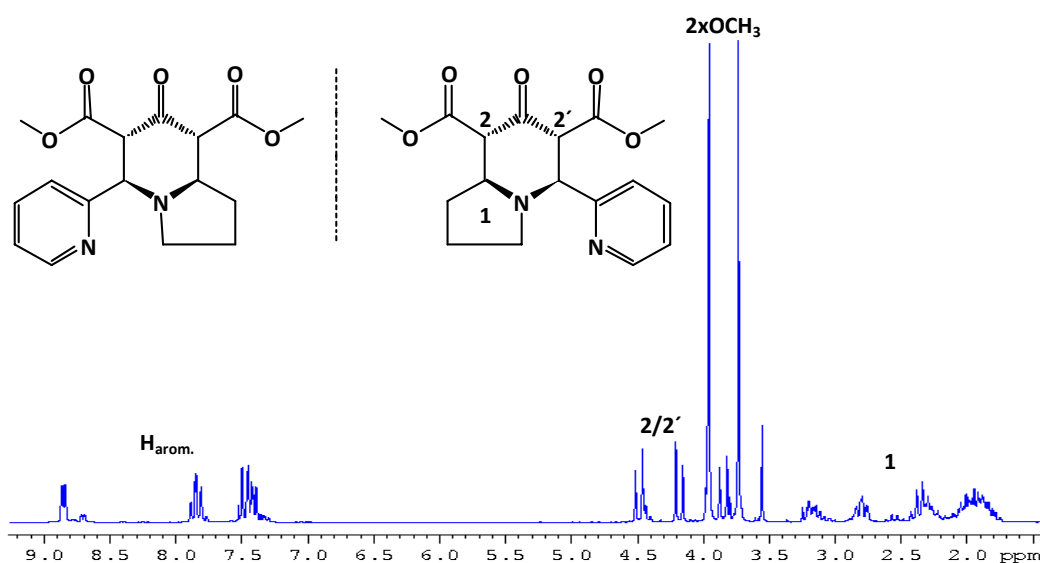
**Abbildung 4.4** Synthese von racemischem 7-Oxo-5-(pyridinyl-2yl)octahydroindolizin-6,8-dicarbonsäure-dimethylester als Ausgangssubstanz für chirale Bispidine

Die Synthese erfolgte aus Acetondicarbonsäuredimethylester als CH-acide Komponente, 2-Pyridincarbaldehyd und um eine zweifache intermolekulare Mannichzyklisierung zu ermöglichen,  $\gamma$ -Aminobutyraldehyd. Diese bifunktionale Verbindung ist nur in situ aus dem an der Aldehydfunktion als Acetal geschützten  $\gamma$ -Aminobutyraldehyddiethylacetal leicht zugänglich. Die saure Hydrolyse liefert in Gegenwart von HCl ein Gemisch aus dem entsprechenden Aldehyd, Hydrat, Halbaminal,  $\Delta^1$ -Pyrrolin /  $\Delta^1$ -Pyrrolinium und dem trimeren  $\Delta^1$ -Pyrrolin<sup>72</sup>. Die entsprechende Studie der pH-Abhängigkeit dieser miteinander im Gleichgewicht befindlichen Spezies zeigt, dass die Aldehydspezies nur im pH-Bereich von 1 – 3 mit ca. 9 % vorliegt, dessen Konzentration dann mit steigendem pH drastisch abnimmt.<sup>72</sup> Ab einem pH von ca. 6,3 liegt praktisch kein freier, für die Mannichreaktion verfügbarer, Aldehyd mehr vor.



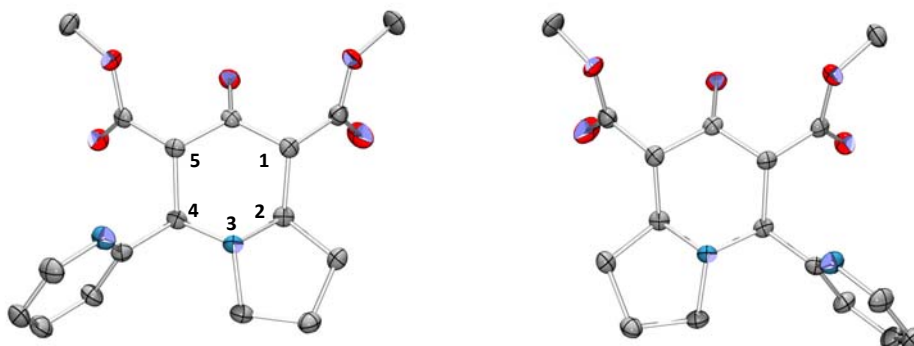
**Abbildung 4.5** Spezies im Gleichgewicht durch saure Hydrolyse von  $\gamma$ -Aminobutyraldehyddiethylacetal<sup>72</sup>

Der optimale pH für die entsprechende zyklisierende Mannichreaktion musste daher empirisch durch Versuche im pH Bereich zwischen 2 und 6 ermittelt werden. Es zeigte sich, dass oberhalb eines pH von 5 nur Nebenreaktionen (Oligo- bzw. Polymerisationen) abliefen, jedoch kein definiertes Produkt zu isolieren war, während bei niedrigen pH Werten von kleiner 4, bedingt durch die zunehmende Protonierung des Aminstickstoffatoms, fast keine Mannichreaktion mehr erfolgte. Als Kompromiss erwies sich ein pH von 4 bei einer Reaktionszeit von 1 Woche bei Raumtemperatur. Auf diese Art und Weise konnte das gewünschte Produkt analysenrein in Ausbeuten von 9 % isoliert werden. Die geringe Ausbeute ist durch Nebenreaktionen des  $\gamma$ -Aminobutyraldehyd (intramolekulare Zyklisierung) sowie durch die bei einer doppelten zyklisierenden Mannichreaktion zu erwartende Oligomerisierung verursacht. Die dargestellte Verbindung liegt racemisch als reine Keto-Form vor. An der Komplexität des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums erkennt man deutlich die fehlende Spiegelsymmetrie des Moleküls.



**Abbildung 4.6**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 7-Oxo-5-(pyridinyl-2yl)octahydroindolizin-6,8-dicarbonsäure-dimethylester

Anhand der Kristallstrukturanalyse konnte die Konfiguration hinsichtlich der Substituenten an den Positionen 2 und 4 eindeutig als endo/endo festgestellt werden, beide Enantiomere sind in der Elementarzelle vorhanden.



**Abbildung 4.7** Strukturen der beiden Enantiomere von 7-Oxo-5-(pyridinyl-2yl)octahydroindolizin-6,8-dicarbonsäuredimethylester im Kristall

Die Racematspaltung des hergestellten bicyclischen Piperidons schlug trotz eines intensiven Screenings mit verschiedenen optisch reinen Säuren fehl (die Versuche wurden mit Weinsäure, Di-para-toluoyl-D-Weinsäure, Camphersulfonsäure, (L)-Acetylglutaminsäure, N-Boc-Isoleucin und Binaphthylphosphorsäure jeweils in THF, Ethanol, Methanol, Aceton und Isopropanol durchgeführt), es resultierte immer das racemische Piperidon. Dies kann leicht durch die o.g. intramolekulare Retro-Michael oder Retro-Mannich Reaktion in der Gegenwart von Protonen erklärt werden (vgl. Abbildung 4.2). Das dargestellte asymmetrische Piperidon erwies sich auch racemisch als fruchtbarer Grundkörper zur Darstellung der gewünschten Bispidinderivate, es konnte keinerlei Veränderung der Reaktivität im Vergleich zu den symmetrischen Verbindungen festgestellt werden. Die entsprechenden Bispidine sind durch Umsetzung des asymmetrischen Piperidons mit 2 Äquivalenten Formaldehyd und 1 Äquivalent Aminkomponente in Methanol oder Ethanol bei Raumtemperatur zugänglich. Die Reaktionsansätze wurden anschließend aus Ethanol oder Ethanol / Ether umkristallisiert, es resultierten jeweils weiße, kristalline Feststoffe. Auf diese Art und Weise konnten, in Abhängigkeit von der eingesetzten Aminkomponente, sowohl drei- als auch vierzählige 3,7-Diazatricyclo[3.3.3<sup>3,4</sup>.1]dodecan-Derivate dargestellt werden.

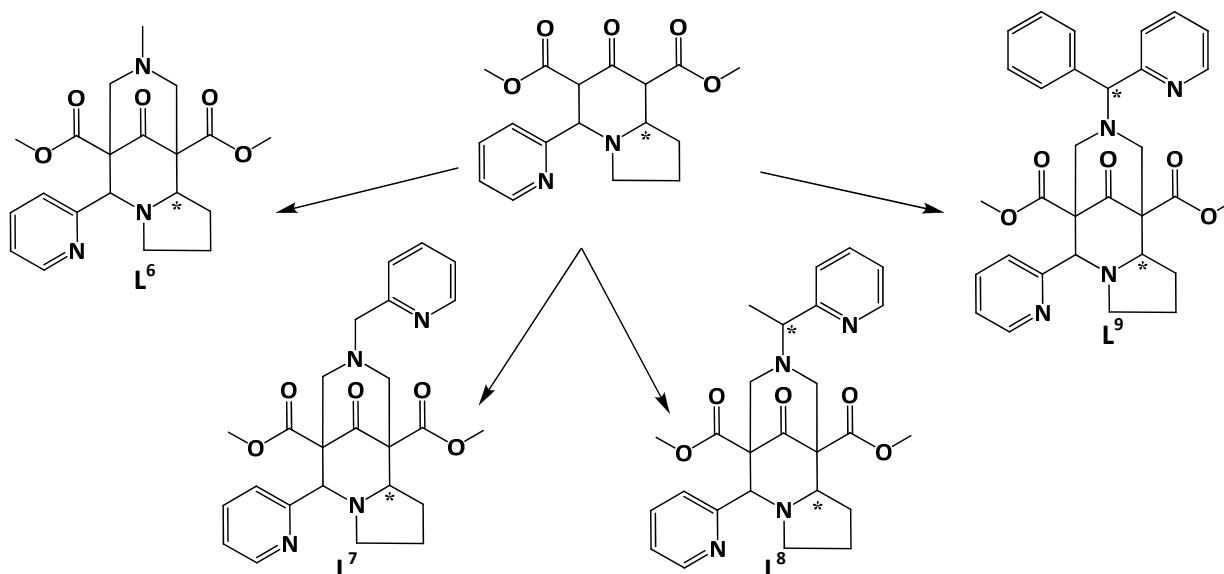


Abbildung 4.8 Dargestellte tri- und tetradentate, tricyclische Bispidinderivate

So ist durch Einsatz von Methylamin als Aminkomponente ein tridentates Bispidin zugänglich, während mit pyridylsubstituierten Aminen die entsprechenden vierzähligen Liganden herstellbar sind (vgl. Abbildung 4.8). In den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren sind, bedingt durch die mangelnde Spiegelsymmetrie der Verbindungen, deutlich komplexe Signalmuster erkennbar (vgl. Abbildung 4.9). Aus den aufgenommenen NMR-Spektren ist nicht ableitbar, ob die dargestellte Verbindung bezüglich der Stellung der Substituenten in den Positionen 2 und 4 endo/endo- oder exo/endo – Konfiguration besitzt.

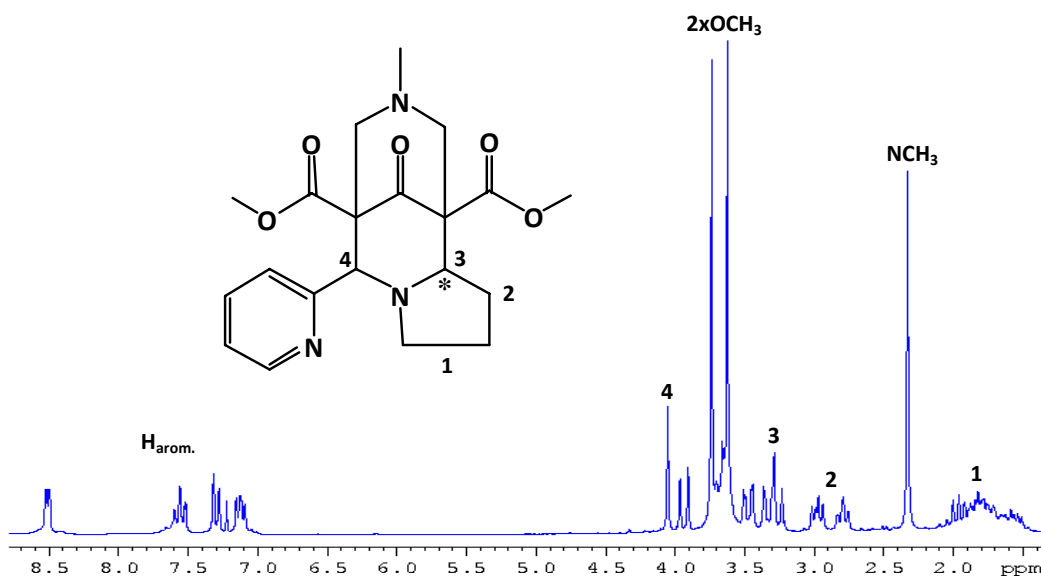
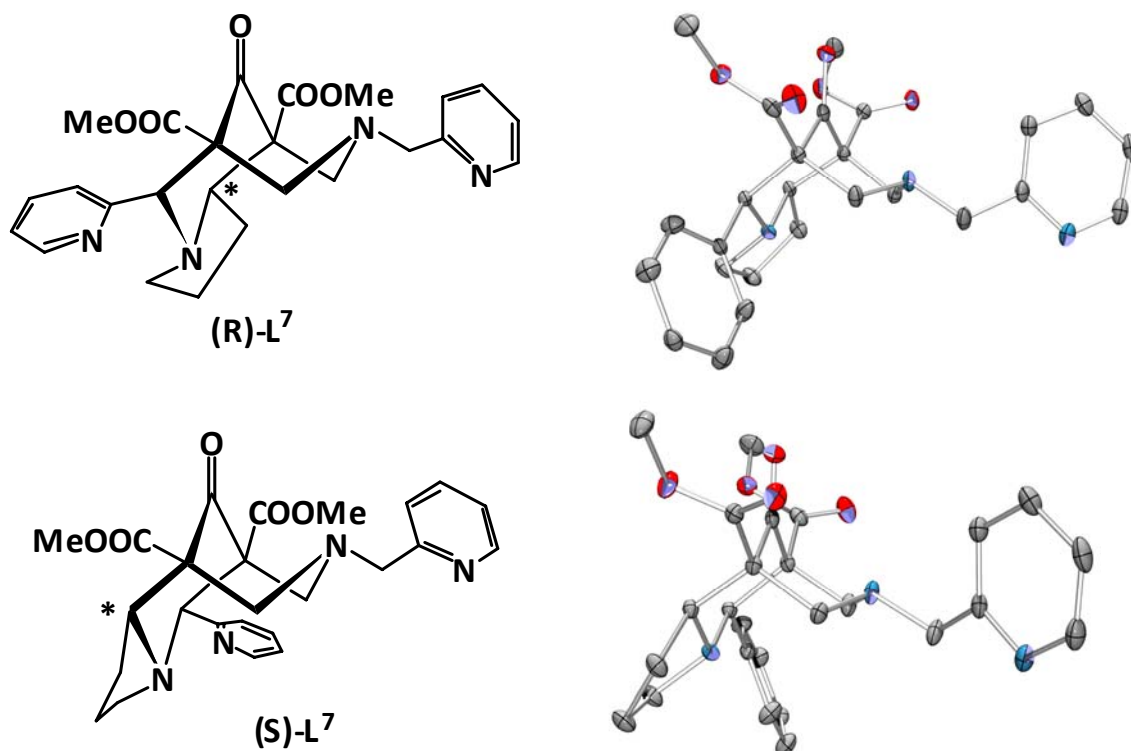


Abbildung 4.9  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von rac-L<sup>6</sup>

Von dem entsprechenden vierzähligen picolylsubstituierten Bispidinderivat rac-L<sup>7</sup> konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden. Basierend auf dieser lässt sich eindeutig die Konfiguration bezüglich der Substituenten an den Positionen 2 und 4 als endo/endo verifizieren.

Der Ligand liegt in der Sessel-Wanne-Konformation vor, verursacht durch repulsive Kräfte zwischen den beiden Aminstickstoffen. Auch hier gelang die Racematspaltung trotz intensiver Versuche nicht. Zwar konnte dieser Ligand mit einigen optisch reinen Säuren kristallisiert werden, jedoch stellte sich der freie Ligand nach erfolgter Aufarbeitung immer als racemisch heraus.



**Abbildung 4.10** Struktur von rac-L<sup>7</sup> im Kristall, beide Enantiomere sind in der Elementarzelle enthalten

Aufgrund der problematischen Racematspaltung des Liganden L<sup>7</sup> sollte nun geprüft werden, ob die Einführung eines weiteren Stereozentrums eine praktikable Methode zur Darstellung eines optisch reinen Liganden darstellt. Da Diastereomere entgegen den Enantiomeren in ihren Eigenschaften nicht equivalent sind, sollte sich die Trennung deutlich einfacher gestalten. Daher wurde das racemische Piperidon mit Formaldehyd und (R)-1-(2-Pyridinyl)ethylamin zum Liganden (rac,R)-L<sup>8</sup> umgesetzt. In den aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ist neben der fehlenden Spiegelsymmetrie des Moleküls auch deutlich das Vorhandensein eines Diastereomerenpaares zu erkennen (vgl. Abbildung 4.11).

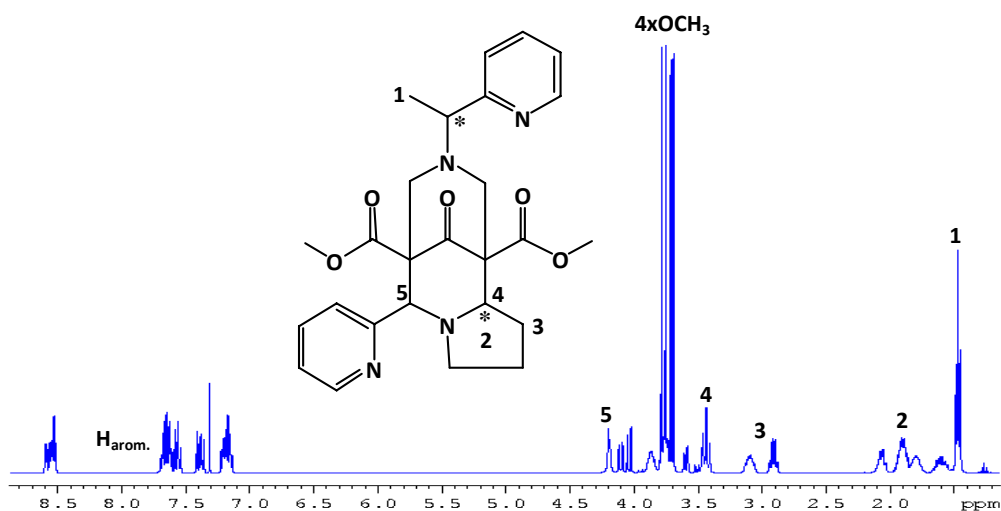


Abbildung 4.11  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{rac},\text{R})\text{-L}^8$

Bedingt durch die Einführung eines weiteren Stereozentrums in optisch reiner Form resultierten die diastereomeren Verbindungen  $(\text{R},\text{R})\text{-}$  und  $(\text{S},\text{R})\text{-L}^8$ . Deren Gehalt und Zusammensetzung kann entgegen dem racemischen Liganden  $\text{rac-L}^7$  relativ einfach per NMR bestimmt werden. Da bei der Synthese von  $(\text{R},\text{rac})\text{-L}^8$  ein Diastereomergemisch von 1:1 anfällt, sind alle Signallagen doppelt und in gleicher Intensität im  $^1\text{H-NMR}$  vorhanden. Die angefertigte Kristallstrukturanalyse bestätigt die Konfiguration des dargestellten Liganden als die gewünschte endo/endo Konfiguration, in der Elementarzelle sind beide Diastereomere enthalten. Die auch hier auftretende Sessel-Wanne-Konfiguration wird durch repulsive Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Aminstickstoffe verursacht (vgl. Abbildung 4.12).

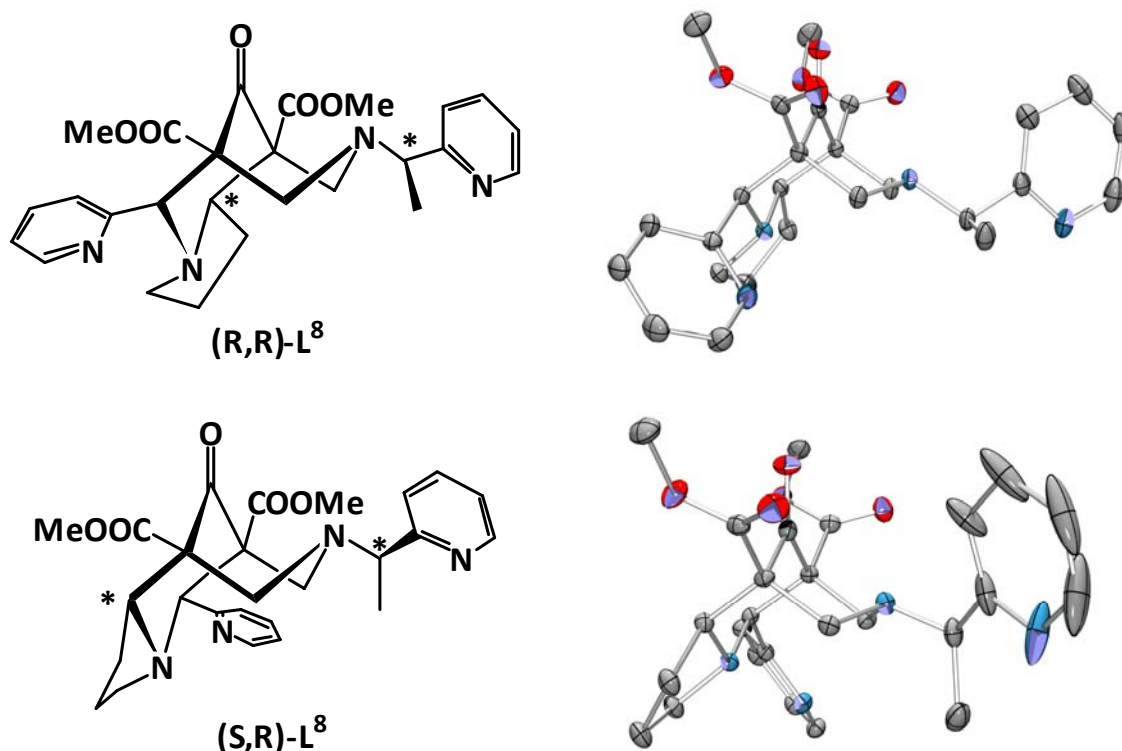
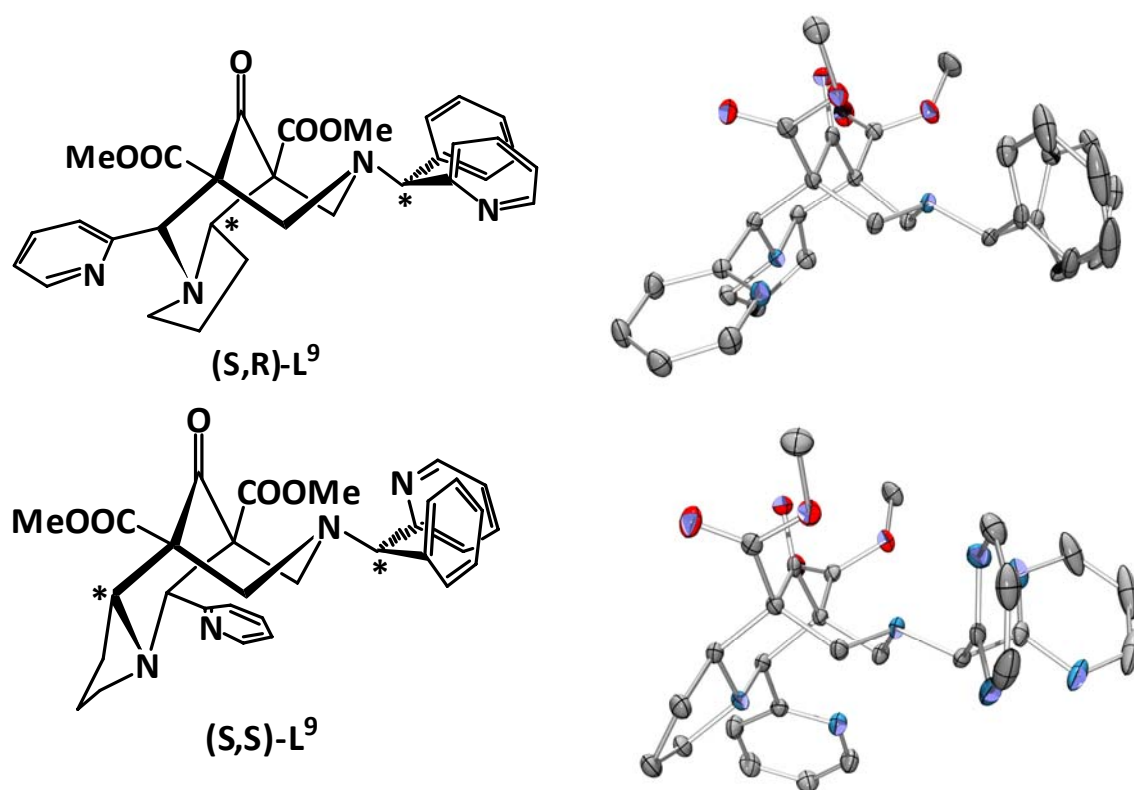


Abbildung 4.12 Struktur von  $(\text{rac},\text{R})\text{-L}^8$  im Kristall, beide Diastereomere sind dargestellt

Eine Anreicherung eines Diastereomeres durch einfache Umkristallisation oder Extraktion war nur ungenügend, so betrug die Anreicherung eines Diastereomeres pro Schritt nur ca. 10 %. Auch die Kristallisation mit optisch reinen Säuren erbrachte nur unbefriedigende Ergebnisse. Als weitere Möglichkeit bot sich die Einführung einer Phenylgruppe anstatt eines Methylsubstituenten an. Durch die sterisch anspruchsvollere Phenylgruppe sollte der Unterschied bezüglich der Eigenschaften (Löslichkeit, Kristallisationsfähigkeit, Hydrophobizität) zwischen den Diastereomeren größer und die Trennung dementsprechend einfacher sein. Dieser Ligand (*S*,*rac*)-L<sup>9</sup> wurde unter Verwendung von (*S*)-Phenyl-(2-pyridyl)methylamin hergestellt. Anhand der Kristallstrukturanalyse konnte die Konfiguration als *endo/endo* bestimmt werden, beide Diastereomere befinden sich in der Elementarzelle. Aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Aminstickstoffatome, liegt der Ligand in der Sessel-Wanne-Konformation vor (vgl. 4.13). Auch hier schlug die Diastereomerentrennung durch Umkristallisation/Kristallisation mit optisch reinen Säuren fehl.

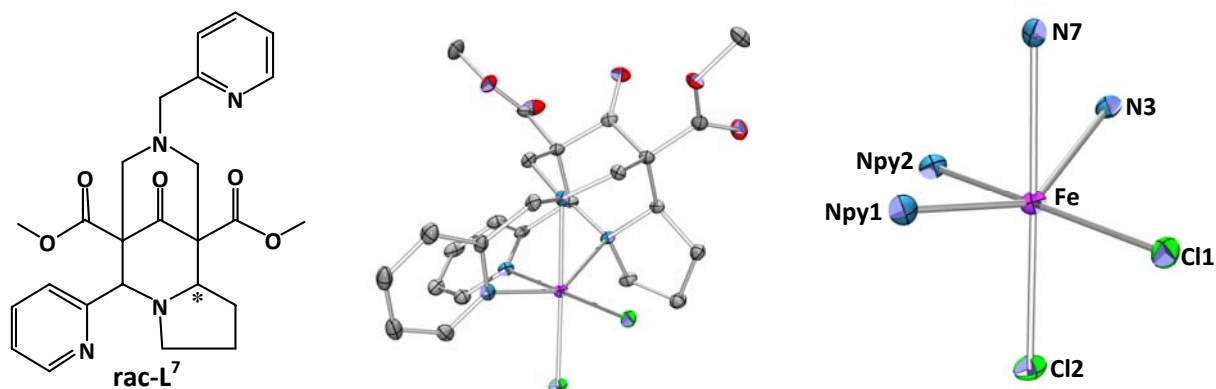


**Abbildung 4.13** Struktur von (*S*,*rac*)-L<sup>9</sup> im Kristall, beide Diastereomere sind dargestellt

Prinzipiell sind verschiedene 3,7-Diazatricyclo[3.3.3<sup>3,4</sup>.1]dodecanderivate in Form der dargestellten Liganden L<sup>6</sup>-L<sup>9</sup> synthetisch zugänglich, es resultierten drei- und vierzählige Liganden. Die Arbeiten bezüglich der Trennung in die reinen Enantiomere bzw. Diastereomere blieben bislang erfolglos, da aber alle dargestellten Verbindungen in der zur Komplexierung von Übergangsmetallen nötigen *endo/endo* Konfiguration vorliegen, stellt dieses neue tricyclische Bispidin trotz allem ein interessantes System zur Untersuchung entsprechender Komplexverbindungen und deren Eigenschaften dar.

### 4.3 Synthese und Eigenschaften der Fe<sup>II</sup>-Komplexe

Um die prinzipielle Zugänglichkeit und die Eigenschaften der entsprechenden Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit den oben beschriebenen tricyclischen 3,7-Diazatricyclo[3.3.3<sup>3,4</sup>.1]dodecan-Derivaten zu untersuchen, wurden Versuche zur Komplexierung von Fe<sup>II</sup> mit dem einfachsten tetradentaten Liganden *rac*-L<sup>7</sup> durchgeführt. Aus der Umsetzung von *rac*-L<sup>7</sup> mit wasserfreiem FeCl<sub>2</sub> und [Fe<sup>II</sup>(MeCN)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> in MeCN oder Methanol resultierten die entsprechenden Koordinationsverbindungen. Diese wurden durch Massenspektroskopie, Elementaranalyse und, sofern möglich, durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert.



**Abbildung 4.14** Struktur der Verbindung (*rac*)-[(L<sup>7</sup>)Fe<sup>II</sup>(Cl)<sub>2</sub>] im Kristall

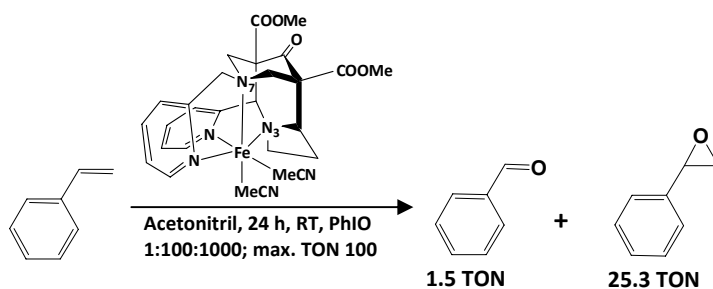
In Abbildung 4.14 ist die Struktur der Verbindung (*rac*)-[(L<sup>7</sup>)Fe<sup>II</sup>(Cl)<sub>2</sub>] im Kristall dargestellt, es befinden sich beide Enantiomere in der Elementarzelle. Das Zentralatom ist dabei sechsfach koordiniert; vom vierzähligen Liganden und von zwei Chloridanionen, welche gleichzeitig als Gegenionen zum zweifach positiv geladenen Fe<sup>II</sup>-Zentrum fungieren. Die Bindungslängen sind im erwarteten Bereich<sup>14,51</sup> (vgl. Tabelle 4.1), die Koordinationsgeometrie lässt sich als verzerrt oktaedrisch beschreiben. Während die Winkel Npy2-M-Cl1 und N7-M-Cl2 etwa den idealen 180° für gegenüberliegende Donoren im Oktaeder entsprechen, weicht Npy1-M-N3 mit 144.4(1)° deutlich davon ab.



**Tabelle 4.1** Ausgewählte Bindungswinkel und –längen der Verbindung  $[(L^7)Fe^{II}(Cl)_2]$ 

	$[(L^7)Fe^{II}(Cl)_2]$
M-N3	2.338 (2)
M-N7	2.228(2)
M-Npy1	2.156(2)
M-Npy2	2.252(2)
M-Cl1	2.432(1)
M-Cl2	2.370(1)
N3•••N7	2.817(2)
Npy1-M-N3	144.4(1)
Npy2-M-Cl1	177.8(1)
N7-M-Cl2	176.6(1)

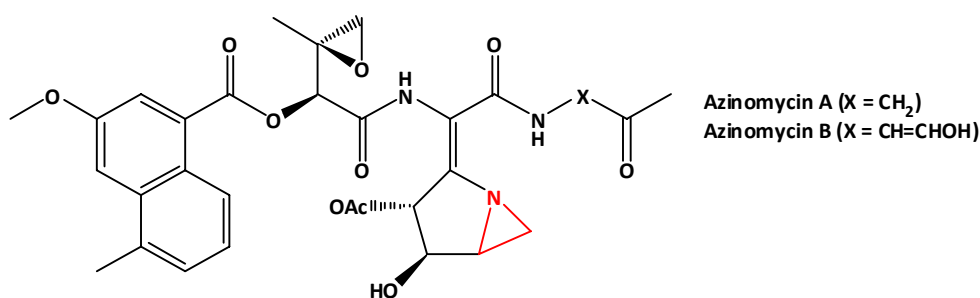
Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität in Bezug auf die Epoxidierung wurden Experimente mit Cycloocten und Styrol als Substrate sowie Iodosobenzol als Oxidationsmittel durchgeführt. Diese Experimente erfolgten unter anaeroben Bedingungen in absolutem Acetonitril, das Verhältnis Katalysator:Oxidationsmittel:Substrat betrug 1:100:1000, die maximale TON=100. Es zeigte sich prinzipiell eine relative geringe Epoxidierungsaktivität mit 25 % Ausbeute für Styrol und 2 % Ausbeute für Cycloocten als Substrat. Aufgrund der niedrigen katalytischen Aktivität der Verbindung  $rac-[(L^7)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$  in der Epoxidierung wurden daher die  $Fe^{II}$ -Koordinationsverbindungen mit den substituierten Liganden (R,rac)-L<sup>8</sup> und (S,rac)-L<sup>9</sup> nicht hergestellt und untersucht. Da die  $Cu^{II}$ -Koordinationsverbindungen mit tetradentaten Bispidinliganden ausgezeichnete Aziridinierungskatalysatoren darstellen<sup>22</sup>, war auch die Aziridinierungsaktivität mit den vorgestellten Liganden  $rac-L^7$ , (R,rac)-L<sup>8</sup> und (S,rac)-L<sup>9</sup> interessant.

**Abbildung 4.15** Katalytische Epoxidierung von Styrol mit  $[(L^7)Fe^{II}]^{2+}$

## 4.4 Synthese und Eigenschaften der Cu<sup>II</sup>-Komplexe

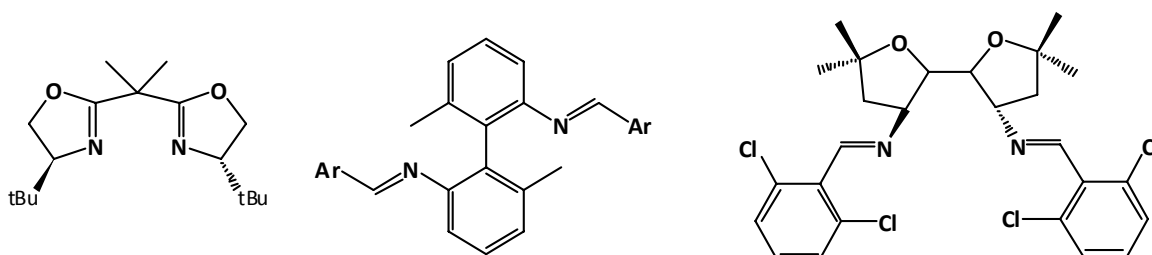
### 4.4.1 Überblick

Kupfer spielt sowohl in der Natur als auch in industriellen Prozessen eine entscheidende Rolle. Enzyme bedienen sich diesem Metall, um Oxidationen zu vollziehen<sup>73</sup>, Elektronen zu transferieren<sup>74</sup> oder Sauerstoff zu transportieren<sup>75</sup>. Auch in der Synthesechemie wird dieses Metall in Koordinationsverbindungen als Katalysator für mannigfaltige Transformationen eingesetzt. Gerade der Aufbau gespannter Dreiringe, wie von Cyclopropanen oder den stickstoffhaltigen Aziridinen, wird verstärkt Forschungsaktivität zugesprochen<sup>76</sup>. Aziridine haben sich als wertvolle Pharmaka erwiesen, auch in natürlichen Substanzen kann dieses Motiv häufig gefunden werden<sup>77</sup>. Um diese Systeme effizient und ohne Nebenreaktionen aufbauen zu können, bedient man sich auch den Cu-Koordinationsverbindungen als Katalysatoren. Bei der eigentlichen Katalyse wird ein schrittweiser Mechanismus, welcher Radikalintermediate beinhaltet, angenommen<sup>22</sup>. Prinzipiell sind aber auch Systeme bekannt, die ohne Wechsel der Oxidationsstufe des Metalles mit sehr hoher Geschwindigkeit Aziridine aufbauen können<sup>23</sup>.



**Abbildung 4.16** Aziridinmotiv im Naturstoff Azinomycin

Auch enantioselektive Katalysatorsysteme zur Darstellung chiraler Aziridine sind Gegenstand intensiver Forschung. Als Ligandsysteme werden dabei häufig chirale Diiminliganden wie derivatisierte Bisoxazolin<sup>78</sup>-, oder Salenliganden<sup>79</sup>, sowie als Zentralatom Cu verwendet.

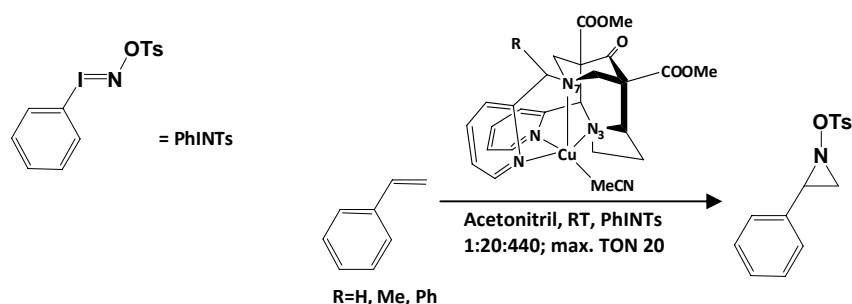


**Abbildung 4.17** Verwendete chirale Liganden zur enantioselektiven Aziridierung mit Cu<sup>78,79</sup>

Die Kupferkoordinationsverbindungen mit tetradentaten Bispidinliganden zeichnen sich durch ihre außerordentlich hohe Stabilität und hohe Aktivität in der Aziridierungskatalyse aus<sup>22</sup>. Daher ist die Erweiterung auf die enantioselektive Aziridierung mit chiralen, optisch reinen Bispidinliganden naheliegend.

#### 4.4.2 Synthese und Eigenschaften der Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit L<sup>7</sup>-L<sup>9</sup>

Die entsprechenden Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen sind mit allen vierzähligen tricyclischen Bispidin-derivaten rac-L<sup>7</sup>; (R,rac)-L<sup>8</sup> und (S,rac)-L<sup>9</sup> einfach zugänglich. Die Synthese kann durch einfache Umsetzung äquimolarer Mengen von Ligand und Cu<sup>II</sup>-Precursor (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder OTf) in Methanol erfolgen, die anschließende Reinigung erfolgte durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol/Ether. Die entsprechenden Verbindungen resultieren als grüne bis blaue, kristalline Verbindungen und wurden durch UV-VIS und Massenspektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Es ist hier zu beachten, dass die Koordinationsverbindungen mit L<sup>7</sup> racemisch, jene mit L<sup>8</sup> und L<sup>9</sup> als Diastereomere anfallen. Trotzdem wurden vorläufige Versuche zur katalytischen Aziridinerung mit Styrol durchgeführt. Die Durchführung dieser Experimente erfolgte unter anaeroben Bedingungen in absolutem Acetonitril mit PhINTs als Nitrenquelle<sup>80</sup>. Das Verhältnis Katalysator:Nitrenquelle:Substrat beträgt 1:20:440, daher beträgt die maximale TON = 20. Die Reaktion wurde jeweils nach vollständiger Auflösung des schwerlöslichen PhINTs als beendet angesehen und daher abgebrochen. Die Aufarbeitung erfolgte mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid, die Quantifizierung der Reaktionsprodukte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie unter Verwendung von Anthron als internem Standard.

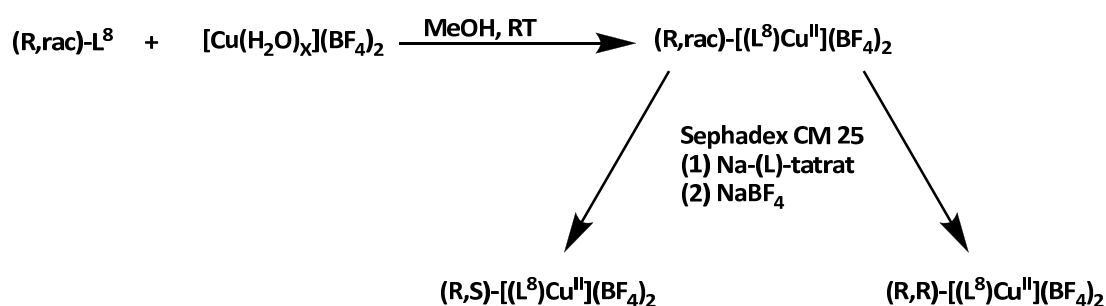


**Abbildung 4.18** Katalytischen Aziridinerung von Styrol mit den Cu<sup>II</sup>-Komplexen von L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup> und L<sup>9</sup>

Katalysator	R	[TON]	Zeit [h]	TOF [h <sup>-1</sup> ]	E <sub>1/2</sub> (ΔE) in mV
rac-[(L <sup>7</sup> )Cu <sup>II</sup> ](OTf) <sub>2</sub>	H	4	7	0.57	-159 (135)
(R,rac)-[(L <sup>8</sup> )Cu <sup>II</sup> ](OTf) <sub>2</sub>	Me	5	2	2.5	-119 (100)
(S,rac)-[(L <sup>9</sup> )Cu <sup>II</sup> ](OTf) <sub>2</sub>	Ph	7	2	3.5	-102 (88)

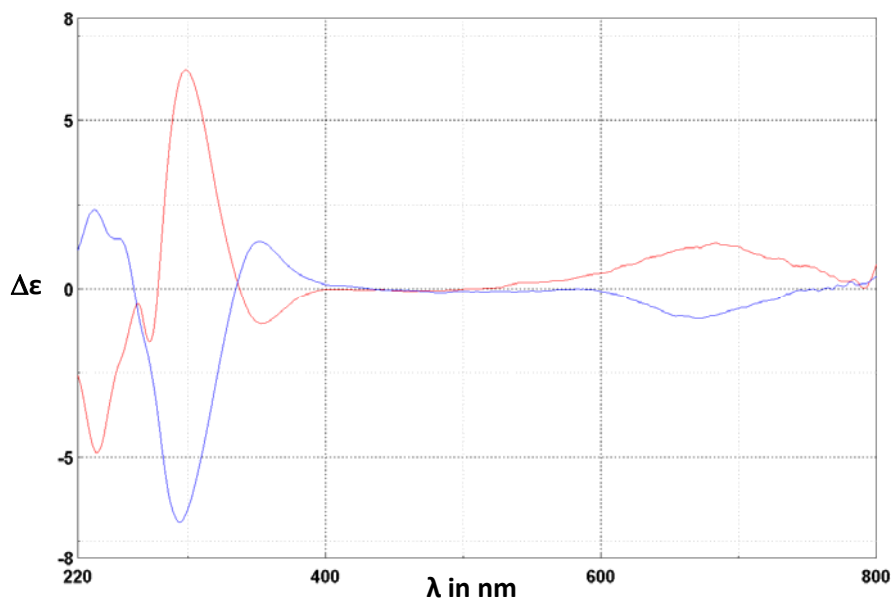
**Tabelle 4.2** Ergebnisse der katalytischen Aziridinerung von Styrol mit Cu<sup>II</sup>-Komplexe von L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup> und L<sup>9</sup> sowie die Redoxpotentiale vs. Fc<sup>0</sup>/Fc<sup>+</sup>

Die entsprechenden Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit den Liganden L<sup>7</sup>, L<sup>8</sup> und L<sup>9</sup> zeigen eine definierte Aktivität hinsichtlich der Aziridinerung von Styrol, innerhalb der Reihe L<sup>7</sup> < L<sup>8</sup> < L<sup>9</sup> ist eine deutliche Zunahme der katalytischen Aktivität zu finden. Als eine leicht zugängliche Messgröße zur Korrelation mit der Aziridinerungsaktivität wurde das Redoxpotential Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup> der entsprechenden Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen gefunden<sup>22</sup>. Dabei wurde gezeigt, dass die Erhöhung dieses Redoxpotentials direkt mit einer Erhöhung der Aziridinerungsaktivität korreliert ist. Als eigentlich aktive Spezies wird eine Cu<sup>I</sup>-Verbindung angenommen<sup>81</sup>, welche durch einen „innersphere“ Elektronentransfer mit PhINTs als Reduktionsmittel gebildet wird: Stark positive Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup>-Redoxpotentiale deuten dabei auf eine Destabilisierung des Cu<sup>II</sup>-Zustandes hin. Redoxpotentiale sind grundsätzlich stark von der Art und Anzahl der Donoren sowie von der Koordinationsgeometrie abhängig. In der Reihe L<sup>7</sup> < L<sup>8</sup> < L<sup>9</sup> ist die Erhöhung der Aziridinerungsreaktivität nicht unerwartet. Anhand der im Kapitel 3 erhaltenen Einblicke in die Eigenschaften des Bispidingerüsts, kann auch bei den Liganden L<sup>8</sup> und L<sup>9</sup> durch zusätzliche Substitution die Verringerung der konformativen Flexibilität des Pyridylmethylsubstituenten und damit eine Versteifung des Ligandgerüsts erwartet werden. Dies würde zu einer erhöhten Bevorzugung der Liganden L<sup>8</sup> und L<sup>9</sup> für große Metallzentren wie Cu<sup>I</sup> und zu einer Destabilisierung von Cu<sup>II</sup> führen. Damit ist, wie experimentell gefunden, eine Erhöhung der Aziridinerungsaktivität verbunden. In Hinblick auf die hier untersuchten tricyclischen Ligandsysteme muss beachtet werden, dass es sich bei den Verbindungen (R,rac)-L<sup>8</sup> und (S,rac)-L<sup>9</sup> um Diastereomere handelt und daher bei der Umsetzung mit Cu<sup>II</sup> jeweils zwei diastereomere Koordinationsverbindungen gebildet werden. Da Diastereomere deutlich unterschiedliche Eigenschaften aufweisen können, ist eine Strategie zur Trennung dieser für die exakte Untersuchung der Eigenschaften der Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen unabdingbar.

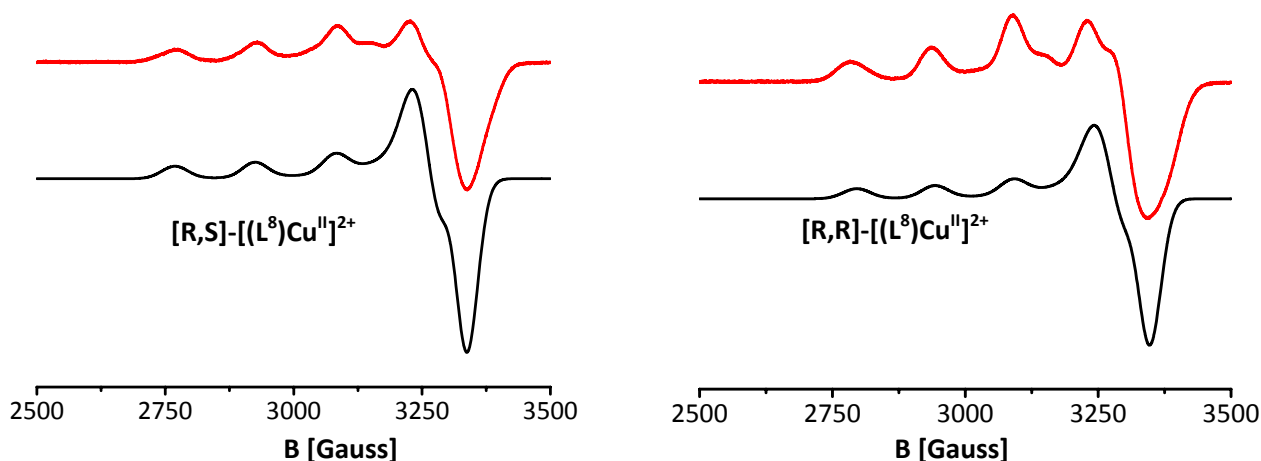


**Abbildung 4.19** Darstellung der diastereomerenreinen Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit (R,rac)-L<sup>8</sup> durch Ionenaustauschchromatographie

Nach intensiven Versuchen stellte sich als Methode zur Trennung der Verbindung (R, rac)- $[(L^8)Cu^{II}](BF_4)_2$  in die reinen Diastereomere die Ionenaustauschchromatographie an einem CM-Sephadex C-25 Ionenaustauscher heraus. Durch Elution mit einer Lösung von 0.1 M (L)-Dinatriumtartrat in Wasser konnte der Komplex in zwei blaugefärbte Banden getrennt und anschließend mit 0.1 M  $NaBF_4$ -Lösung in  $H_2O$  gewonnen werden. Die Trennung in die separierten Diastereomere konnte eindeutig mittels CD-Spektroskopie gezeigt werden, das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Wie für die Diastereomere erwartet, zeigen sich zwei fast spiegelbildliche Spektren mit einem positiven Cotton-Effekt für die Verbindung (R,R)- $[(L^8)Cu^{II}](BF_4)_2$  und einem negativen Cotton-Effekt für die Verbindung (R,S)- $[(L^8)Cu^{II}](BF_4)_2$ . Damit ist die erfolgreiche Trennung in die optisch reinen Spezies (R,S)- und (R,R)- $[(L^8)Cu^{II}](BF_4)_2$  bewiesen, die eigentliche Zuordnung der absoluten Konfiguration der einzelnen Asymmetriezentren der jeweiligen Komplexe erfolgte mittels Einkristallstrukturanalyse.



**Abbildung 4.20** CD-Spektrum von (R,S)- $[(L^8)Cu^{II}]^{2+}$  (blau) und (R,R)- $[(L^8)Cu^{II}]^{2+}$  (rot)



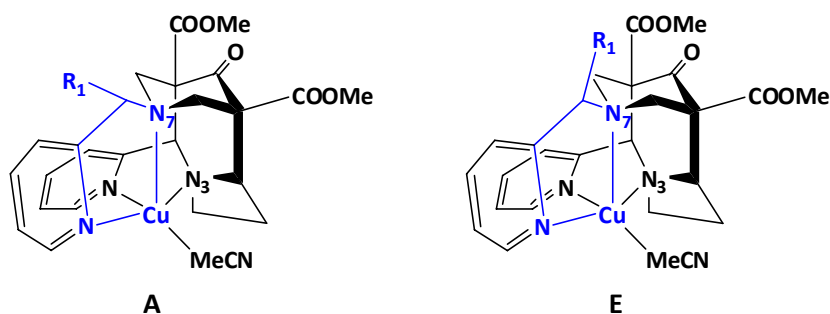
**Abbildung 4.21** X-Band ESR-Spektren von (R,S)-[(L<sup>8</sup>)Cu<sup>II</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (links) und (R,R)-[(L<sup>8</sup>)Cu<sup>II</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (rechts) in DMF/H<sub>2</sub>O 3:2 bei 130 K; jeweils experimentell (rot) und simuliert (schwarz)

Die X-Band ESR Spektren der Verbindungen (R,S)-[(L<sup>8</sup>)Cu<sup>II</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und (R,R)-[(L<sup>8</sup>)Cu<sup>II</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (aufgenommen bei 130 K in DMF/H<sub>2</sub>O 3:2; Konz. 0.05 mM) sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Spektren zeigen Cu<sup>II</sup>-Signale mit axialer Symmetrie, die entsprechenden g und A Werte sind in Tabelle 4.2 dargestellt und deuten auf eine quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung hin (für eine trigonale Symmetrie würde man  $A_{\perp} \approx A_{\parallel}$  erwarten)<sup>82</sup>. Die ESR – Parameter wurden durch Simulation der jeweiligen Spektren mit dem Programm X-Sophe<sup>83</sup> erhalten. Es wurden für beide Verbindungen leicht unterschiedliche ESR-Parametersätze erhalten. Dies ist auf vermutlich leicht voneinander differierende Koordinationsumgebungen, erzeugt durch die zueinander diastereomeren Liganden, verursacht. Auffallend ist jedoch der leichte Unterschied zwischen den simulierten (Abbildung 4.21 schwarz) und experimentellen Spektren (Abbildung 4.21 rot). Das in den experimentellen Spektren vorhandene axiale Cu<sup>II</sup>-Muster scheint eine Überlagerung mit einer zweiten ESR – aktiven Spezies zu erfahren. Interessanter Weise tritt dieser Effekt in den Spektren sowohl für (R,R)-[(L<sup>8</sup>)Cu<sup>II</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als auch für (R,S)-[(L<sup>8</sup>)Cu<sup>II</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> auf, aber mit unterschiedlicher Intensität. Dies könnte auf das Vorliegen von zwei unterschiedlichen Spezies in Lösung für die jeweils diastereomerenreine Verbindung hinweisen.

**Tabelle 4.2** Durch Simulation ermittelte Parameter der X-Band ESR-Spektren von (R,S)-[(L<sup>8</sup>)Cu<sup>II</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und (R,R)-[(L<sup>8</sup>)Cu<sup>II</sup>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

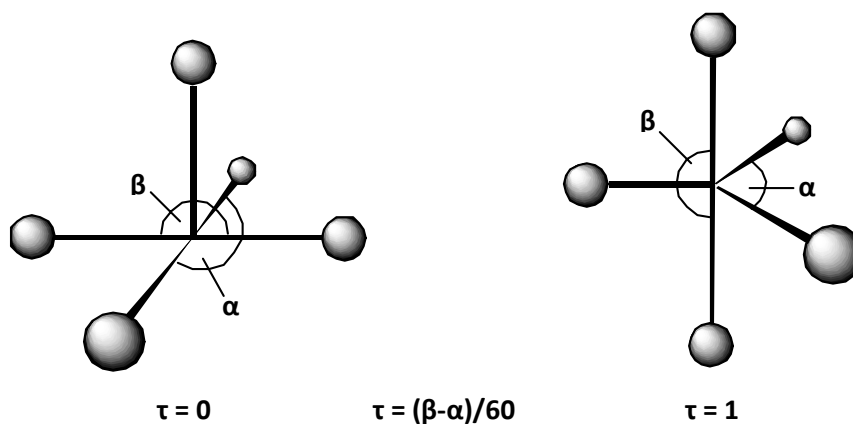
	[R,S]-[(L <sup>8</sup> )Cu <sup>II</sup> ] <sup>2+</sup>	[R,R]-[(L <sup>8</sup> )Cu <sup>II</sup> ] <sup>2+</sup>
<b>g<sub>⊥</sub></b>	<b>2.05</b>	<b>2.06</b>
<b>g<sub>∥</sub></b>	<b>2.35</b>	<b>2.245</b>
<b>A<sub>⊥</sub></b>	<b>15</b>	<b>15</b>
<b>A<sub>∥</sub></b>	<b>150</b>	<b>160</b>

Anhand der Erkenntnisse aus Kapitel 3 sind für die Liganden L<sup>8</sup> und L<sup>9</sup> die analogen Konformere denkbar. Für jedes Diastereomer sind jeweils zwei Strukturen **A** und **E** denkbar, wobei in Konformer **A** der Substituent R<sub>1</sub> bezüglich des Chelatringes N7-Cu-N-Cpy-C eine axiale und in **E** die entsprechende equatoriale Position einnehmen kann (vgl. Abbildung 4.22). Die energetische Differenz zwischen diesen Spezies sollte für jede diastereomerenreine Verbindung nicht dieselbe sein, was die unterschiedliche Intensität der zusätzlichen Signale erklären könnte.



**Abbildung 4.22** Mögliche Konformere der Cu<sup>II</sup>-Verbindungen mit L<sup>8</sup> (R<sub>1</sub>= Me) und L<sup>9</sup> (R<sub>1</sub>= Ph)

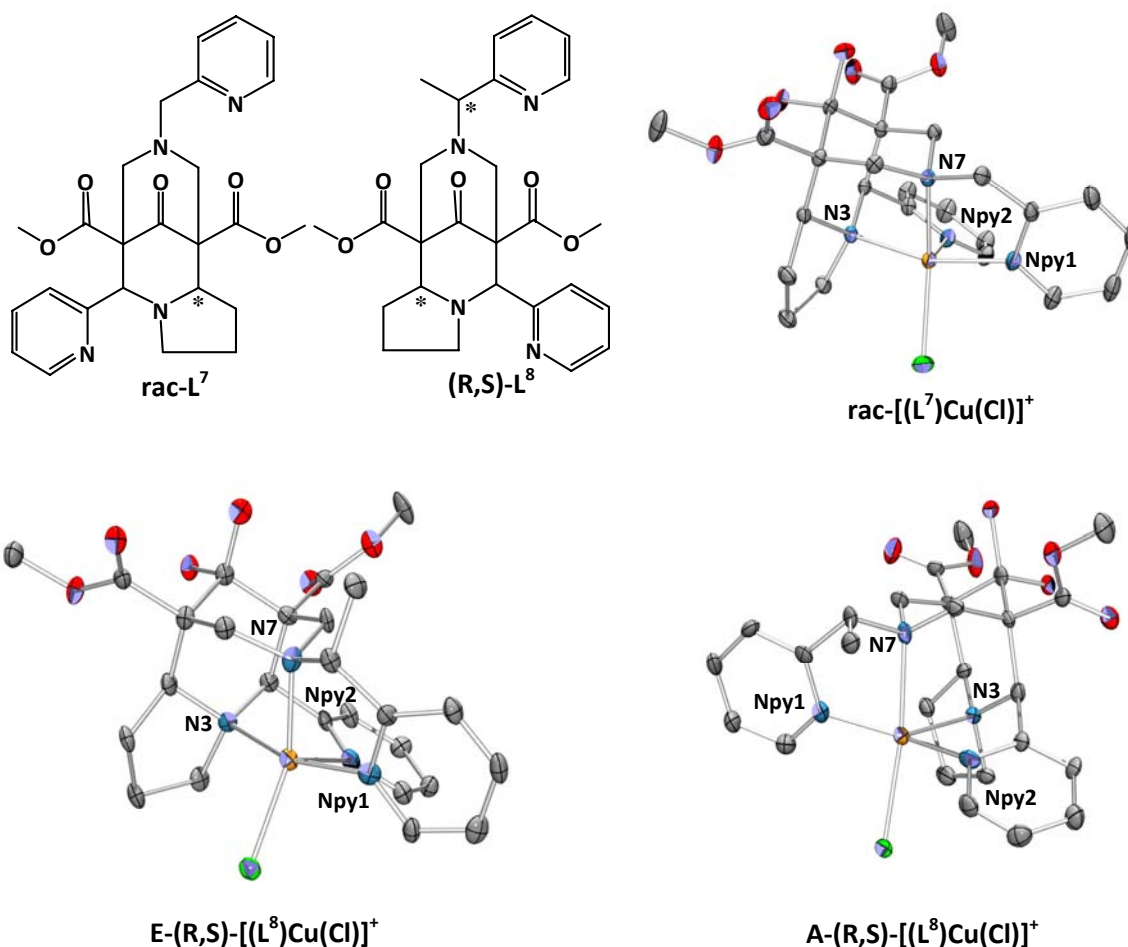
Von der Verbindung (R,S)-[(L<sup>8</sup>)Cu<sup>II</sup>(Cl)]Cl konnte eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden (vgl. Abbildung 4.24). Die entsprechenden Bindungslängen, CCM- sowie  $\tau$ -Werte<sup>84</sup> der in Abbildung 4.24 abgebildeten Verbindungen sind in Tabelle 4.3 dargestellt.



**Abbildung 4.23** Berechnung des  $\tau$ -Wertes nach Addison für verzerrt trigonal bipyramidale bzw. quadratisch pyramidale Strukturen

Der  $\tau$ -Wert ist ein Maß für die Trigonalität eines Systems, wobei der Wert  $\tau = 1$  eine perfekt trigonal bipyramidale Struktur und  $\tau = 0$  eine perfekt quadratisch pyramidale Struktur repräsentiert. Die Berechnung erfolgt aus  $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ ; wobei  $\alpha$  und  $\beta$  als die jeweiligen Basiswinkel der entsprechenden Koordinationsstruktur definiert sind (siehe Abbildung 4.23). Daher ist die Verwendung von  $\tau$  zur Klassifizierung von Strukturen im Kontinuum trigonal bipyramidal vs. quadratisch pyramidal üblich.

Ein wichtiger Unterschied zur Struktur der Verbindung  $[(L^7)Cu^{II}(Cl)]Cl$ <sup>85</sup> besteht im Auftreten von zwei unabhängigen Strukturen in der Elementarzelle der Verbindung  $(R,S)-[(L^8)Cu^{II}(Cl)]Cl$  (siehe Abbildung 4.24).



**Abbildung 4.24** Strukturen von  $rac-[(L^7)Cu(Cl)]^+{}^{85}$  und  $(R,S)-[(L^8)Cu(Cl)]^+$  (unten, hier beide Konformere) im Kristall

Anhand der Addison  $\tau$  - Werte kann man erkennen, dass alle drei Strukturen einer verzerrt quadratisch pyramidalen Koordinationsstruktur zuzuordnen sind (vgl. Tabelle 4.3). Für die Verbindung  $rac-[(L^7)Cu(Cl)]Cl$  wird die quadratische Grundebene dieser Pyramide von den Atomen N3, N7, Cl und NPy1 aufgespannt, die Spitze besetzt Npy2. Für die  $Cu^{II}$ -Koordinationsverbindung mit dem methylsubstituierten Liganden  $L^8$  befinden sich zwei unabhängige Strukturen in der Elementarzelle, welche sich durch die Stellung des Pyridylmethylsubstituenten und durch die Lage der quadratischen Pyramide im Molekül unterscheiden. Bei diesen Konformeren ist der Pyridylmethylsubstituent bezüglich des Chelatringes N7-M-Npy-Cpy-C sowohl axial (Struktur A) als auch equatorial (Struktur E; vgl. Abbildung 4.23) angeordnet. Besonders interessant hierbei ist die Lage der quadratischen Pyramide im Molekül. Während bei Struktur A die quadratische Grundfläche durch die Atome N3, N7, Cl und NPy1 aufgespannt und die Spitze der Pyramide durch Npy2 gebildet wird, befindet sich der Koordinationspolyeder in der



Struktur E um 90 ° gedreht. Die Spitze wird bei der Struktur E von N3 gebildet, die quadratische Grundfläche der Pyramide bilden N7, Cl, Npy1 und Npy2. Die in der Koordinationsumgebung enthaltene längste Bindung zum Zentralatom wird dabei als Spitze der Pyramide definiert (vgl. Tabelle 4.3). Da beide Strukturen im Festkörper nebeneinander vorliegen, ist davon auszugehen, dass dieser Zustand auch in Lösung vorherrscht. Damit könnte auch die Überlagerung des Aufspaltungsmusters in den gemessenen ESR-Spektren im Festkörper erklärt werden. Die Strukturen A und E scheinen auf der Energiehyperfläche des Moleküls als zwei getrennte Minima sehr ähnlicher Energie zu existieren, eine typische Voraussetzung für das Auftreten einer „Distortionsisomerie“<sup>86,87,88</sup>.

**Tabelle 4.3** Ausgewählte Bindungswinkel und –längen sowie CCM und  $\tau$  – Werte für  $\text{rac}-[(\text{L}^7)\text{Cu}(\text{Cl})]\text{Cl}$  und  $(\text{R,S})-[(\text{L}^8)\text{Cu}(\text{Cl})]\text{Cl}$

	$\text{rac}-[(\text{L}^7)\text{Cu}(\text{Cl})]^+$	$\text{A-(R,S)}-[(\text{L}^8)\text{Cu}(\text{Cl})]^+$	$\text{B-(R,S)}-[(\text{L}^8)\text{Cu}(\text{Cl})]^+$
M-N3	2.084(2)	2.099(4)	2.220(5)
M-N7	2.053(2)	2.036(5)	2.067(5)
M-Npy1	2.007(2)	1.983(5)	2.017(5)
M-Npy2	2.250(2)	2.259(5)	2.088(6)
M-Cl	2.280(2)	2.244(2)	2.069(2)
Npy1-M-N3	163.1(1)	161.7(2)	144.4(2)
N7-M-Cl1	152.1(1)	145.4(2)	177.8(2)
$\text{N3}\bullet\bullet\bullet\text{N7}$	2.807(2)	2.832(2)	2.825(2)
$\tau$	0.18	0.27	0.34
CCM	16.4	16.9	18.4

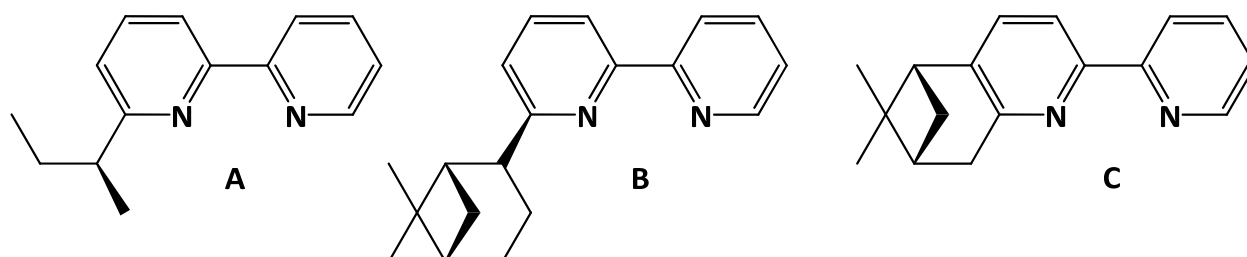
Die Asymmetrie und damit die Eignung der Moleküle als enantioselektive Katalysatoren kann wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, durch die *CCM* – Symmetriedeskriptoren wiedergespiegelt werden. Je höher die Abweichung von der am nächsten befindlichen symmetrischen Struktur, desto höher der *CCM*. Dieser wurde für eine bestimmte Klasse von Katalysatoren als linear korrelierbar mit der Enantioselektivität gefunden<sup>35</sup>. Anhand der Daten in Tabelle 4.3 ist zu erkennen, dass alle drei Strukturen einen ähnlichen *CCM* aufweisen, die zusätzlich eingeführte Methylgruppe am Ligand L<sup>8</sup> scheint nur einen kleinen Einfluss auf die Asymmetrie des Moleküls zu haben. Auch der Unterschied des *CCM* zwischen den isomeren Strukturen der Verbindung (R,S)-[(L<sup>8</sup>)Cu(Cl)]Cl ist eher gering. Alle *CCM*–Symmetriedeskriptoren für die Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit den dargestellten tricyclischen Bispidinderivaten weisen mit *CCM* = 16–18 hohe Werte auf, die publizierten Werte für entsprechende hoch enantioselektive chirale Cu-bisoxazolin-Systeme wurden zwischen 6 – 10 gefunden<sup>35</sup>. Man kann also die Vermutung anstellen, dass es sich bei den hier dargestellten tricyclischen Bispidinliganden bzw. den entsprechenden Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen um Verbindungen mit einem hohen Potential hinsichtlich enantioselektiver Transformationen handelt.

Daher sind weitere Arbeiten hinsichtlich der katalytischen Aktivität und Enantioselektivität enantiomeren- und diastereomerenreiner Cu<sup>II</sup>-Komplexe mit chiralen tricyclischen Bispidinliganden unabdingbar. Die eigentliche Schwierigkeit und der damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt hinsichtlich der Forschungsaktivität auf diesem Gebiet kann als die Darstellung der optisch reinen tricyclischen Bispidinliganden bzw. den entsprechenden optisch reinen Koordinationsverbindungen betrachtet werden. Entgegen den langwierigen, literaturbekannten Synthesen, welche oft zehn und mehr Stufen enthalten, ist die hier entwickelte Methode etwas einfacher. Nach erfolgter Ionenaustauschchromatographie resultiert bereits ein optisch reiner, aktiver Katalysator, wie in vorläufigen Experimenten gezeigt werden konnte. Aus den dargestellten Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen könnten die optisch reinen Liganden durch Dekomplexierung gewonnen und anschließend für enantioselektive Transformationen unter Verwendung von anderen Metallzentren verwendet werden. Auch die Enantioselektivität der hier dargestellten Verbindungen hinsichtlich der Aziridinierung würden erste Anhaltspunkte über die Qualität des Liganden liefern. In Anbetracht der Tatsache, dass nur wenige Untersuchungen hinsichtlich der Koordinationschemie von tricyclischen Bispidinderivaten existieren, stellt die hier entwickelte Methode zur Darstellung der dazugehörigen optisch reinen Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen eine solide Basis zur weiteren Untersuchung der katalytischen Aktivität und Enantioselektivität dar.

## 5. Synthese chiraler Bispidinderivate aus Naturstoffen

### 5.1 Überblick

Um bei der Synthese von optisch reinen Verbindungen die arbeitsaufwändigen Schritte der Racematspaltung oder asymmetrischen Synthese zu umgehen, bedient man sich oft des „chiral pool“ der Natur. Darunter versteht man die Verwendung von enantiomerenreinen Naturstoffen als Synthesebausteine. In Bezug auf Polypyridylliganden sind dazu bereits mannigfaltige Arbeiten durchgeführt worden<sup>89</sup>. Im Allgemeinen führt man dabei chirale Substituenten, möglichst in räumlicher Nähe zum Stickstoffatom, ein.



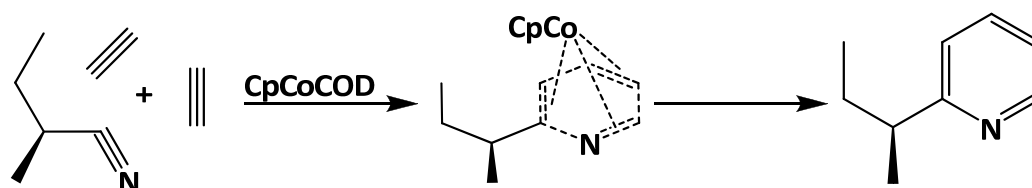
**Abbildung 5.1** Ausgewählte chirale Bipyridinderivate

Die dazu verfolgten Strategien sollen an dieser Stelle kurz am einfachsten Dipyridylliganden, bpy, erläutert werden. Als Träger der chiralen Information bedient man sich dabei einfach gebundener, optisch reiner Substituenten (z.B. **A** sec-Butylgruppen, ausgehend von (S)-2-Methylbutanol; **B** Norpinan-substituent, ausgehend von Pinanol) oder an Pyridin annelierte Systeme (z.B. **C** Norpinan, direkt anneliert). Bei der Synthese solcher chiraler, substituierter Pyridinderivate verwendet man am häufigsten folgende Reaktionen:

(a) Cobalt(I)-katalysierte Zyklotrimerisierung<sup>90</sup>

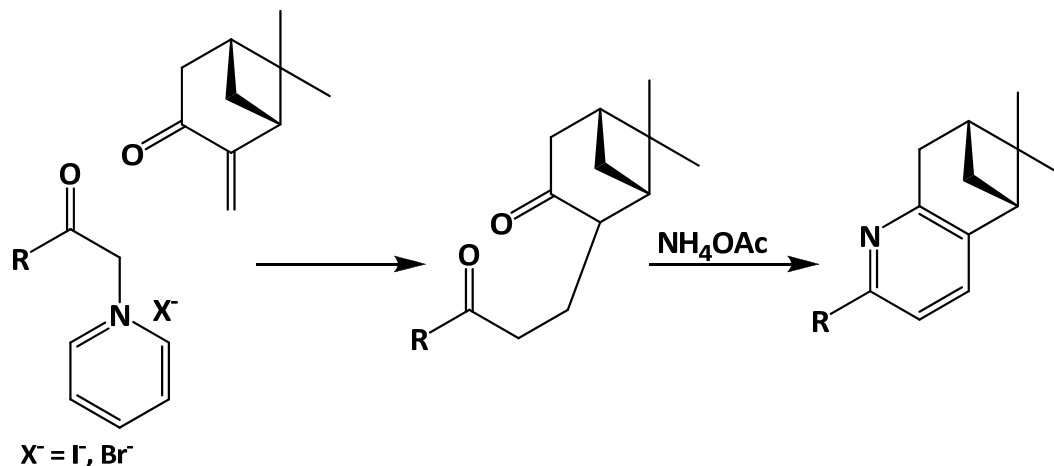
(b) Kröncke Zyklisierung<sup>91</sup>

Bei der cobaltkatalysierten Zyklotrimerisierung (a) werden ein Nitril mit zwei Äquivalenten Acetylen in einer Ringschlussreaktion zu einem substituierten Pyridin vereinigt (vgl. Abbildung 5.2). Durch Einsatz eines chiralen Nitrils gelingt dabei die Einführung des chiralen Restes in Position 2. Durch weitere Derivatisierung des gebildeten Pyridins sind dann mannigfaltige Polypyridylliganden zugänglich<sup>89</sup>.



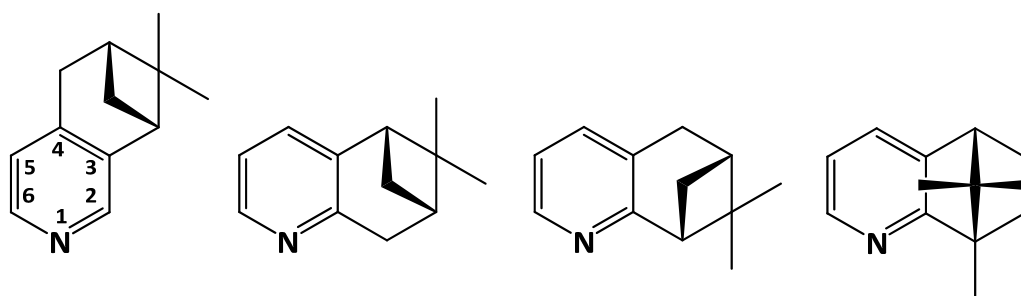
**Abbildung 5.2** Cobalt(I)-katalysierte Cyclootrimerisierung

Bei der entsprechenden Krönkhe Pyridinsynthese<sup>91</sup> reagieren zuerst eine aktivierte C=C-Doppelbindung (hier  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung) mit einer Verbindung, welche eine aktivierte Methylen-Gruppe enthält in einer Michael-Addition zu einer 1,5-Dicarbonylverbindung, die anschließend unter Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{OAc}$  zum substituierten Pyridin zyklisiert wird (vgl. Abbildung 5.3).



**Abbildung 5.3** Krönkhe Zyklisierung zum Aufbau chirale Pyridinderivate

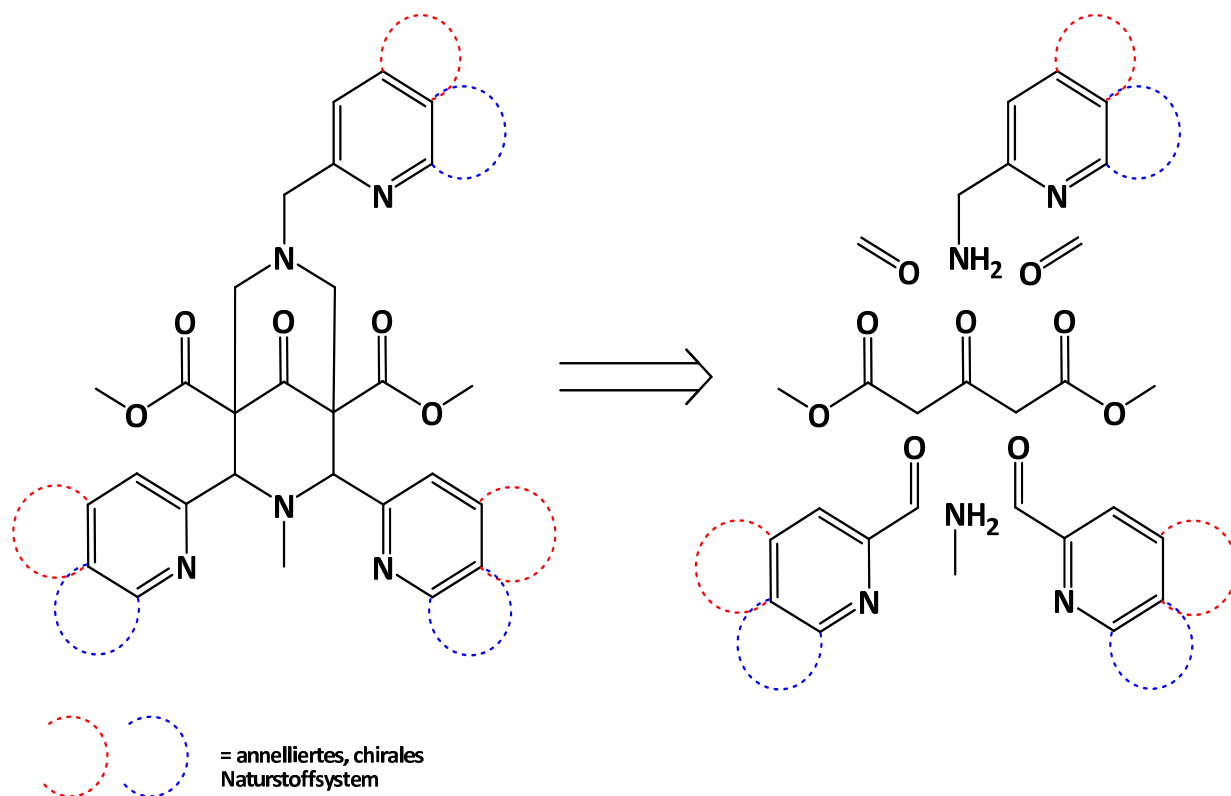
Die Stellung der Carbonylgruppe bzw. der C=C-Doppelbindung in der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung gibt dabei ausgehend vom chiralen Substrat, die Verknüpfung des chiralen Restes im resultierenden Pyridinderivat an. Im Vergleich zu den einfach substituierten Pyridinen ist aufgrund der Rigidität und der gewöhnlich erhöhten asymmetrischen Induktion den annelierten Systemen der Vorzug zu geben.



**Abbildung 5.4** Chirale Pyridinderivate ausgehend von Naturstoffverbindungen

Dabei kann das Ringsystem in Position 2,3 oder 3,4 an das Pyridin anneliert werden, je näher am Stickstoff desto höher die wahrscheinliche chirale Induktion. In Abbildung 5.4 sind einige Beispiele für solch chirale Systeme ausgehend von Naturstoffen dargestellt<sup>89</sup>. Durch die Verwendung verschiedener chiraler Ausgangsstoffe sind verschiedene chirale Abschirmungen des Pyridinstickstoffes realisierbar.

Anhand der retrosynthetischen Betrachtung der Bispidine ergibt sich die Möglichkeit, entweder chiral substituierte Pyridincarbaldehyde, die entsprechenden 2-Aminomethylpyridine oder beide einzusetzen. Prinzipiell ist daher eine Vielzahl von vier- oder fünfzähligen Liganden zugänglich. Die chirale Information kann sowohl in der ersten als auch in der zweiten Mannichreaktion eingeführt werden.

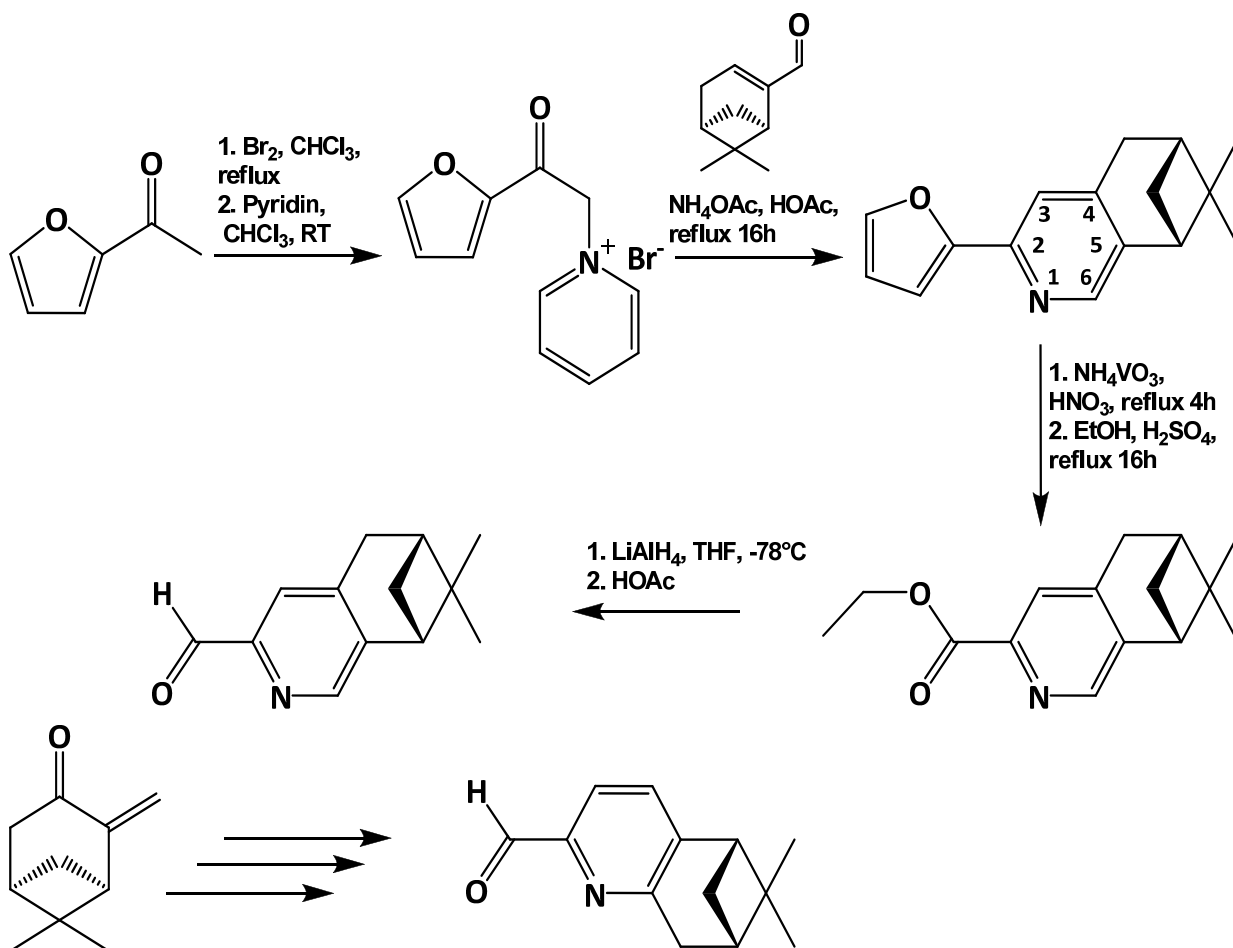


**Abbildung 5.5** Retrosynthetische Betrachtung chiraler Bispidine

Die entsprechenden vierzähligen Liganden bzw. die zugehörigen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - und  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe wären dann in Bezug auf asymmetrische Aziridinerung interessant, während vier- und fünfzählige Bispidinliganden in der ruthenium- oder eisenkatalysierten, asymmetrischen Epoxidierung und Sulfoxidation von Alkenen sowie in der Hydroxylierung von Alkanen Anwendung finden könnten.

## 5.2 Synthese der Liganden

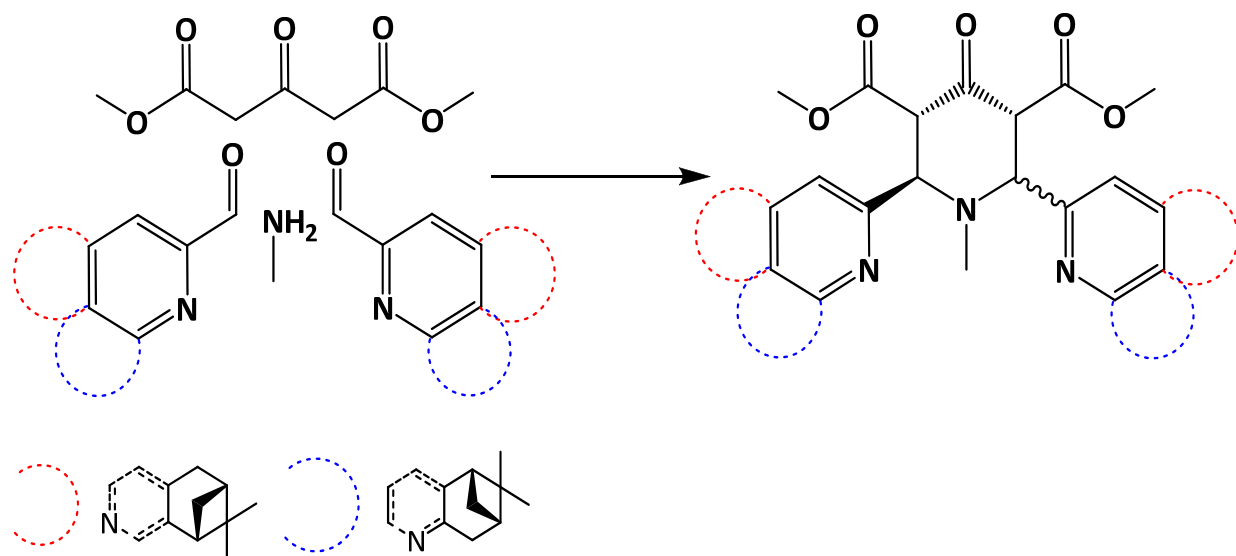
Da die Synthese entsprechender oder ähnlicher chiraler Pyridincarbaldehyde bereits publiziert war<sup>92</sup>, sollte zuerst an diesen gezeigt werden, ob naturstoffanelierte Bispidine bzw. deren Vorstufe, die Piperidone zugänglich sind. Die benötigten Aldehyde wurden in Anlehnung an die von Bernhard et. al. veröffentlichte Vorschrift dargestellt<sup>92</sup>.



**Abbildung 5.6** Darstellung chiraler substituierter Pyridin-2-carbaldehyde ausgehend von (R)-Myrtenal und (S)-Pinocarvon

Dazu wurde 2-Acetylfuran bromiert und anschließend mit Pyridin zum benötigten Krönke-Salz umgesetzt, das Furan stellt hier die „geschützte“ Carbonsäurefunktion dar. In der anschließenden Krönke-Zyklisierung wurde als  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung der Naturstoff (R)-(-)-Myrtenal eingesetzt (alle anderen hier verwendbaren Carbonylverbindungen müssen erst aus Naturstoffen teilweise mehrstufig dargestellt werden, daher erfolgte die komplette Entwicklung der 8-stufigen Synthese bis zum Bispidin zuerst unter Verwendung der einfachsten Ausgangsstoffe). Aufgrund der Anordnung der C=C-Bindung bzw. der Aldehydfunktion in (R)-(-)-Myrtenal resultierte die entsprechende Verknüpfung mit diesem im Pyridin an Position 4,5. Der Furylsubstituent wurde anschließend

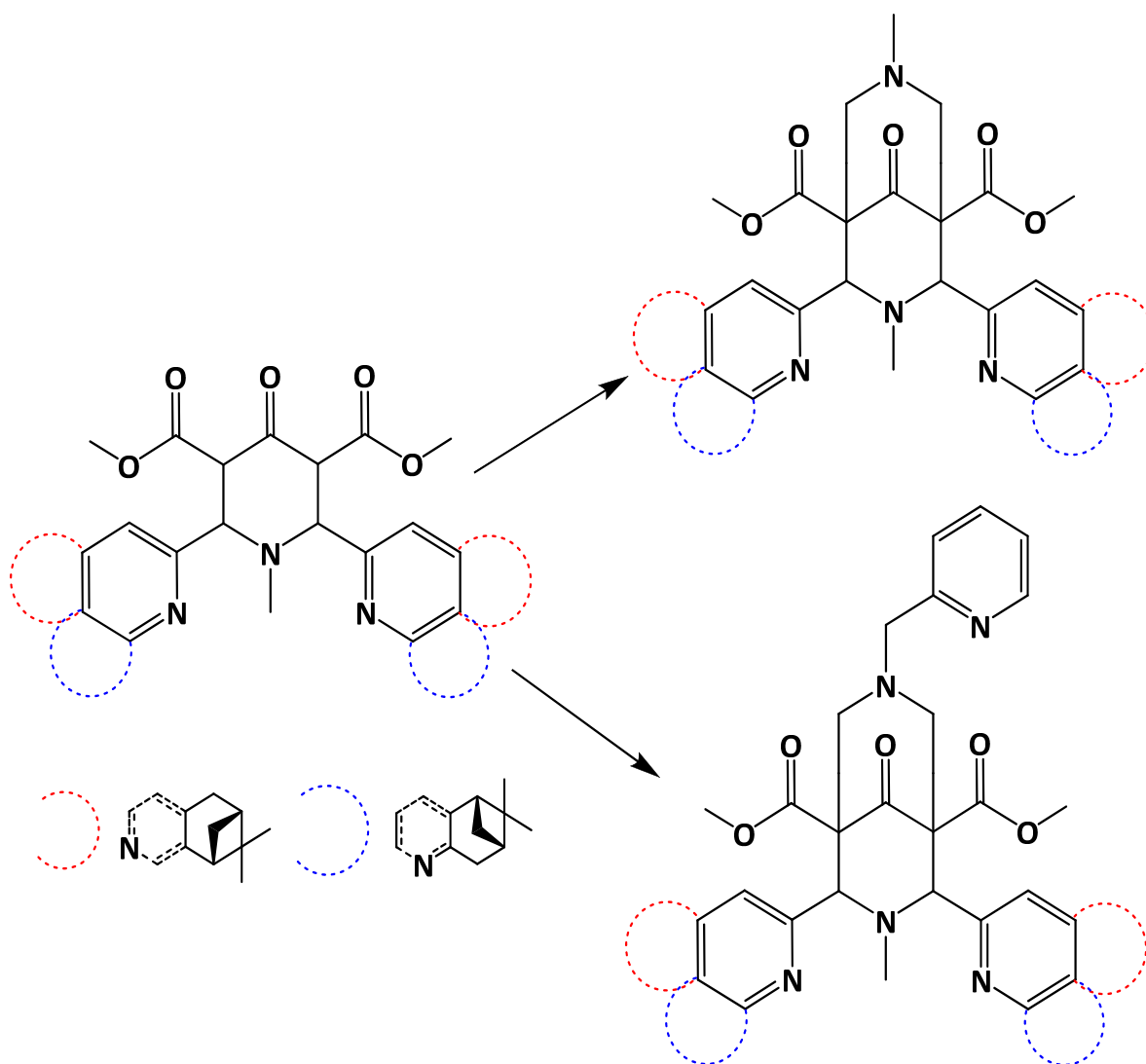
vanadiumkatalysiert durch Oxidation mit  $\text{HNO}_3$  zur Carbonsäure abgebaut und diese sofort zum Ethylester umgesetzt (aufgrund der amphiphilen Eigenschaften ist die freie Säure nicht isolierbar<sup>92</sup>). Die darauffolgende Reduktion des Ethylesters mit  $\text{LiAlH}_4$  führte direkt zum gewünschten Aldehyd. Die analoge Verbindung mit einer Verknüpfung des Pinensubstituenten in 5,6 Position wurde nach der gleichen Methodik, jedoch unter Verwendung von (S)-Pinocarvon (die Darstellung dieser Verbindung erfolgte durch allylische Oxidation von (S)-(-)- $\alpha$ -Pinen<sup>93</sup>) hergestellt. Der besondere Vorteil dieser Methode der Aldehydsynthese besteht in der Einfachheit der Aufarbeitungsschritte. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen ist zur Reinigung einfache Extraktion mit Petrolether ausreichend. In keiner der Synthesestufen ist eine säulenchromatographische Aufreinigung notwendig. Daher konnten die chiralen Aldehyde in ausreichender Reinheit in Mengen von 5 – 10 g pro Ansatz synthetisiert werden. Die Darstellung der Piperidonderivate gestaltete sich deutlich schwieriger. Nach der allgemeinen Vorschrift (Synthese in Methanol bei Raumtemperatur) konnten die gewünschten Produkte weder NMR- noch Massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Vermutlich überwiegen hier Oligo- und Polymerisationen der Ringschlussreaktion, verursacht durch den erhöhten sterischen Anspruch der eingesetzten Aldehyde. Als weitere Nebenreaktion ist eine Aldolreaktion zwischen dem eingesetzten Aldehyd und den CH-aziden Acetondicarbonsäuredimethylester denkbar.



**Abbildung 5.7** Darstellung 4,5- und 5,6-pinenannellierter Piperidonderivate

Dieses Problem konnte durch Anwendung einer modifizierten Synthesevorschrift nach Dücker et. al. behoben werden<sup>94</sup>. Darin beschrieben ist die großtechnische Herstellung von Bispindinen und die Lösung der in diesem Maßstab auftretenden Probleme (Zeitdauer der Kristallisation, zu hoher Lösungsmittel-einsatz, zu niedrige Ausbeuten). Angewendet auf den Laboratoriumsmaßstab bedeutet dies die Verwendung von iso-Butanol als Lösungsmittel in beiden Mannichstufen und die Durchführung der

Reaktion bei 50 °C, wobei gleichzeitig das gebildete Reaktionswasser bei vermindertem Druck durch Anwendung eines Wasserabscheiders ausgeschleppt wurde. Auf diese Art und Weise konnten beide Piperidone laut  $^1\text{H-NMR}$  und Massenspektrum dargestellt werden. Die Produkte resultierten als Mischung der exo/endo- sowie der endo/endo-Isomeren zu etwa gleichen Teilen, aufgrund mangelnder Kristallisationsfähigkeit erwies sich die fraktionierte Fällung der protonierten Formen mit  $\text{KPF}_6$  als hilfreich bei der Aufreinigung.



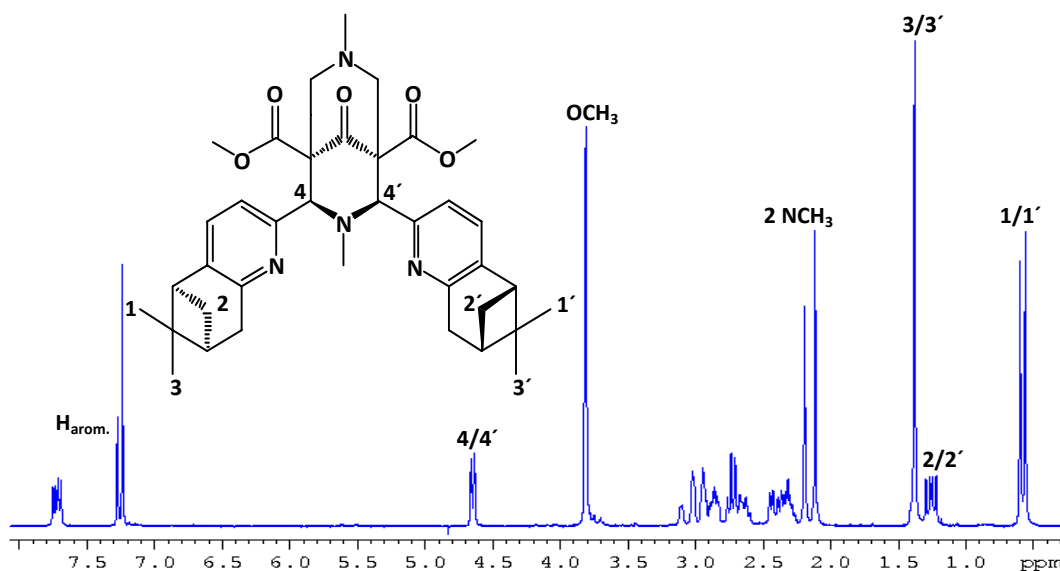
**Abbildung 5.8** Darstellung 4,5- und 5,6-pinenannellierter Bispidinderivate

Die Umsetzung der so gewonnenen rohen Piperidonverbindungen mit Formaldehyd und Methylamin zu den entsprechenden tetradentaten bzw. mit Picolylamin zu den pentadentaten Liganden gestaltete sich problematisch. Die entsprechenden 4,5-pinenverknüpften Verbindungen konnten sowohl massenspektroskopisch als auch via  $^1\text{H-NMR}$  klar identifiziert werden. Demnach wurden die gewünschten Bispidine gebildet, jedoch gestaltete sich die Aufarbeitung bzw. Reinigung sehr schwierig. Aufgrund der 4,5-Verknüpfung und der damit höheren Entfernung der chiralen Zentren zum Metallatom im Komplex



wurden weitere Versuche zur Aufreinigung abgebrochen. Prinzipiell sind die Cu<sup>II</sup>-Komplexe aus den rohen Liganden durch einfache Säulenchromatographie mit 0.1 N NaCl auf CM-Sephadex C25 zugänglich.

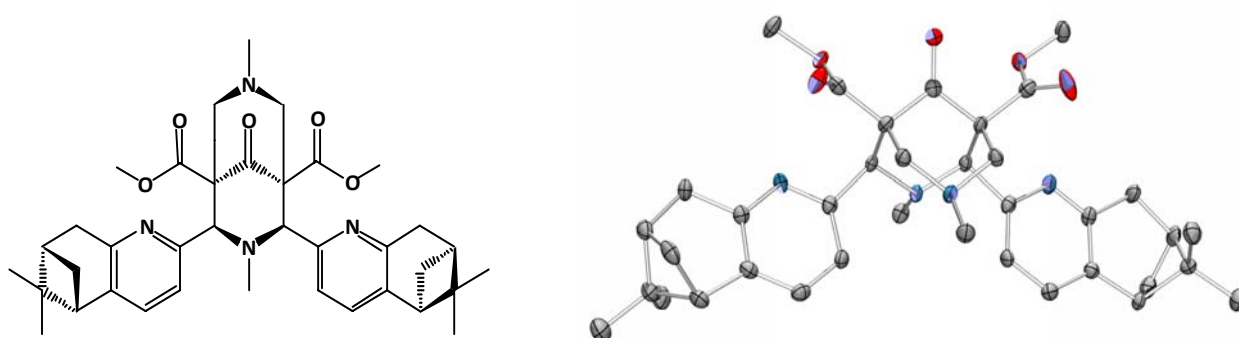
Im Gegensatz dazu zeigten die analogen 5,6-pinenverküpften Verbindungen deutlich bessere Kristallisationsfähigkeit. So konnte nach der Umsetzung des 5,6-pinenannellierten Piperidons mit Methylamin und Formaldehyd der gewünschte tetradentate Ligand L<sup>11</sup> kristallin erhalten werden, wenn auch als Gemisch der endo/endo- bzw. exo/endo-Isomeren zu etwa gleichen Teilen.



**Abbildung 5.9** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Liganden L<sup>11</sup>

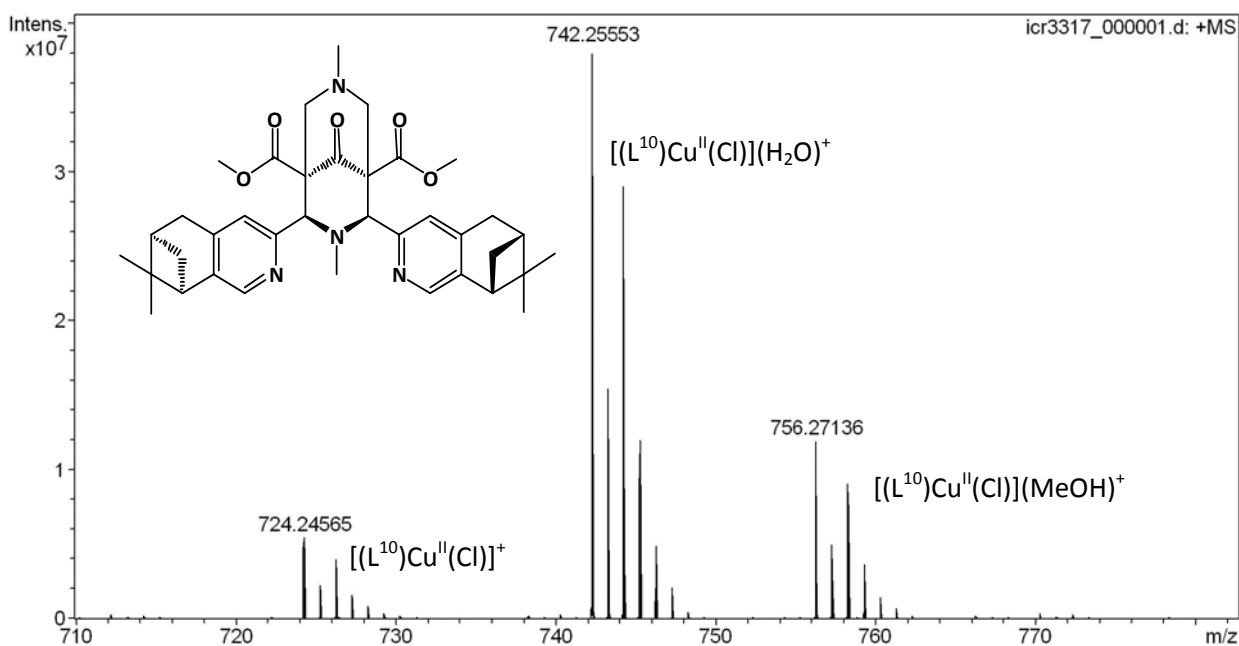
Die Abtrennung der unerwünschten endo/exo Spezies gelang durch mehrfache Umkristallisation aus Ethanol, es resultierte der reine Ligand in der endo/endo Konfiguration (vgl. Abbildung 5.9). Dies konnte durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden.

In Kristall liegt L<sup>11</sup> in der typischen Sessel-Sessel-Konformation vor, aufgrund repulsiver Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare sind beide Pyridinstickstoffe aus der Kavität des Liganden herausgedreht, die durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie vermutete endo/endo-Konfiguration wird bestätigt (vgl. Abbildung 5.10).



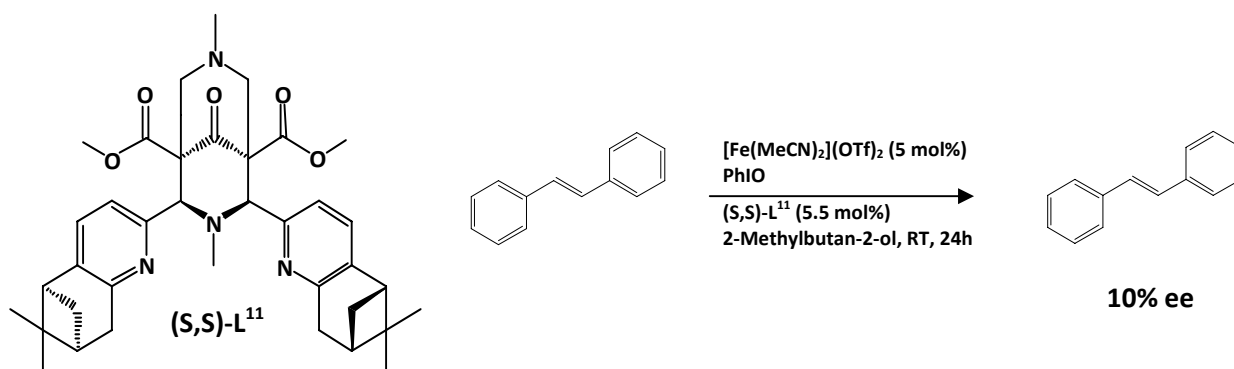
**Abbildung 5.10** Struktur des Liganden L<sup>11</sup> im Kristall

Erste Versuche zur Darstellung der korrespondierenden Fe<sup>II</sup>- und Cu<sup>II</sup>- Koordinationsverbindungen zeigten gute Erfolge, die jeweiligen Produkte konnten mittels HR-Massenspektroskopie eindeutig identifiziert werden. In Abbildung 5.11 ist beispielhaft das HR-ESI-MS einer Cu<sup>II</sup>-Komplexverbindung mit dem vierzähligen 4,5-pinenannelierten Liganden L<sup>10</sup> nach säulenchromatographischer Reinigung am Kationentauscher CM-Sephadex C25 dargestellt.



**Abbildung 5.11** HR-ESI-MS der Cu<sup>II</sup>-Koordinationsverbindung mit L<sup>10</sup>

In Bezug auf die entsprechende  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -katalysierte enantioselektive Epoxidierung wurden vorläufige Katalyseexperimente unternommen. Der entsprechende Katalysator  $(S,S)\text{-}[(\text{L}^{11})\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$  wurde in situ aus  $(S,S)\text{-L}^{11}$  und der äquimolaren Menge  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})_2](\text{OTf})_2$  in 2-Methylbutan-2-ol gebildet. Die Epoxidierung von trans-Stilben lieferte ausschließlich trans-Stilbenoxid mit einem ee von 10 %<sup>i</sup>. Prinzipiell konnte damit die Möglichkeit einer chiralen Induktion durch asymmetrische Bispindinliganden gezeigt werden.



**Abbildung 5.12** Enantioselektive Epoxidierung von trans-Stilben mit in situ gebildetem  $(S,S)\text{-}[(\text{L}^{11})\text{Fe}^{\text{II}}]^{2+}$

Weiterhin könnte innerhalb der zusätzlichen sterischen Abschirmung der innerhalb der Katalyse gebildeten  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  Spezies durch die eingeführten Pinenreste eine wirksame Unterdrückung einer der möglichen Deaktivierungsmechanismen der Katalyse erreicht werden. Prinzipiell ist dabei die Bildung einer katalytisch inaktiven, verbrückten  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{III}}$  Spezies postuliert, welche aus der Reaktion einer  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  Spezies mit einer weiteren  $\text{Fe}^{\text{II}}$  Spezies resultiert<sup>95</sup>. Der hier vorgestellte Ligand  $\text{L}^{11}$  bietet daher neben der Enantioselektivität auch die Möglichkeit, höhere Aktivitäten bzw. Ausbeuten in den entsprechenden Oxidationskatalysen durch Verringerung genau dieser Deaktivierung zu ermöglichen.



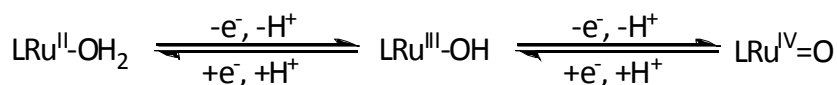
**Abbildung 5.13** Deaktivierung von  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  Verbindungen durch Bildung von  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{III}}$  Spezies

<sup>i</sup> Der höchste in der Literatur angegebene Wert für diese Transformation mit Nicht-häm  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen beträgt 40%<sup>56</sup>. Weiterhin kann bei in situ Experimenten der ee durch Blindaktivität von nichtkomplexierten  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in Lösung und der damit einhergehenden Bildung von racemischem Epoxid begründet sein.

## 6. Eisen versus Ruthenium

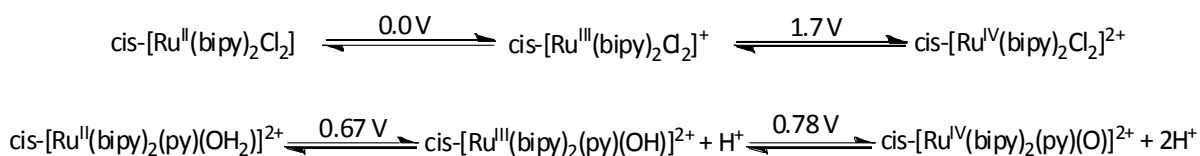
### 6.1 Überblick

Aufgrund der herausragenden Eigenschaften des Rutheniums wurde dessen Chemie in den letzten Dekaden intensiv untersucht. So sind eine Vielzahl von Oxidationszuständen (-2 in [Ru(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> bis +8 in RuO<sub>4</sub>) nasschemisch bzw. elektrochemisch zugänglich, die dazugehörigen Redoxprozesse oft reversibel und die Koordinationsverbindungen mit Ruthenium kinetisch inert. Die entsprechenden Komplexe des Rutheniums mit Polypyridylliganden sind aufgrund ihrer besonderen spektroskopischen, elektrochemischen und photochemischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Daher besteht auch grosses Interesse an der Anwendung dieser Komplexe in der photochemischen Nutzung der Sonnenenergie<sup>96</sup>, als molekulare Schalter<sup>97</sup> oder allgemein in der organischen Katalyse<sup>98</sup>. Speziell Rutheniumpolypyridylkomplexe mit koordiniertem Aqualigand wurden hinsichtlich der Oxidation von organischen Substraten intensiv untersucht<sup>99</sup>. Die Besonderheit dabei ist die Zugänglichkeit und die Stabilität höherer Oxidationsstufen, oftmals bedingt durch die Abspaltung von Protonen vom koordinierten Aqualigand und die damit verbundene Stabilisierung durch den resultierenden negativ geladenen Hydroxo- oder Oxoligand.



**Abbildung 6.1** Protonengekoppelter Elektronentransfer von Ru<sup>II</sup>-OH<sub>2</sub>

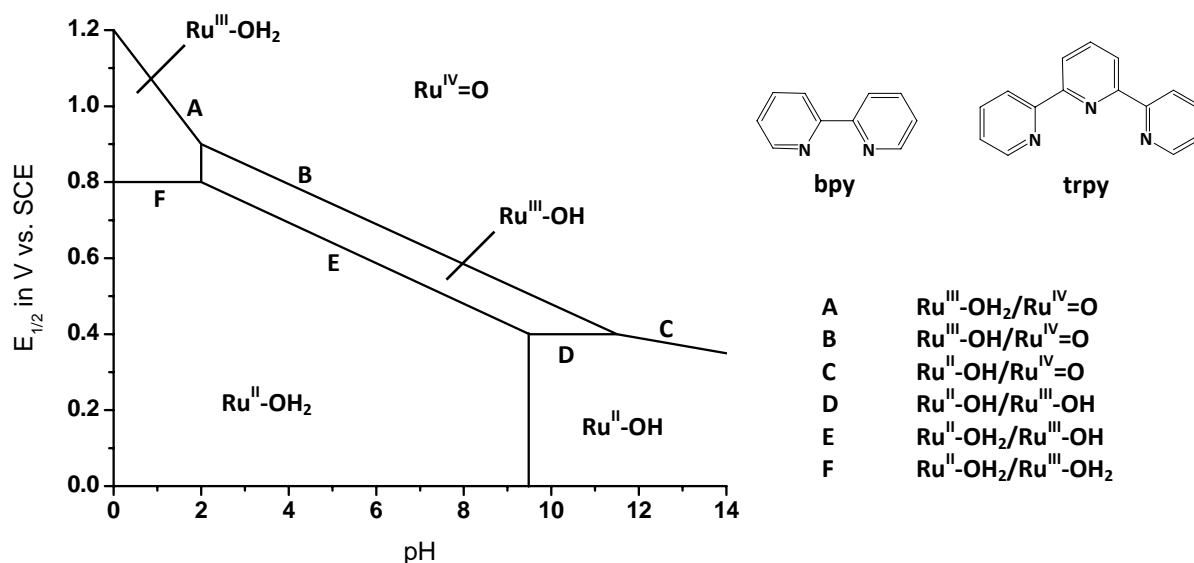
Dieser Zusammenhang lässt sich grundsätzlich mittels Cyclovoltammetrie und den damit zugänglichen Potentialen der einzelnen Redoxvorgänge beschreiben. Für den Fall eines koordinierten Aqualiganden findet man häufig deutlich niedrigere Redoxpotentiale für das Paar Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>IV</sup> als für vergleichbare Komplexe. Die Oxidationsstufe IV wird durch den zweifach negativ geladenden Liganden O<sup>2-</sup> stabilisiert<sup>100</sup>.



**Abbildung 6.2** Redoxpotentiale (vs. NHE) im Vergleich

So ist das Redoxpotential Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>IV</sup> für cis-[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] fast 1000 mV höher als für den vergleichbaren Aquakomplex<sup>100</sup>. Die Abhängigkeit des Potentials vom pH-Wert der einzelnen Redoxpaare wird meist in Pourbaix Diagrammen analysiert<sup>101</sup>. Dabei trägt man das gemessene Potential über den dazugehörigen pH-Wert auf, aus dem entsprechenden Anstieg der Geraden lässt sich die Anzahl der abgespaltenen

Protonen pro Redoxschritt (laut Nernst-Gesetz 59 mV pro Proton), sowie der  $pK_s$  Wert der einzelnen Protolysestufen des koordinierten Aqualiganden bestimmen.



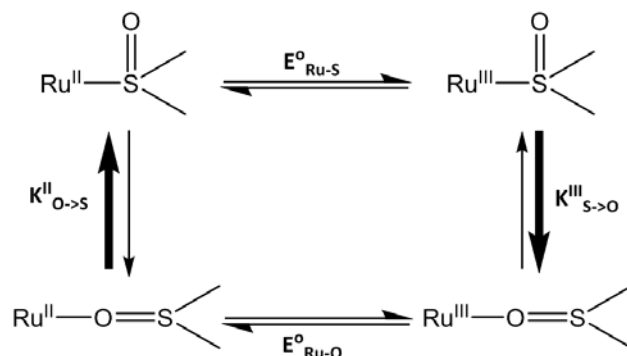
**Abbildung 6.3** Pourbaix Plot für  $[(trpy)(bpy)Ru^{II}(OH_2)]^{2+}$  in wässriger Lösung

In Abbildung 6.3 ist beispielhaft der Pourbaix-Plot für die Verbindung  $[(trpy)(bpy)Ru^{II}(OH_2)]^{2+}$  dargestellt<sup>111</sup>. Der Anstieg der Geraden A-F ist durch das Nernst-Gesetz definiert. Für die Abgabe/Aufnahme von einem Proton pro Elektronentransferschritt ist der Anstieg 59 mV/pH, für zwei Protonen pro Elektronentransferschritt 128 mV/pH, sind Protonen nicht involviert, folgt eine Gerade mit Anstieg 0 mV/pH. Auf diese Art und Weise lässt sich die Zugänglichkeit von hochvalenten  $Ru^{III}$ -,  $Ru^{IV}$ - oder  $Ru^V$ -Spezies ausführlich untersuchen.

In Bezug auf die Oxidationskatalyse sind Effizienz und Selektivität des eingesetzten Katalysators von entscheidender Bedeutung. Die Beeinflussung dieser Eigenschaften erfolgt durch Veränderungen in der elektronischen Struktur des Katalysatorsystems, verursacht durch strukturelle Veränderungen des Ligandensystems oder des verwendeten Metalles<sup>102</sup>. Speziell die Zugänglichkeit verschiedener Energiehyperflächen kann von entscheidender Bedeutung innerhalb einer Katalyse sein<sup>103</sup>. Während für  $Fe^{II}$  verschiedene Spinzustände möglich sind (low-spin  $S = 1$ , intermediate spin  $S = 1.5$ , high-spin  $S = 2$ ); ist für das analoge  $Ru^{II}$ -System nur der low-spin Zustand  $S = 1$  wahrscheinlich. Dies ist auf die Zunahme der Ligandenfeldaufspaltung innerhalb einer Periode zurückzuführen. Da auf Basis der Eisen(II)-Bispidinkomplexe ausführliche Arbeiten hinsichtlich Aktivität und Selektivität in Bezug auf Expoxidierungs- und Dihydroxylierungskatalyse existieren<sup>103,104</sup>, ist es naheliegend, diese Ergebnisse mit den analogen Ruthenium(II)-Komplexen zu vergleichen.

Eine weitere interessante Eigenschaft der Rutheniumverbindungen ist die Bindungsisomerie in Sulfoxidkomplexen<sup>105</sup>. Sulfoxide sind Liganden, in denen das „weiche“ Schwefelatom einen guten Akzeptor für  $\pi$ -

Donor-Metalle darstellt, während Sauerstoff die Koordination zu harten Metallzentren bevorzugt<sup>106</sup>. Dies führt bei Rutheniumsulfoxidkomplexen zu einer oxidationszustandsabhängigen Bindungsisomerie, wobei im Normalfall Ru<sup>II</sup> die Koordination zu Schwefel und Ru<sup>III</sup> die Bindung zum Sauerstoff bevorzugt.

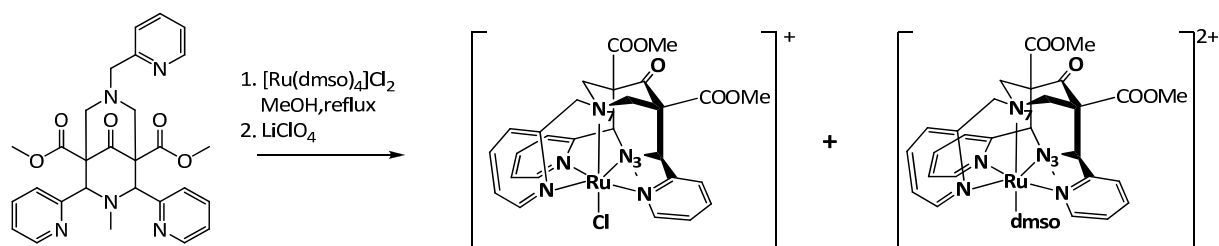


**Abbildung 6.4** Elektronentransferinduzierte Bindungsisomerie in Ru<sup>II</sup>-dmsO Komplexen

Bei einer Oxidation von Ru<sup>II</sup> zu Ru<sup>III</sup> kommt es daher zu einem Isomerisierungsprozess Ru<sup>III</sup>-S → Ru<sup>III</sup>-O, bei einer nachfolgenden Reduktion von Ru<sup>III</sup> zu Ru<sup>II</sup> findet der umgekehrte Prozess statt. Aus den dazugehörigen Isomerisierungsparametern wie Gleichgewichtskonstante und Geschwindigkeit können Aussagen über sterische und elektronische Eigenschaften der jeweiligen Koordinationsverbindung bzw. des eingesetzten Liganden getroffen werden.

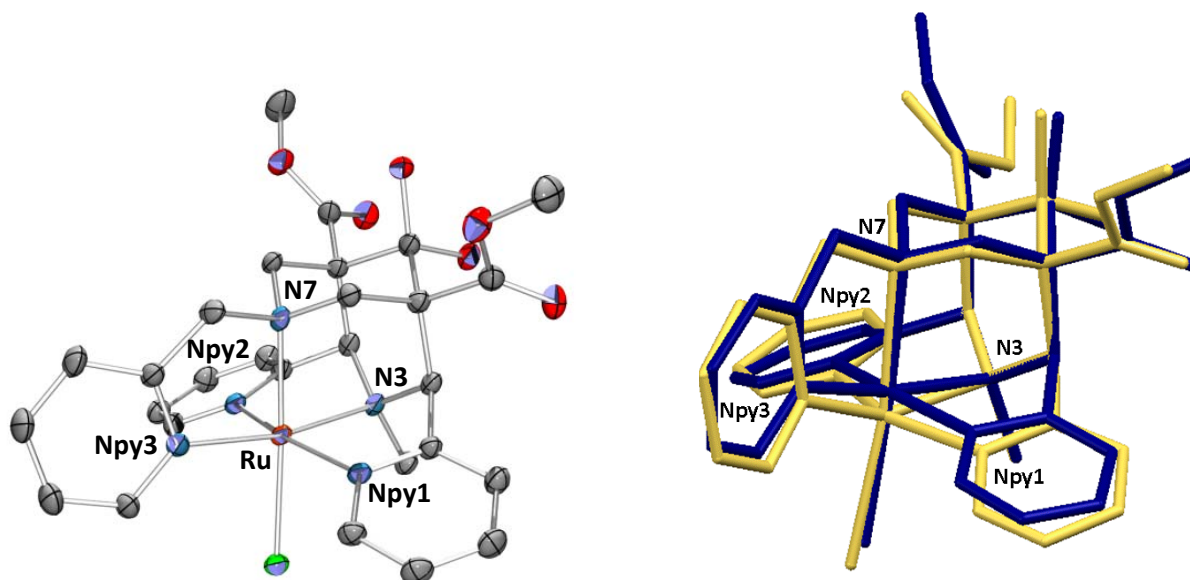
## 6.2 Synthese der Ru<sup>II</sup>-Bispidinkomplexe

Nach intensiver Suche hat sich die Verbindung  $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4]\text{Cl}_2$ <sup>107</sup> als hervorragender Ru<sup>II</sup>-Precursor herausgestellt, alle Syntheseveruche mit anderen Precursoren wie  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{COD})]\text{Cl}_2$  oder  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  blieben erfolglos. Durch Umsetzung von  $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4]\text{Cl}_2$  mit dem pentadentaten Liganden  $\text{L}^1$  in siedenden Methanol kann in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ein Gemisch von  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{Cl})]^+$  und  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{S-dmsO})]^{2+}$  durch anschließende Kristallisation mit Perchlorat isoliert werden.



**Abbildung 6.5** Darstellung von Ru<sup>II</sup>-Bispidinkomplexen aus  $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4]\text{Cl}_2$

Die reine Spezies  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{S-dmsO})]^{2+}$  lässt sich aus dem oben beschriebenen Gemisch durch mehrfache fraktionierte Fällung aus Methanol/Diethylether darstellen, die reine Spezies  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{Cl})]^+$  wird bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 15 h Rückfluss ausschließlich gebildet. Die Substanzen  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{Cl})]^+$  und  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{S-dmsO})]^{2+}$  resultieren beide als orangefarbene Feststoffe, von der Verbindung  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{Cl})]^+$  konnte eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt werden (eine genaue Diskussion der Eigenschaften der Verbindung  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{S-dmsO})]^{2+}$  befindet sich im Kapitel 6.4). Hierbei ist der direkte Vergleich mit der analogen Fe<sup>II</sup>- Kristallstruktur<sup>18</sup> interessant.



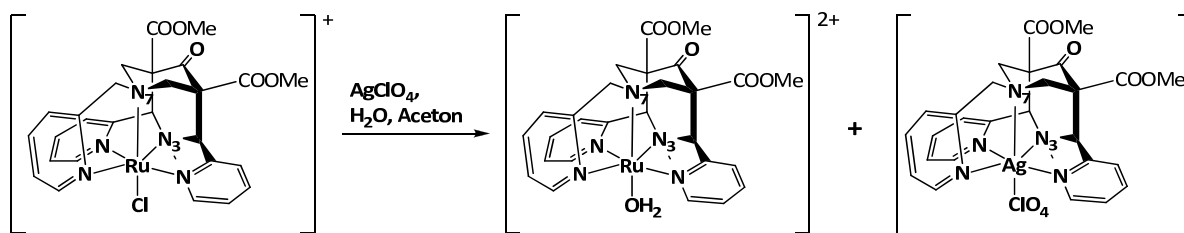
**Abbildung 6.6** Struktur von  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{Cl})]^+$  im Kristall (links) und Overlay mit der analogen Verbindung  $[(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{Cl})]^+$  (rechts; Ru<sup>II</sup> blau, Fe<sup>II</sup> gelb)

**Tabelle 6.1** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für die Verbindungen [(L<sup>1</sup>)Fe(Cl)]<sup>+</sup> und [(L<sup>1</sup>)Ru(Cl)]<sup>+</sup>

	[(L <sup>1</sup> )Fe(Cl)] <sup>+</sup>	[(L <sup>1</sup> )Ru(Cl)] <sup>+</sup>
M-N3	2.19 (2)	2.087 (2)
M-N7	2.36 (2)	2.130 (2)
M-Npy1	2.18 (2)	2.054 (2)
M-Npy2	2.14 (2)	2.056 (2)
M-Npy3	2.13 (2)	2.072 (2)
M-Cl	2.417 (5)	2.419 (1)
Npy1-M-Npy2	151.8 (1)	162.2 (1)
N3-M-Npy3	152.6 (1)	169.4 (1)
N7-M-X	170.6 (1)	176.3 (4)
N3•••N7	2.88 (2)	2.91 (2)

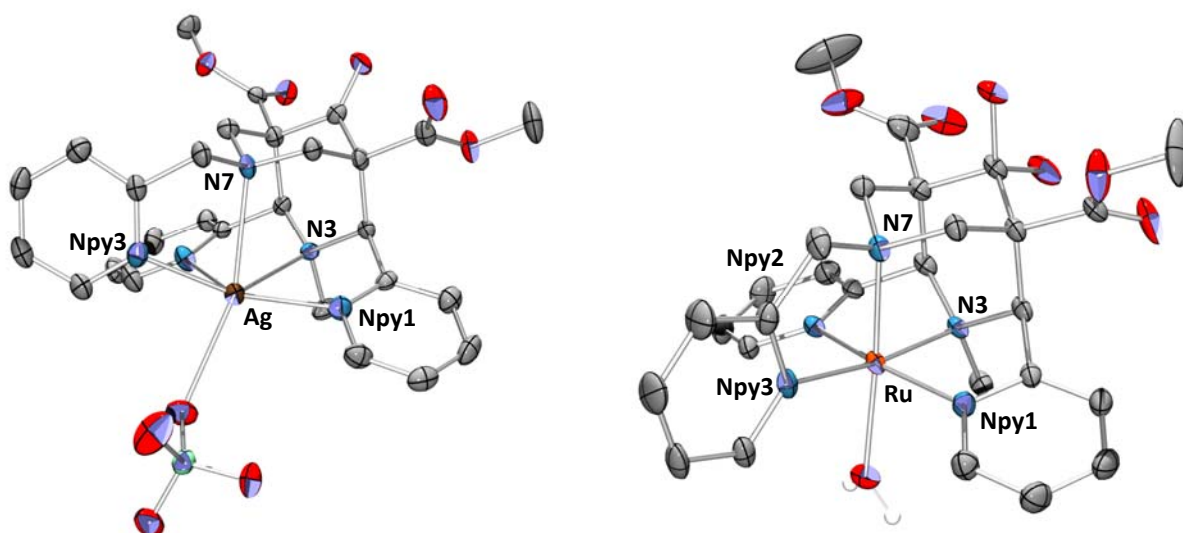
Die Koordinationsgeometrie lässt sich als verzerrt oktaedrisch beschreiben, die Bindungsabstände im Komplex [(L<sup>1</sup>)Ru(Cl)]<sup>+</sup> sind im erwarteten Bereich<sup>51,108</sup>, wenn auch im Vergleich zu [(L<sup>1</sup>)Fe(Cl)]<sup>+</sup> deutlich kürzer (vgl. Tabelle 6.1). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass aufgrund der größeren Ligandfeldaufspaltung das Ruthenium im Komplex [(L<sup>1</sup>)Ru(Cl)]<sup>+</sup> im kleineren low-spin Zustand vorliegt, während beim Eisenzentrum im analogen Komplex [(L<sup>1</sup>)Fe(Cl)]<sup>+</sup> der high-spin Zustand vorherrscht. Daher findet man auch größere Abweichungen der Bindungswinkel in der Fe<sup>II</sup>-Koordinationsverbindung von den Idealwerten des Oktaeders (180°) als beim analogen Ru<sup>II</sup>-Komplex. Es resultiert für die Ru<sup>II</sup>-Verbindung daher ein eher regelmässiger und für den Fe<sup>II</sup>-Komplex ein mehr verzerrter Oktaeder. Der entscheidende Unterschied in beiden Strukturen liegt in der Bindungslänge M-N7 (Ru<sup>II</sup> = 2.130(2) Å / Fe<sup>II</sup> = 2.36(2) Å), welche im Komplex [(L<sup>1</sup>)Fe(Cl)]<sup>+</sup> eine Verlängerung erfährt. Dies ist bedingt durch die höhere Flexibilität der M-N7 Bindung (im Vergleich zur M-N3 Bindung) bzw. eine definierte Präorganisation der Bispidinliganden für verlängerte M-N7 Bindungen<sup>109</sup>. Der Ligand L<sup>1</sup> scheint aufgrund seines Verhaltens mehr komplementär zu Ru<sup>II</sup> als zu Fe<sup>II</sup> zu sein.





**Abbildung 6.7** Synthese der Verbindung  $[(L^1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$  durch  $Ag^+$  induzierte Hydrolyse

Da der Komplex  $[(L^1)Ru(Cl)]^+$  aufgrund der stark koordinierenden Eigenschaft des Chloroliganden keine katalytische Aktivität besitzt, ist es notwendig  $Cl^-$  abzutrennen und damit den eigentlich aktiven Katalysator  $[(L^1)Ru(OH_2)]^{2+}$  darzustellen. Dazu bietet sich die Umsetzung von  $[(L^1)Ru(Cl)]^+$  mit  $Ag^+$  oder dem weniger oxidationsaktiven  $Tl^+$  in einem Gemisch von Aceton/Wasser an. Mit  $Tl^+$  konnte keine Reaktion festgestellt werden, mit  $Ag^+$  jedoch ist der Aquakomplex in Form von gelben Kristallen zugänglich. Dabei trat jedoch das Problem auf, dass  $Ru^{II}$  schon bei Raumtemperatur aus der Bispidinkavität sukzessive durch die Silberionen verdrängt wird und daher zuerst ein Gemisch und nach längerer Reaktionszeit praktisch der reine Komplex  $[(L^1)Ag(ClO_4)]$  resultiert. Diese Reaktivität von  $Ag^+$  gegenüber  $[(L^1)Ru^{II}(Cl)]^{2+}$  ist unerwartet,  $Ru^{II}$  (low-spin  $d^6$ ) gilt als inert, Polypyridyl-Koordinationsverbindungen mit  $Ru^{II}$  sind daher sehr stabil. Eine konkrete Erklärung für dieses Verhalten kann hier nicht gegeben werden. Durch Modifikation der Reaktionsbedingungen und sorgsame Aufarbeitung konnte jedoch der gewünschte Präkatalysator  $[(L^1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$  analysenrein und in guten Ausbeuten dargestellt werden. Von beiden Verbindungen  $[(L^1)Ag(ClO_4)]$  und  $[(L^1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$  wurden Einkristallstrukturanalysen angefertigt.



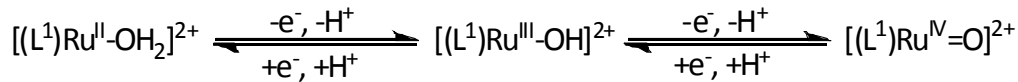
**Abbildung 6.8** Darstellung der Verbindungen  $[(L^1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$  und  $[(L^1)Ag(ClO_4)]$  im Kristall

In beiden Fällen liegt eine oktaedrische Koordination vor, eher regulär bei der Ru<sup>II</sup>-Verbindung und stark verzerrt beim Ag<sup>+</sup>-Komplex. Die Struktur der Verbindung [(L<sup>1</sup>)Ru(OH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> weist nur wenige Besonderheiten auf, die Bindungslängen sind im zu erwartenden Bereich<sup>51,108</sup>, die Bindungswinkel der gegenüberliegenden Donoren entsprechen fast denen für einen idealen Oktaeder. Aufgrund der Größe des weichen Silber(I)-ions sind die entsprechenden Bindungslängen Silber–Stickstoff stark elongiert, das Zentralatom wird aus der Bispidinkavität herausgedrängt. Daher sind die Bindungswinkel stark von den idealen 180 ° für gegenüber liegende Donoren im Oktaeder abweichend. Besonders interessant ist aber Winkel γ zwischen der Ebene N3-Ag-N7 und dem Pyridylmethylsubstituenten Npy3, welcher mit 52.9 ° für die Verbindung [(L<sup>1</sup>)Ag(ClO<sub>4</sub>)] einen ausserordentlich hohen Wert annimmt (vgl. Kap. 3.2). Damit wird die im Kapitel 3.2 aufgestellte Behauptung, dass dieser Winkel bzw. die Torsion des Pyridylmethylsubstituenten mit steigender Größe des Zentralatoms zunimmt, nachhaltig bestätigt.

**Tabelle 6.2** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für die Verbindungen [(L<sup>1</sup>)Ag(ClO<sub>4</sub>)] und [(L<sup>1</sup>)Ru(OH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

	[(L <sup>1</sup> )Ag(ClO <sub>4</sub> )]	[(L <sup>1</sup> )Ru(OH <sub>2</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
M-N3	2.543(2)	2.069 (2)
M-N7	2.571(2)	2.119 (2)
M-Npy1	2.677(2)	2.053 (3)
M-Npy2	2.337(2)	2.040 (3)
M-Npy3	2.319(2)	2.040 (3)
M-X (X = ClO <sub>4</sub> , OH <sub>2</sub> )	2.600(2)	2.134 (2)
Npy1-M-Npy2	134.3(1)	163.5 (1)
N3-M-Npy3	134.3(1)	172.2 (1)
N7-M-X	160.4(1)	175.1 (1)
N3•••N7	2.971(2)	2.91 (1)

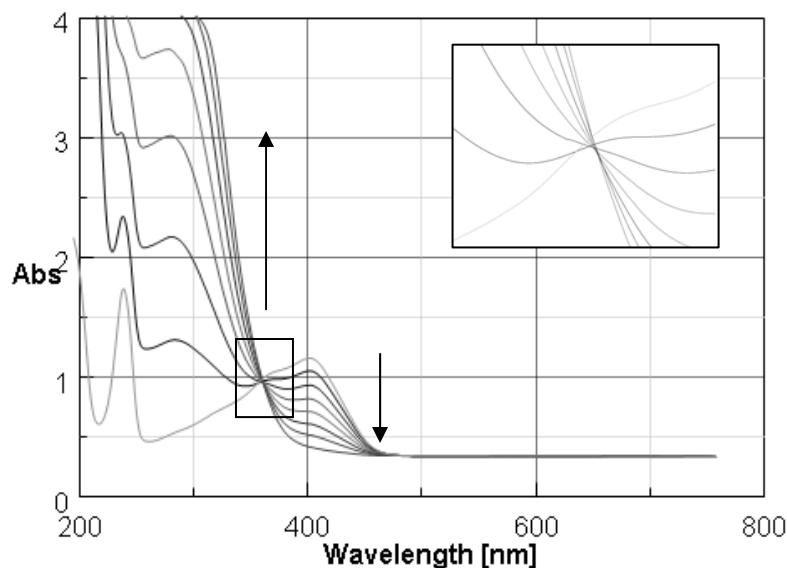
Die Reaktivität von  $[(L^1)Ru^{II}(OH_2)]^{2+}$  bezüglich der Bildung hochvalenter Spezies  $Ru^{IV}=O$  bzw.  $Ru^V=O$  kann mittels CV-Analyse oder UV-Titration erfolgen. Prinzipiell gilt es zu klären, ob  $Ru^{IV}=O$  bzw.  $Ru^V=O$  durch Oxidation von  $[(L^1)Ru^{II}(OH_2)]^{2+}$  zugänglich sind und wie die Bildung dieser Spezies verläuft. Es sind neben schrittweisen Einelektronenoxidationen  $Ru^{II} \rightarrow Ru^{III} \rightarrow Ru^{IV}$ , auch Zweielektronenoxidationen  $Ru^{II} \rightarrow Ru^{IV}$  ohne das Auftreten von  $Ru^{III}$  berichtet<sup>102</sup>.



**Abbildung 6.9** Protonengekoppelter Elektronentransfer für  $[(L^1)Ru^{II}(OH_2)]^{2+}$

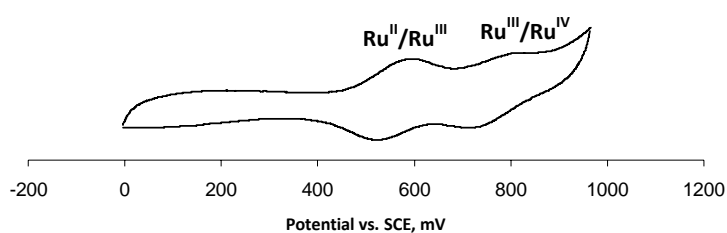
Auf Basis des schrittweisen protonengekoppelten Elektronentransfers (vgl. Abbildung 6.9) sollten mittels UV-Titration von  $[(L^1)Ru^{II}(OH_2)]^{2+}$  mit  $Ce^{4+}$  in 0.1 M  $HClO_4$ , die Spezies  $[(L^1)Ru^{III}(OH)]^{2+}$  und  $[(L^1)Ru^{IV}=O]^{2+}$  spektroskopisch zugänglich sein.

Die UV-Titration der Verbindung  $[(L^1)Ru^{II}(OH_2)](ClO_4)_2$  mit  $Ce^{4+}$  (0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2 Äquivalente, nach weiterer Zugabe von  $Ce^{4+}$  erfolgte keine weitere Änderung im Spektrum) in 0.1 M  $HClO_4$  ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Der pseudoisobestische Punkt zeigt, dass die Spezies  $[(L^1)Ru^{III}(OH)]^{2+}$  und  $[(L^1)Ru^{IV}=O]^{2+}$  nahezu gleichartige isobestische Punkte mit  $[(L^1)Ru^{II}(OH_2)]^{2+}$  aufweisen. Aufgrund fehlender elektronischer Übergänge der gebildeten hochvalenten Rutheniumspezies<sup>110</sup>, ist mit dieser Methode keine definierte Aussage über Existenz von Ein- oder Zweielektronenschritten möglich.



**Abbildung 6.9** UV-Titration der Spezies  $[(L^1)Ru(OH_2)]^{2+}$  mit  $Ce^{4+}$  (0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2 Äquivalente); pseudoisobestischer Punkt (rechts)

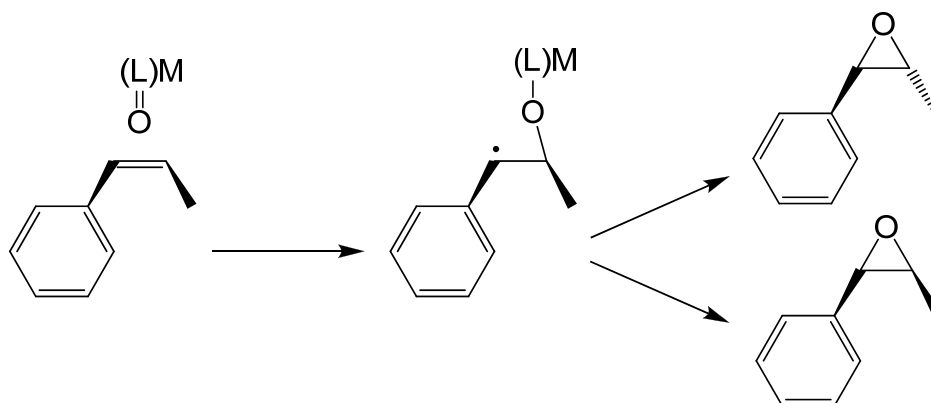
Daher erfolgte die genauere Analyse von  $[(L^1)Ru^{II}(OH_2)](ClO_4)_2$  durch Cyclovoltammetrie. Das mittels cyclovoltammetrischer Messungen zugängliche Redoxpotential  $Ru^{II}/Ru^{III}$  von  $[(L^1)Ru(OH_2)]^{2+}$ , zeigt die erwartete pH-Abhängigkeit von 59 mV/pH, welche einen protonengekoppelten Elektronentransfer repräsentiert. Das Pourbaix Diagramm des Übergangs  $Ru^{III}/Ru^{II}$  konnte von pH 1 – 10 aufgenommen werden. Im pH-Bereich  $< 1$  erfolgte Zersetzung der Probe (Zerstörung des Komplexes durch Protonierung), ebenso im Bereich  $pH > 10$  (Deprotonierung des Acetals im Bispidinrückrat; vermutlich Hydrolyse der Esterfunktionen). Der Übergang  $Ru^{III}/Ru^{IV}$  ist elektrochemisch aufgrund einer langsamen Elektrodenreaktion nur schwer messbar<sup>111</sup>, die Messung konnte aber bei einer Scangeschwindigkeit von 2 mV/s realisiert werden. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 6.10 dargestellt, es ergeben sich zwei Signale:  $Ru^{II}/Ru^{III} = 558$  mV vs. SCE und  $Ru^{III}/Ru^{IV} = 795$  mV vs. SCE. Der direkte Vergleich mit Eisen zeigt, dass das Potential für das analoge Redoxpaar  $Fe^{III}/Fe^{IV} = 850$  mV vs. SCE deutlich höher liegt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die Stabilität hoher Oxidationszustufen innerhalb einer Periode zunimmt. Die Zuordnung des Signales zur Spezies  $Ru^{IV}=O$  konnte durch Zugabe von Benzylalkohol während des CV – Experimentes durchgeführt werden. Dabei wird der Alkohol durch die gebildete, stark oxidierende  $Ru^{IV}=O$  Spezies zum Aldehyd oxidiert, der Stromfluss am entsprechenden Signal steigt dadurch überproportional an (elektrokatalytischer Effekt)<sup>112</sup>. Zusammenfassend konnte anhand der pH-Abhängigkeit der Übergänge, sowie durch den Nachweis einer gebildeten  $Ru^{IV}=O$  Spezies durch elektrochemische Oxidation, der schrittweise, protonengekoppelte Elektronentransfer (vgl. Abbildung 6.9) für die Verbindung  $[(L^1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$  nachgewiesen werden.



**Abbildung 6.10** Cyclovoltammogramm der Verbindung  $[(L_1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$  bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mV/s (pH=4)

### 6.3 Epoxidierungskatalyse im Vergleich Eisen - Ruthenium

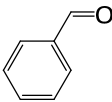
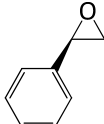
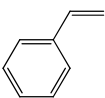
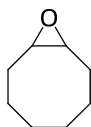

Für einen direkten Vergleich der Reaktivitäten eignen sich Substrate wie Cycloocten oder Styrol, da hier in Bezug auf die Bispidinchemie relativ viele Vergleichsdaten vorhanden sind. In Hinblick auf die Selektivität, genauer die cis- / trans-Selektivität, würde die Epoxidierung von cis-Doppelbindungen wie in cis-Methylstyrol oder cis-Stilben in Frage kommen<sup>113</sup>. Die dabei auftretende Isomerisierung in ein trans-konfiguriertes Produkt ist der auftretenden Zwischenspezies mit radikalischem Charakter geschuldet. Da hier bis auf das Zentralatom Eisen oder Ruthenium komplett analoge Systeme vorliegen, ist der direkte Vergleich der Selektivitäten interessant.



**Abbildung 6.11** Isomerisierung von cis-Methylstyrol via Radikalintermediat

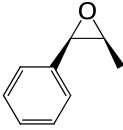
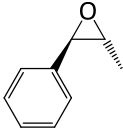
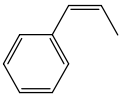
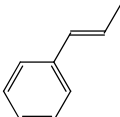
Die jeweiligen Oxidationsexperimente wurden soweit möglich unter den gleichen Bedingungen durchgeführt (der Einfluss der jeweiligen Gegenionen  $\text{ClO}_4^-$  für Ru und  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  für Fe wurde für vernachlässigbar gehalten). Als Oxidationsmittel wurde in allen Katalyseexperimenten PhIO verwendet, da im Gegensatz zu Eisen<sup>114</sup> mit dem auf Ruthenium basierenden System mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und t-BuOOH keine Reaktivität festgestellt werden konnte.

**Tabelle 6.3**  $[(L^1)Ru(OH_2)]^{2+}$ - und  $[(L^1)Fe(MeCN)]^{2+}$ -katalysierte Epoxidierung von Cycloocten und Styrol mit Iodosobenzol als Oxidationsmittel [Katalysator:Oxidationsmittel:Substrat = 1:100:1000 ( $TON_{max}=100$ ), 24 h, 25°C, anaerob]

Substrat	Katalysator		
	Ru	18	14
	Fe	1.8	34
			
Substrat	Katalysator	TON	
	Ru	11	
	Fe	7	

Beide Systeme  $[(L^1)Ru(OH_2)]^{2+}$  und  $[(L^1)Fe(MeCN)]^{2+}$  sind aktive Epoxidierungskatalysatoren, wobei für die Verbindung  $[(L^1)Ru(OH_2)]^{2+}$  eine höhere Epoxidierungsaktivität festgestellt wurde. Aufgrund des höheren Potentials des Redoxpaares  $Fe^{III}/Fe^{IV}$  und der klaren Korrelation zwischen Aktivität und Redoxpotential<sup>26</sup>, muss die höhere Aktivität des auf Ruthenium basierenden Systemes durch größere Komplexstabilität bzw. bessere Beständigkeit gegenüber der Selbstoxidation erklärt werden. Während bei Cycloocten nur das entsprechende Epoxid als Produkt beobachtet werden konnte, bildeten sich bei Styrol teilweise erhebliche Mengen an Benzaldehyd als Nebenprodukt. Gerade bei  $[(L^1)Ru(OH_2)]^{2+}$  war dies deutlich zu beobachten, was auf den höheren Wassergehalt im eingesetzten Katalysator zurückzuführen ist (der Komplex  $[(L^1)Fe(MeCN)]^{2+}$  wird unter wasserfreien Bedingungen hergestellt, während  $[(L^1)Ru(OH_2)]^{2+}$  aus Ethanol/Wasser umkristallisiert wird, intensive Versuche, Restwasser zu entfernen, führten zur Zerstörung des Katalysators). Die Anwesenheit von Wasser während der Epoxidierungskatalyse führt zu vermehrter C-C-Bindungsspaltung des Epoxides<sup>115</sup>.

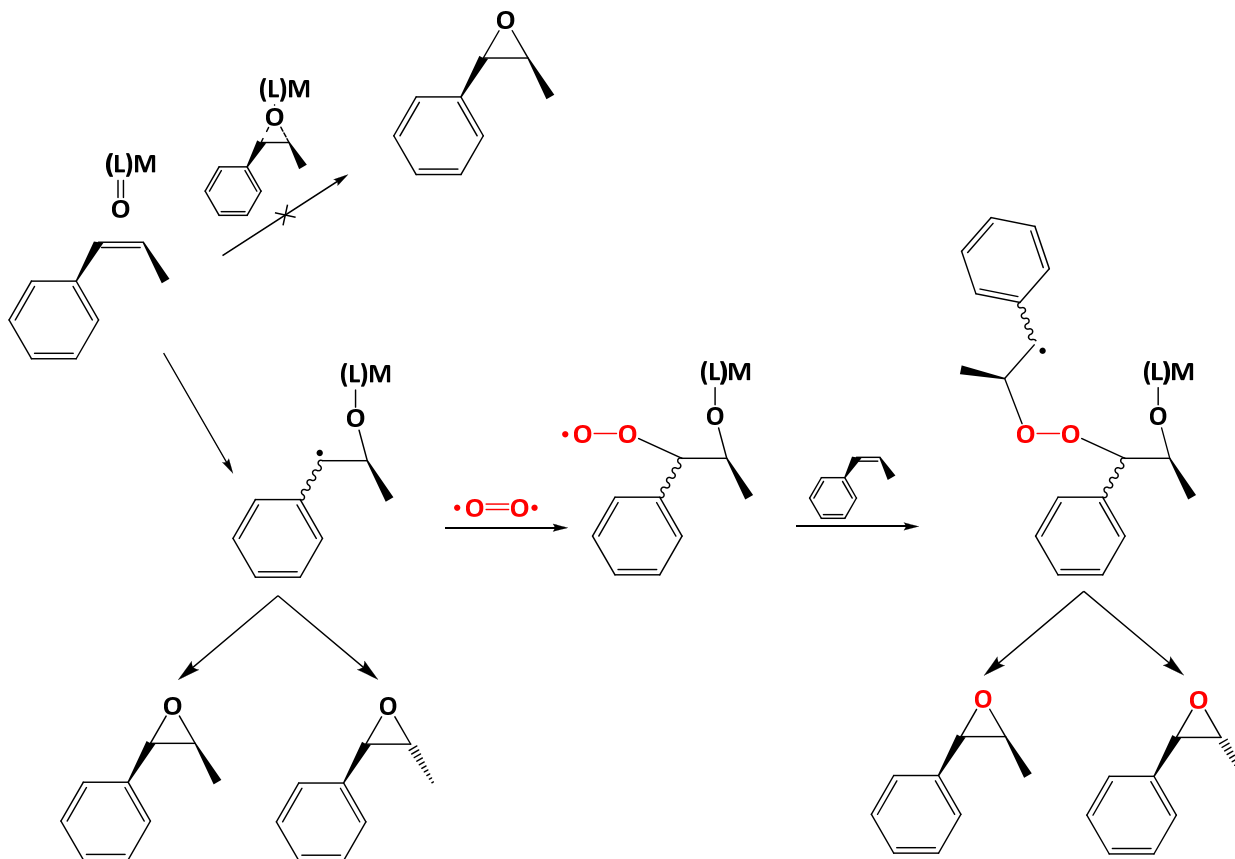
**Tabelle 6.4**  $[(L^1)Ru(OH_2)]^{2+}$ - und  $[(L^1)Fe(MeCN)]^{2+}$ -katalysierte Epoxidierung von cis- und trans- $\beta$ -Methylstyrol mit Iodosobenzol unter anaeroben Bedingungen und in Gegenwart von  $^{18}O_2$ ; jeweils bei 25 °C, 24 h (Quantität von  $^{18}O$  enthaltendem Epoxid in Klammern)

Substrat	Bedingungen	Katalysator	Produktverteilung	
				
	katalytisch anaerob	Ru	64%	36%
		Fe	25%	75%
	katalytisch $^{18}O_2$	Ru	76.5% (10.5%)	10.9% (2.1%)
		Fe	34.8% (5.2%)	46.8% (13.2%)
	stöchiometrisch anaerob <sup>j</sup>	Ru	22.5%	77.5%
		Fe	30%	70%
	katalytisch anaerob	Ru	-	100%
		Fe	-	100%
	katalytisch $^{18}O_2$	Ru	-	57% (43%)
		Fe	-	58% (42%)

Zur Analyse der Stereoselektivität der beiden Katalysatoren wurden sowohl cis- als auch trans-Methylstyrol als Substrate eingesetzt. Unter anaeroben Bedingungen findet man für cis-Methylstyrol als Substrat hauptsächlich trans-Methylstyrolepoxid für den eisen- und cis-Methylstyrolepoxid für den rutheniumbasierten Katalysator (Benzaldehyd und Phenylacetaldehyd wurden als Nebenprodukte nur in geringen Mengen gefunden). Die stattfindende Isomerisierung lässt einen schrittweisen Mechanismus, welcher einen asymmetrischen Angriff der Doppelbindung beinhaltet, vermuten (vgl. Abbildung 6.13). Die Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren trans-Epoxid läuft dabei am gebildeten Intermediat ab, bei welchem die Hinderung der freien Drehbarkeit durch den Doppelbindungscharakter der C=C-Bindung aufgehoben scheint. Ein konzertierter Mechanismus scheidet demnach aus, die Frage nach dem Charakter des Zwischenproduktes (ionisch oder radikalisch) kann durch Markierungsversuche gestützt

<sup>j</sup> Gemessen nach 1h Reaktionszeit

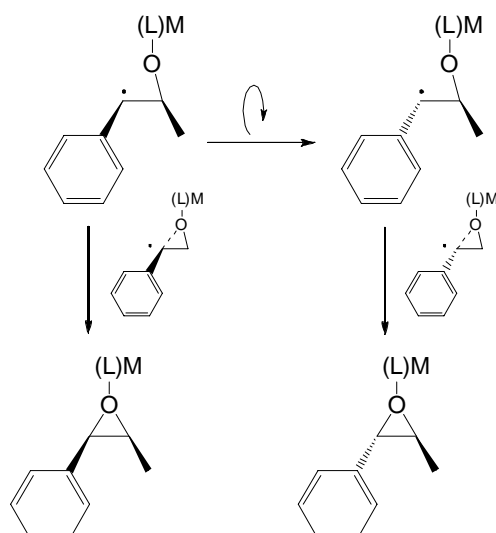
werden. Dabei wird die analoge Reaktion unter einer Atmosphäre von  $^{18}\text{O}_2$  durchgeführt und die entsprechenden Produkte auf den Gehalt an markiertem Sauerstoff geprüft. Sollte kein  $^{18}\text{O}$  Label zu finden sein, könnte man auf einen ionischen, schrittweisen (bedingt durch die Isomerisierung) Mechanismus schließen. Anhand von Tabelle 6.4 ist aber ersichtlich, dass sowohl bei der eisenkatalysierten als auch bei der rutheniumkatalysierten Epoxidierung beide Epoxide, cis- und trans-Methylstyrolepoxid mit  $^{18}\text{O}$  zu finden sind. Analoges Verhalten wurde schon für die  $[(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{MeCN})]^{2+}$ -katalysierte Epoxidierung/Dihydroxylierung von Cycloocten gefunden und ausführlich untersucht<sup>43</sup>.



**Abbildung 6.13** Postulierter Reaktionsmechanismus für die Epoxidierung von cis-β-Methylstyrol (rot =  $^{18}\text{O}$ )

Ein wahrscheinlicher Mechanismus für diese Reaktion ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Dabei greift das M=O Fragment die C=C-Bindung asymmetrisch an, es kommt zur Ausbildung eines Kohlenstoffradikals, gebunden an das M=O Fragment. Auf dieser Stufe kann anaerob durch Drehung um die ehemalige C=C-Bindung nun ein cis- oder trans-konfiguriertes C-Radikal entstehen, welches anschließend im Ringschluss mit dem Sauerstoffatom das jeweilige cis- oder trans-konfigurierte Epoxid bildet (vgl. Abbildung 6.14).



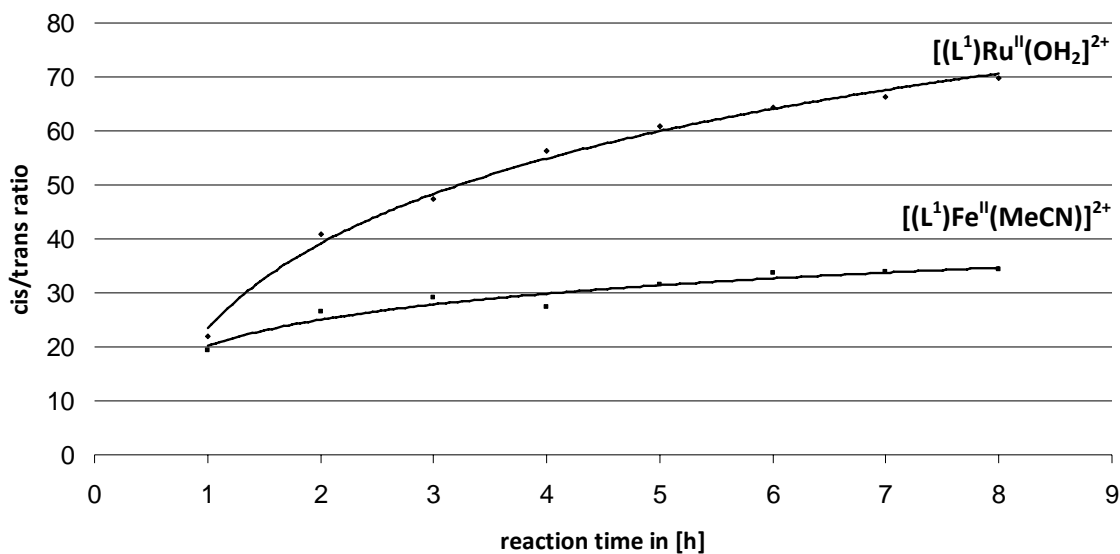


**Abbildung 6.14** Isomerisierung des C-Radikals führt zur Bildung von cis- und trans- $\beta$ -Methylstyrol

Die Inkorporation von  $^{18}\text{O}$  in die Produkte ist durch Einfangen von diradikalischem  $\text{O}_2$  durch das gebildete Kohlenstoffradikal unter Einbeziehung von Peroxyradikalen verursacht<sup>116</sup>. Für die entsprechende  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  Chemie wurde dieses Verhalten berichtet<sup>43</sup>, dementsprechend ist es nicht verwunderlich, dass auch hier eisen- und rutheniumkatalysiert in beiden Produkten cis- und trans-Epoxid  $^{18}\text{O}$  zu finden sind.

Die Produktverteilung cis/trans hängt von verschiedenen Faktoren ab und wurde mittels DFT-Rechnungen genau analysiert (Erläuterungen dazu im Kapitel 6.3.1).

Interessanterweise verändert sich die Produktverteilung cis/trans bei der Durchführung der Katalyse unter Sauerstoffatmosphäre. In beiden Fällen, sowohl eisen- als auch rutheniumkatalysiert ist eine erhöhte Bildung von cis-konfiguriertem Epoxid zu finden. Scheinbar konkuriert das Abfangen des Radikals durch Reaktion mit  $^{18}\text{O}_2$  mit der Isomerisierung, die Autoxidation ist hoch stereoselektiv oder das  $^{18}\text{O}$ -Addukt bedingt eine verminderte freie Drehbarkeit der ehemaligen C=C-Bindung. Im Allgemeinen scheint das trans-Epoxid thermodynamisch stabiler zu sein, der Einbau von  $^{18}\text{O}$  in die Produkte impliziert den radikalischen Charakter der Reaktion. Diese beiden Behauptungen werden durch die Verwendung von trans-Methylstyrol als Substrat gestützt. Entsprechend der Thermodynamik findet man ausschließlich trans-konfiguriertes Epoxid, bei der Durchführung unter  $^{18}\text{O}_2$  Atmosphäre deutlich erhöhte Inkorporation von  $^{18}\text{O}$  im Produkt.



**Abbildung 6.15** Zeitabhängigkeit des cis/trans Verhältnisses der Epoxidierungsprodukte ausgehend von cis- $\beta$ -Methylstyrol mit  $[(L^1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$  und  $[(L^1)Fe(MeCN)](OTf)_2$  als Katalysator

Interessant ist die gefundene Abhängigkeit der cis/trans Zusammensetzung der resultierenden Produkte mit der Reaktionszeit. So ist das cis/trans Verhältnis am Anfang der Reaktion für beide Systeme in etwa gleich, während bei Abbruch der Reaktion für den rutheniumkatalysierten Fall ca. 70 % und für die Eisenkatalyse ca. 33 % cis-konfiguriertes Produkt vorlagen. Es hat also den Anschein, als ob nach einer kurzen Induktionsphase die Bildung von cis-Epoxid deutlich schneller verläuft als die Bildung des trans-Epoxides.

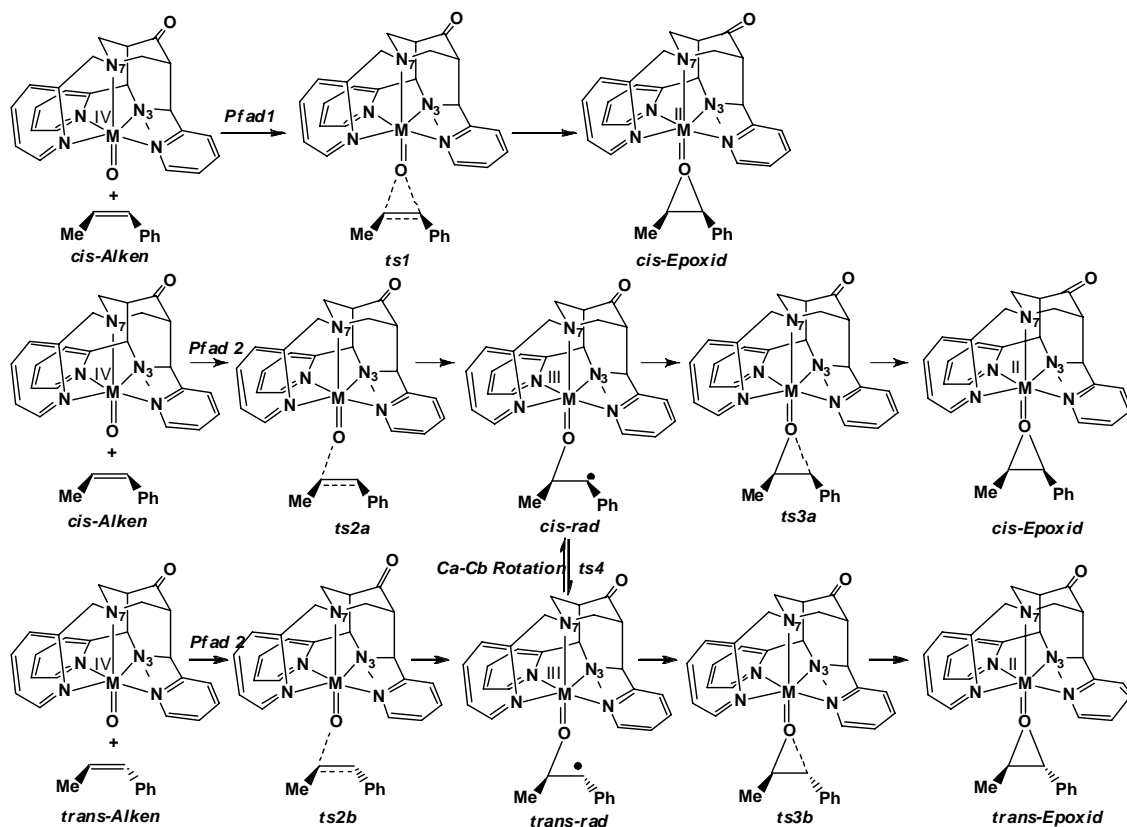
### 6.3.1 Analyse mittels quantenchemischer Rechnungen

Die genaue Betrachtung der unterschiedlichen cis/trans Selektivität des Eisen- und Rutheniumkatalysators erfolgte mittels DFT-Analyse des kompletten Mechanismus unter Verwendung des Hybridfunktionales B3LYP<sup>117</sup>. Sämtliche Geometrieoptimierungen wurden mit dem Basissatz LACVP (Doppel  $\zeta$ , Los Alamos effektives Kernpotential für die jeweiligen Metallzentren; 6-31G für alle verbleibenden Atome)<sup>118</sup> durchgeführt von Dr. Prabha Vadivelu, die jeweiligen Punkte auf der Energiehyperfläche wurden mittels Frequenzanalyse als Minima bzw. Sattelpunkte identifiziert. Auf allen auf dieser Art und Weise berechneten Strukturen wurden zusätzliche Energierechnungen mittels B3LYP/LACVP++\*\* durchgeführt, die Nullpunktsschwingungsenergien wurden aus den vorhergegangenen Frequenzrechnungen verwendet.

Beide Katalysatoren zeigen ausgehend von *cis*-Methylstyrol eine stark unterschiedliche Selektivität in Bezug auf die gebildeten Epoxide (stöchiometrische Reaktionsführung *cis/trans* Fe 50% : 50%; Ru 22.5% : 77.5 %).

Prinzipiell kann diese Tatsache folgende Ursachen haben:

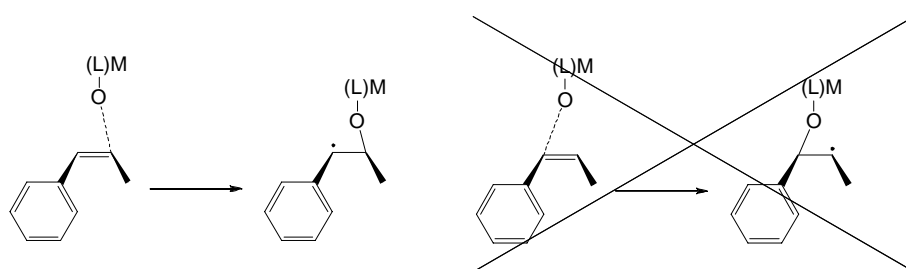
- unterschiedliche Lebenszeit / Stabilität der Radikalintermediate (*cis* oder *trans*)
- Höhe der Energiebarriere zwischen den beiden Radikalintermediaten *cis* / *trans*
- definierte Abhängigkeit vom Metallzentrum Ruthenium / Eisen
- unterschiedliche Geschwindigkeit der Produktbildung ausgehend vom Intermediat *cis* / *trans*



**Abbildung 6.16** Mögliche Reaktionsmechanismen für die Epoxidierung von *cis*- und *trans*- $\beta$ -Methylstyrol; Pfad 1 = konzertiert; Pfad 2 = schrittweise über Radikalintermediat

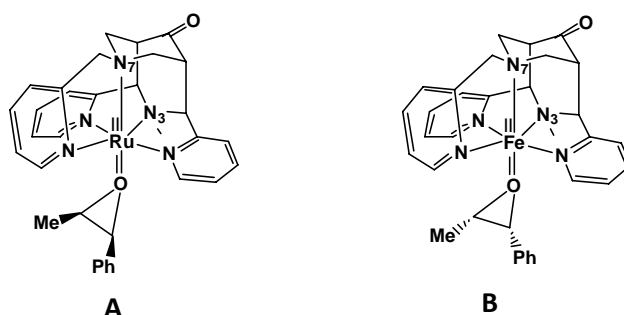
Die denkbaren Mechanismen für die Epoxidierung ausgehend von *trans*- und *cis*-Methylstyrol sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Pfad 1 beschreibt die konzertierte Übertragung des Sauerstoffatoms auf die C=C-Bindung, dabei würde entgegen den experimentellen Befunden nur *cis*-konfiguriertes Produkt gebildet. Daher kann dieser Pfad vernachlässigt werden. Der wahrscheinlichere schrittweise Pfad 2 beinhaltet den asymmetrischen Angriff der C=C-Bindung durch das M=O Fragment, es kommt zur Bildung eines Radikalintermediates. Ausgehend von dieser Zwischenstufe sind zwei Folgereaktionen

möglich, der Ringschluss zum Epoxid mit gleicher Konfiguration wie des Substrates oder die Isomerisierung cis > trans. Welche der beiden Reaktionspfade bevorzugt beschriftet wird, hat entscheidenden Einfluss auf die Selektivität der Reaktion und hängt von den oben beschriebenen Parametern ab. Dies soll nun kurz für die Ruthenium- und die Eisenkatalyse erläutert werden. In beiden Fällen, sowohl in der Ruthenium- als auch in der Eisenkatalyse, haben die Berechnungen gezeigt, dass der Angriff des M=O Fragmentes an der  $\alpha$ -Position des Substrates eine ca. 30 kJ/mol höher Reaktionsbarriere besitzt und das gebildete  $\beta$ -Radikal ca. 40 kJ/mol weniger stabil ist als die isomere Variante (Angriff an der  $\beta$ -Position und Ausbildung des  $\alpha$ -Radikals, vgl. Abbildung 6.17). Daher wird in weiteren Betrachtungen nur der Fall des Angriffes in  $\beta$ -Position diskutiert.

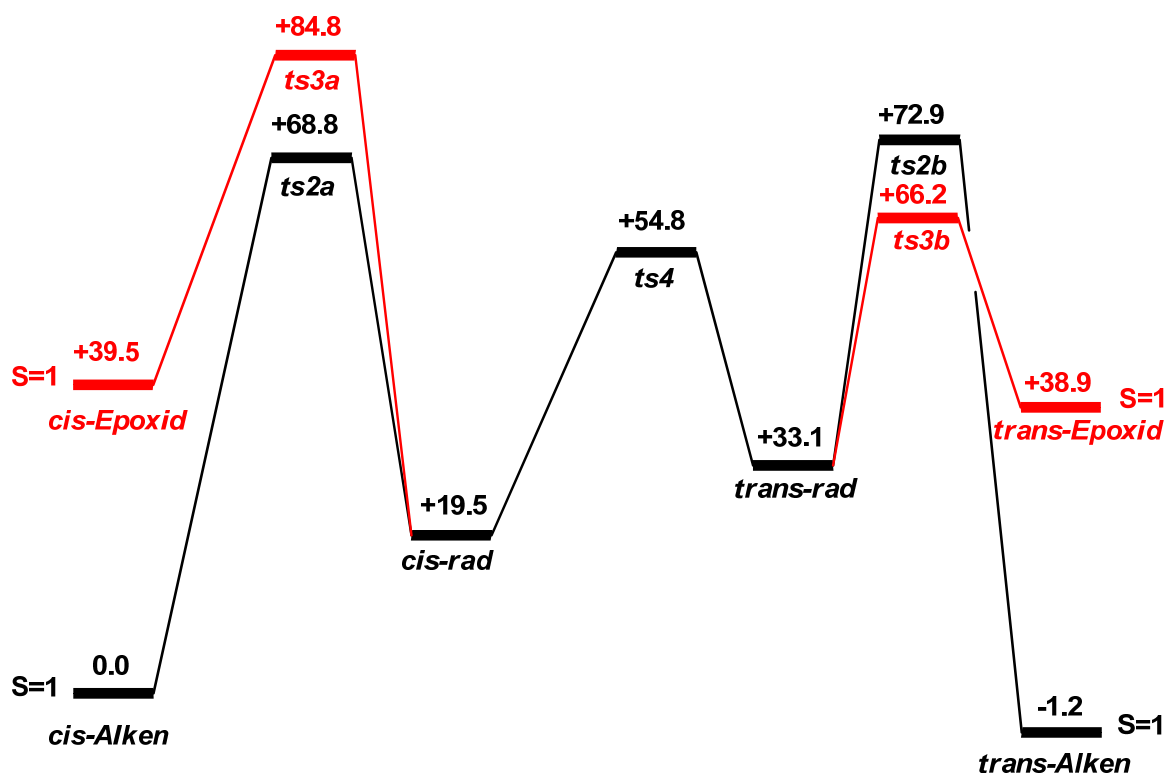


**Abbildung 6.17** Isomere C-Radikale für die Epoxidierung von cis- $\beta$ -Methylstyrol

Auch eine unterschiedliche Orientierung des Alkenes während des schrittweisen Epoxidierungsvorganges ist denkbar (vgl. Abbildung 6.18). In den geometrieoptimierten Strukturen ist die Lage der C=C-Bindung parallel zur Achse Npy1-M-Npy2, jedoch können die Substituenten im Falle des cis-konfigurierten Substrates in Richtung Npy3 (A) oder in Richtung N3 (B) zeigen. Beide möglichen Strukturen sind energetisch um etwa 10 kJ/mol unterschiedlich, für den Eisenkatalysator ist Struktur B günstiger und für den analogen Rutheniumkatalysator Struktur A. Daher wurden alle weiteren Berechnungen auf der Basis der jeweils energetisch günstigeren Orientierungen durchgeführt.



**Abbildung 6.18** Orientierung von cis- $\beta$ -Methylstyrol während der schrittweisen Epoxidierung für  $[(L^1)Ru^{II}(OH_2)]^{2+}$  (links) und  $[(L^1)Fe^{II}(MeCN)]$  (rechts)

- Ru<sup>IV</sup>=O katalysierte Epoxidierung

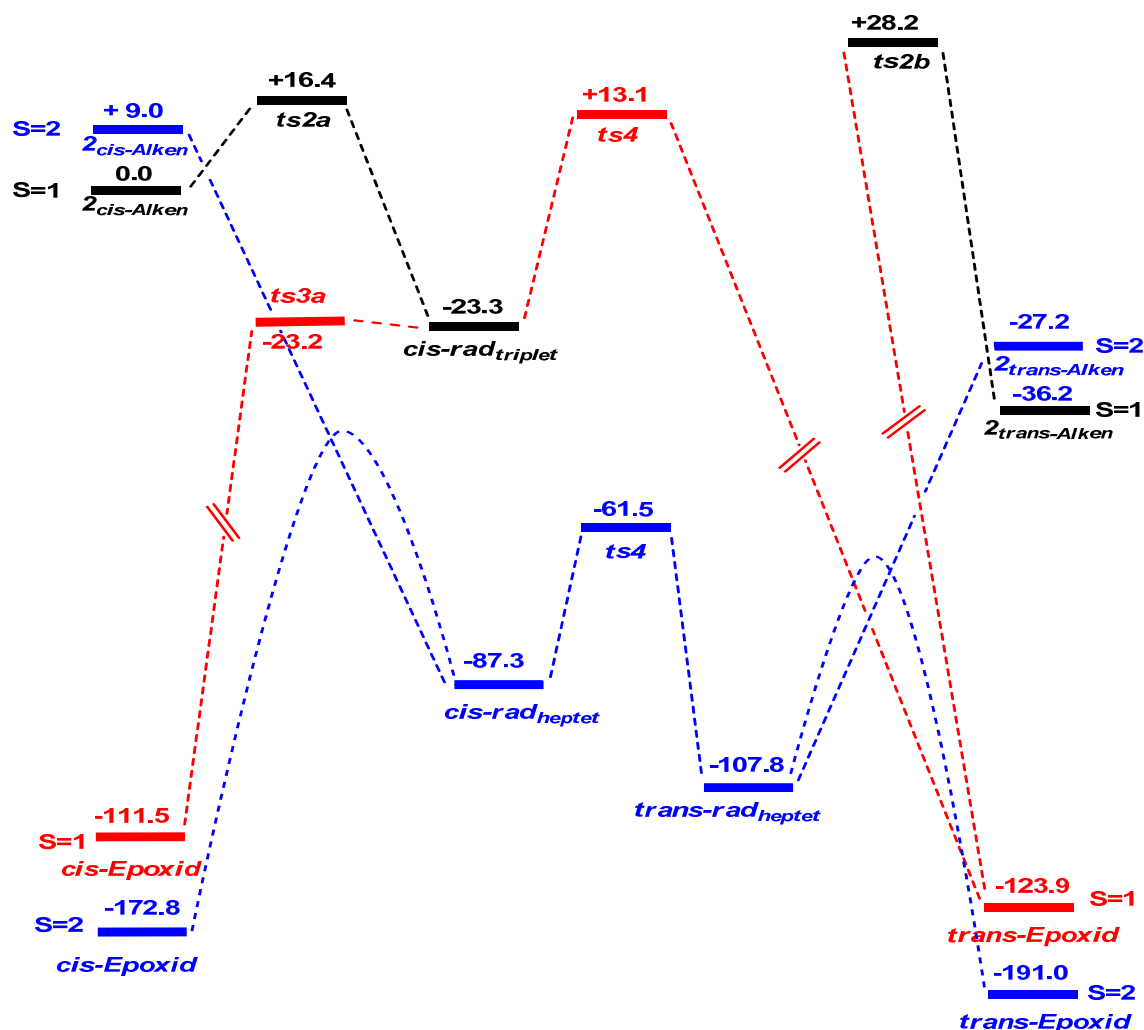
**Abbildung 6.19** Berechnetes Energieprofil der schrittweisen Epoxidierung von trans- und cis- $\beta$ -Methylstyrol durch  $[(L^1)Ru^{IV}=O]^{2+}$  (freie Energien in kJ/mol; schwarz = Isomerisierung cis <-> trans; rot = Ringschlussreaktionen zur Bildung der jeweiligen Epoxide)

In Abbildung 6.19 ist das Energieschema für die rutheniumkatalysierte Epoxidierung von sowohl cis- als auch trans-Methylstyrol dargestellt. Da der high-spin Zustand  $S=2$  ca. 120 kJ/mol instabiler ist als der entsprechende intermediate-spin Zustand  $S=1$ , wurde das Energieprofil nur für den letzteren berechnet. Ausgehend vom trans-Alken wird über den Übergangszustand ts2b das Intermediat trans-rad gebildet. Von diesem Punkt aus kann entweder über den Übergangszustand ts3b das trans-Epoxid, oder durch Isomerisierung in die thermodynamisch stabilere Zwischenverbindung cis-rad und anschließendem Ringschluss das cis-Produkt gebildet werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Bildung des trans-Epoxid ist der ÜZ ts2b, während der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Bildung des cis-Produktes der ÜZ ts3a ist, welcher ca. 15 kJ/mol höher liegt als ts2b. Daher erklärt sich die ausschließliche Bildung des thermodynamisch leicht stabileren trans-Epoxides in der Katalyse.

Ausgehend von cis-Alken wird über den ÜZ ts2a zuerst das Intermediat cis-rad gebildet, der Ringschluss zum cis-Epoxid erfolgt über den ÜZ ts3a. Auch die Umwandlung vom cis- in das trans-konfigurierte Intermediat ist möglich, gefolgt vom anschließenden Ringschluss zum trans-Produkt. Für die Bildung des trans-Epoxid ist der ÜZ ts2a als geschwindigkeitsbestimmend anzusehen, für die Bildung des cis-Produktes der ÜZ ts3a. Da der ÜZ ts3a ca. 16 kJ/mol höher liegt als ts2a, ist es nicht unwahrscheinlich,

dass ausgehend von cis-Substrat große Mengen trans-Produkt gebildet werden (stöchiometrische Reaktionsführung ausgehend von cis-Methylstyrol: cis-Epoxid 22.5 % / trans-Epoxid 77.5 %).

### - Fe<sup>IV</sup>=O katalysierte Epoxidierung



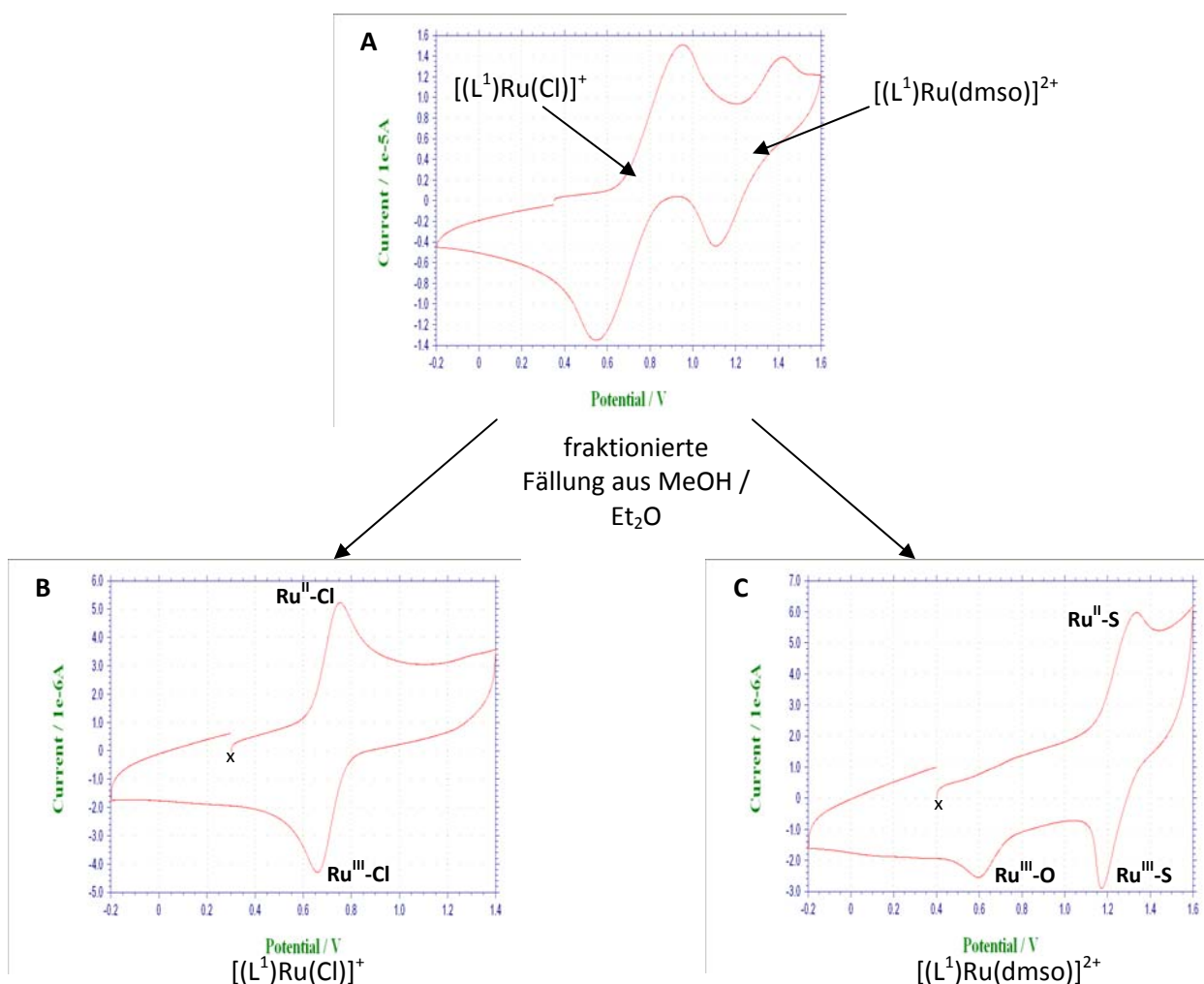
**Abbildung 6.20** Berechnetes Energieprofil der schrittweisen Epoxidierung von trans- und cis-β-Methylstyrol durch [(L<sup>1</sup>)Fe<sup>IV</sup>=O]<sup>2+</sup> (freie Energien in kJ/mol; für S = 1: schwarz = Bildung des Radikalintermediates, rot = Ringschluss; S = 2 blau dargestellt)

Da im Gegensatz zum Ruthenium hier beide Spinzustände, high-spin S=2 und intermediate-spin S=1, zugänglich sind (der berechnete Energieunterschied beträgt etwa 9 kJ/mol; S=1 ist der energieärmste und damit der Grundzustand), ist das Energieprofil für die Epoxidierung deutlich komplizierter. Erstaunlicher Weise findet man auf der S=1 Energiehyperfläche keine trans-konfigurierte Zwischenverbindung. Sowohl ausgehend vom trans-Alken, als auch vom Zwischenprodukt cis-rad existieren Übergangszustände, diese führen jedoch nicht zum Intermediat sondern kollabieren direkt in das trans-Epoxid. Auf der S=2 Energiehyperfläche ist ausgehend vom trans-Alken barrierefrei das Intermediat trans-rad<sub>heptet</sub> zugänglich, dieses bildet anschließend in einem spin-crossover enthaltenden

Schritt das Produkt trans-Epoxid. Im Allgemeinen scheinen hier alle Zustände, welche die transständige Konfiguration enthalten, thermodynamisch stabiler zu sein als die vergleichbaren cis-konfigurierten Zustände. Den gleichen barrierefreien Zugang findet man ausgehend vom cis-Alken auf der S=2 Energiehyperfläche zum Intermediat cis-rad<sub>heptet</sub>. Von da ist die Zyklisierung unter Einbeziehung eines Wechsels des Spinsystems möglich. Prinzipiell scheint die Reaktion auf der Energiehyperfläche S=2 abzulaufen, es werden jeweils barrierefrei die Radikalintermediate mit Konfiguration des eingesetzten Substrates und davon ausgehend dann die entsprechenden Epoxide gebildet. Die Energiebarriere vom Intermediat trans-rad<sub>heptet</sub> zum trans-Epoxid scheint niedriger als die Lage des Isomerisierungsübergangszustandes ts4, daher wird ausgehend von trans-Substrat nur trans-Epoxid gebildet (100% trans im Experiment). Das Intermediat cis-rad<sub>heptet</sub> hingegen kann aufgrund der im Vergleich zur entsprechenden Zyklisierungsbarriere wahrscheinlich niedrigeren Isomerisierungsbarriere ts4 in das trans-konfigurierte Zwischenprodukt trans-rad<sub>heptet</sub> isomerisieren. Daher ist es verständlich, dass es ausgehend vom cis-Alken zur Bildung eines Gemisches von cis- und trans-Epoxid kommt (im Experiment 50 % cis- und 50 % trans-Epoxid).

### 6.4 Die Aktivität von $[(L^1)Ru(OH_2)]^{2+}$ als Sulfoxidationskatalysator

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, resultiert aus der Umsetzung von  $[Ru(dms)_4]Cl_2$  mit  $L^1$  ein Gemisch der Koordinationsverbindungen  $[(L^1)Ru(Cl)]^+$  und  $[(L^1)Ru(S-dms)]^{2+}$ . Dieses Gemisch konnte durch mehrmalige fraktionierte Fällung aus Methanol durch Eintropfen von Ether sauber in die einzelnen Komplexe getrennt werden. Die Verbindung  $[(L^1)Ru(S-dms)]^{2+}$  scheint aufgrund ihrer zweifach positiven Ladung schwerer löslich zu sein als das einfach geladene Komplexion  $[(L^1)Ru(Cl)]^+$ . Die Analyse des Gemisches sowie die Kontrolle der Trennung in die separierten Spezies erfolgte mittels Cyclovoltammetrie.

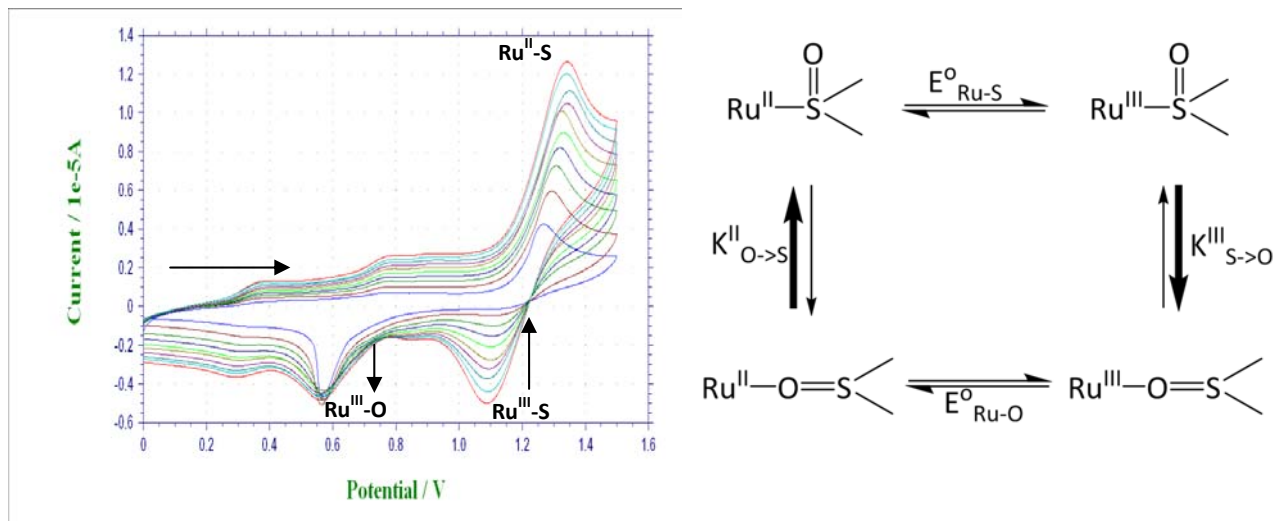


**Abbildung 6.20** Separation der Spezies  $[(L^1)Ru(Cl)]^+$  und  $[(L^1)Ru(dms)]^{2+}$ , Analyse mittels CV in  $CH_2Cl_2$  bei 100 mV/s (x entspricht dem Startpunkt der Messung)

Eine Besonderheit ist im CV der reinen Verbindung  $[(L^1)Ru(dms)](ClO_4)_2$  zu finden: Im kathodischen Bereich existieren zwei Signale (vgl. Abbildung 6.20). Dies ist auf eine Ligandisomerisierung des Dimethylsulfoxids zurückzuführen<sup>105</sup>. Am Startpunkt der Messung (x) liegt Ruthenium in der Oxidationsstufe II vor, der Ligand dms ist mit dem Schwefelatom an das Ruthenium ( $Ru^{II}-S$ ) gebunden. Nach der Oxidation der Spezies  $Ru^{II}-S$  in die Oxidationsstufe III kommt es zur Isomerisierung von der



schwefel- zur sauerstoffgebundenen Form  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}$ . Es liegen dann beide Spezies  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-S}$  und  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}$  nebeneinander vor, daher zwei Reduktionssignale im Cyclovoltammogramm.

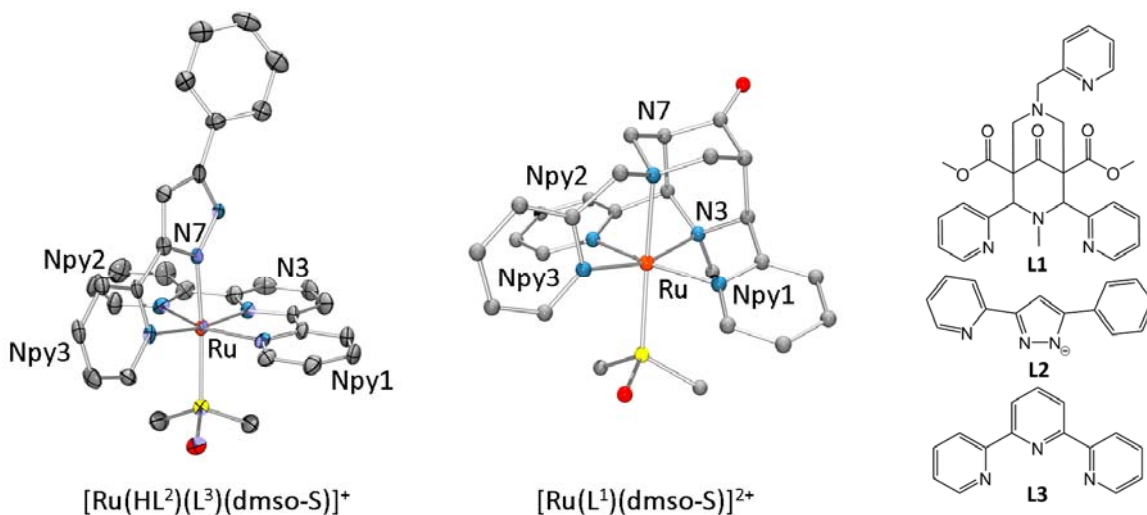


**Abbildung 6.21** Cyclovoltammogramm von  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{dms})]^{2+}$  bei 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100 mV/s (links); Darstellung der elektronentransferinduzierten Isomerisierung (rechts)

Diese Isomerisierung lässt sich in Abhängigkeit von der Scan- bzw. Vorschubgeschwindigkeit und damit zeitabhängig untersuchen. Bei Beginn der Messung im anodischen Bereich nimmt die Intensität des Signales für die Spezies  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-S}$  mit sinkender Scangeschwindigkeit ab, während das Signal für die Spezies  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}$  deutlich zunimmt. Bei 10 mV/s (blau) ist keine  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-S}$  Spezies mehr detektierbar, die Signalintensität für das Isomer  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}$  erreicht seinen Maximalwert. Aus diesen zeitabhängigen Messungen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- die Isomerisierung von  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-S}$  zu  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}$  läuft in der Zeitskala des CV-Experimentes ab;
- die Gleichgewichtskonstante  $K^{\text{III}}_{\text{S}\rightarrow\text{O}}$  muss einen Wert deutlich größer 1 besitzen, da bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s (und damit nach ca. 60 s Zeit zur Equilibrierung des GGW) keine Spezies  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-S}$  mehr detektiert werden konnte;
- die Gleichgewichtskonstante  $K^{\text{II}}_{\text{O}\rightarrow\text{S}}$  muss ebenfalls deutlich größer 1 sein, da im anodischen Bereich keine Spezies  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-O}$  detektiert werden kann, d.h. die Verbindung liegt grundsätzlich in der Oxidationstufe II als  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-S}$  vor.

Zur Analyse des Einflusses des rigiden Bispidingerüsts auf diesen Vorgang wurde die Verbindung  $[(L^1)Ru(dmsO)](ClO_4)_2$  mit einem weiteren Polypyridylkomplex  $[Ru(HL^2)(L^3)(dmsO)]^{2+}$  verglichen. In Abbildung 6.22 ist die Kristallstruktur von der Verbindung  $[(HL^2)(L^3)Ru(dmsO)]^{2+}$  mit der Struktur von  $[(L^1)Ru(dmsO)]^{2+}$  dargestellt.



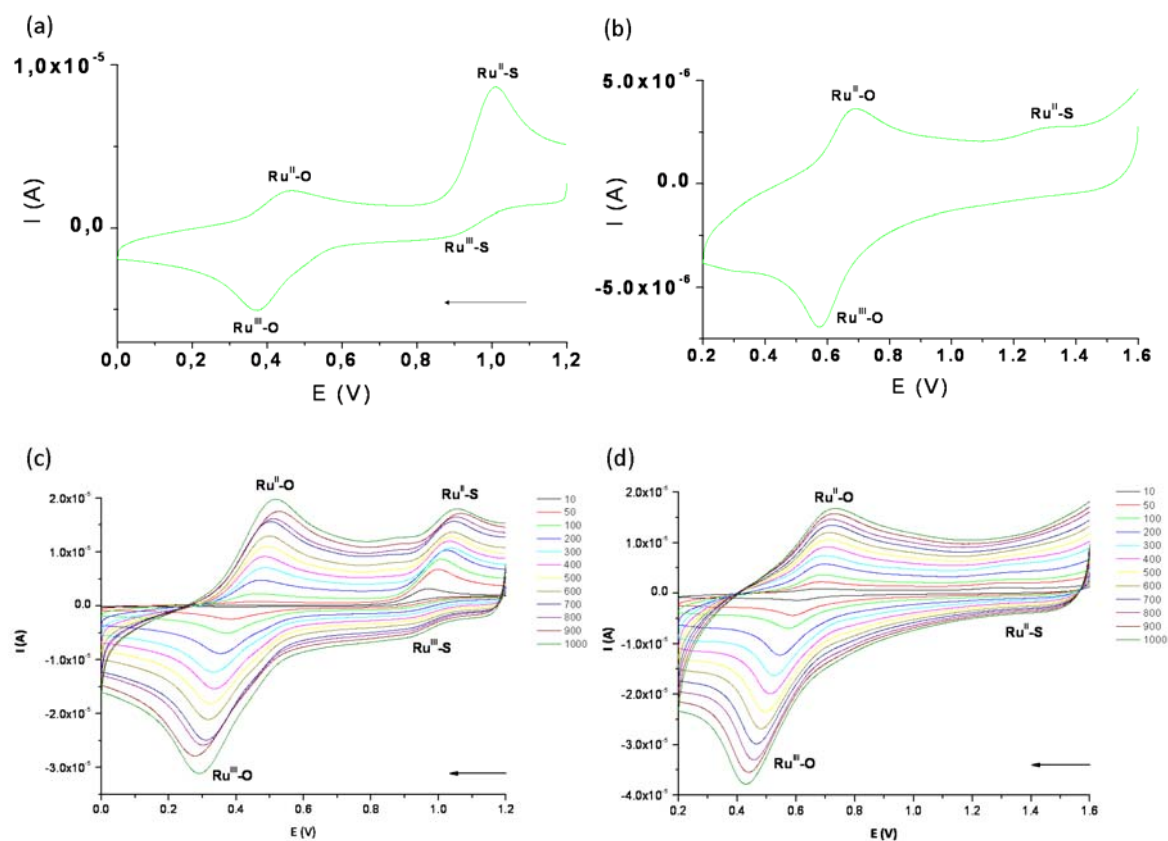
**Abbildung 6.22** Strukturen der Verbindungen  $[(HL^2)(L^3)Ru(S-dmsO)]^{2+}$  (Einkristallstruktur; Ellipsoide mit 25 % Wahrscheinlichkeit) and  $[(L^1)Ru(S-dmsO)]^{2+}$  (berechnet<sup>k</sup>); Strukturformeln der Liganden (rechts)

Bei der Verbindung  $[(HL^2)(L^3)Ru(dmsO)]^{2+}$  handelt es sich um einen verzerrt oktaedrischen, von zwei unterschiedlichen Liganden koordinierten Ru<sup>II</sup>-Komplex, wobei L<sup>3</sup> einen trpy-Liganden darstellt, welcher meridional koordiniert. Bei HL<sup>2</sup> handelt es sich um einen protonierten Hppp-Liganden, dargestellt durch ein 3-Pyridyl-5-phenyl-pyrazol, welches als zweizähniger Chelat wirkt. Die freie Koordinationsstelle ist durch Lösungsmittel, hier durch Wasser besetzt. Anhand der in Tabelle 6.5 dargestellten Daten ist erkennbar, dass beide Strukturen sich in Bindungslängen und -winkel sehr stark ähneln.

<sup>k</sup> B3LYP/LACP\*\*

**Tabelle 6.5** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) der Verbindungen  $[\text{Ru}(\text{LH}^2)(\text{L}^3)(\text{dmso})]^{2+}$  und  $[\text{Ru}(\text{L}^1)(\text{dmso})]^{2+}$

	$[\text{Ru}(\text{HL}^2)(\text{L}^3)(\text{dmso})]^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{L}^1)(\text{dmso})]^{2+}$
M-N3	1.967(4)	2.104
M-N7	2.070(4)	2.190
M-Npy1	2.086(5)	2.040
M-Npy2	2.077(5)	2.049
M-Npy3	2.128(5)	2.086
M-X (X = Cl, OH <sub>2</sub> )	2.265(2)	2.267
Npy1-M-Npy2	159.5(2)	163.8
N3-M-Npy3	170.7(2)	164.1
N7-M-X	173.7(1)	170.2
N3•••N7	2.953(6)	2.92



**Abbildung 6.22** Cyclovoltammogramme von (a)  $[(L^2)(L^3)Ru(dmsO)]^+$  bei 100 mV/s (c) verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten; Start anodisch bei 1.2 V nach konstantem Potential 1.2 V für 180 s zur Equilibrierung (b)  $[(L^1)Ru(dmsO)]^{2+}$  bei 100 mV/s (d) verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten; Start anodisch bei 1.6 V nach konstantem Potential 1.6 V für 180 s zur Equilibrierung

Für die ausführliche Analyse der Gleichgewichtskonstanten  $K^{III}_{S \rightarrow O}$  und  $K^{II}_{O \rightarrow S}$  und der kinetischen Parameter  $k^{II}_{O \rightarrow S}$  und  $k^{III}_{S \rightarrow O}$  wurden sowohl für die Verbindung  $[(L^1)Ru(dmsO)]^{2+}$  als auch für  $[(L^2)(L^3)Ru(dmsO)]^+$  vorschubabhängige Cyclovoltammogramme aufgenommen. Um die Isomerisierung im anodischen Bereich (und damit in der Oxidationsstufe II) genauer betrachten zu können, wurde der Startpunkt der jeweiligen Messungen im kathodischen Bereich gewählt (bei 1.2 V bzw. 1.6 V). Zur vollständigen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen  $Ru^{II}-O$  und  $Ru^{II}-S$  wurde das jeweilige Startpotential konstant für 180 s angewendet und anschließend der Scanvorgang eingeleitet. Man bekommt daher eine genaue Aussage über die Lage des Gleichgewichtes in der Oxidationsstufe III und kann die Isomerisierung in der Oxidationsstufe II genau beobachten (die CV-Analyse vgl. Abbildung 6.21 betrachtet zusätzlich genau die umgekehrten Fälle). Aus den vorschubabhängigen CV-Messungen für die jeweiligen Komplexe sind die genauen Parameter  $K^{II}_{O \rightarrow S} / K^{III}_{S \rightarrow O} / k^{II}_{O \rightarrow S} / k^{III}_{S \rightarrow O}$  durch Simulation zugänglich. Für die Verbindung  $[(L^2)(L^3)Ru(dmsO)]^+$  zeigt sich, dass nach Equilibrierung des

<sup>1</sup> Da der Ligand  $L^2$  im eigentlichen Katalysator  $[(L^2)(L^3)Ru^{II}(OH_2)]^+$  deprotoniert vorliegt, wurde die CV-Analyse unter dem Zusatz von Base tBuOK durchgeführt. Damit liegt auch der deprotonierte Komplex als  $[(L^2)(L^3)Ru^{II}(dmsO)]^+$  vor.

Gleichgewichtes in der Oxidationsstufe III beide Spezies  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-S}$  und  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O}$  vorhanden sind ( $K^{\text{III}}_{\text{s}\rightarrow\text{o}} = 7.81$ ). Für den anodischen Bereich erkennt man, dass beide Spezies  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-S}$  und  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-O}$  vorhanden sind, in Hinblick auf die beobachtbare Isomerisierung jedoch hat sich schon ein Großteil der Spezies  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-O}$  in die thermodynamisch stabilere Spezies  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-S}$  umgewandelt ( $k^{\text{II}}_{\text{o}\rightarrow\text{s}} = 2.5 \times 10^{-1}$ ). Bei der Analyse der Verbindung  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{dmsO})]^{2+}$  hingegen findet man keine Spezies  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-S}$  nach 180 s ( $K^{\text{III}}_{\text{s}\rightarrow\text{o}} = 6.0 \times 10^2$ ), jedoch hat sich in Hinblick auf die Isomerisierung aber erstaunlich wenig  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-S}$  gebildet (die Spezies  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-S}$  ist thermodynamisch stark stabilisiert, ohne vorherige Oxidation zu  $\text{Ru}^{\text{III}}$  ist  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-O}$  nicht zu detektieren). Die Isomerisierung von  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-O}$  zu  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-S}$  scheint im Falle des Bispidinliganden stark kinetisch gehemmt zu sein ( $k^{\text{II}}_{\text{o}\rightarrow\text{s}} 2.5 \times 10^{-1}$ ). Alle ermittelten Parameter sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

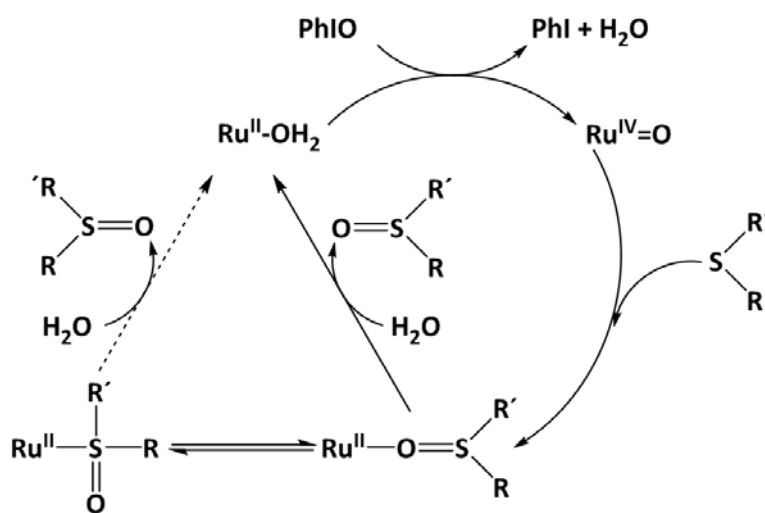
**Tabelle 6.6** Thermodynamische und kinetische Parameter für die Bindungsisomerie von  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{dmsO})]^{2+}$  und  $[(\text{L}^2)(\text{L}^3)\text{Ru}(\text{dmsO})]^+$ , ermittelt durch Simulation vorschubabhängiger CV-Experimente

	$[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{dmsO})]^{2+}$	$[(\text{L}^2)(\text{L}^3)\text{Ru}(\text{dmsO})]^+$
$E_{1/2, \text{S}}$ (V)	1.24	0.98
$E_{1/2, \text{O}}$ (V)	0.68	0.41
$K^{\text{II}}_{\text{o}\rightarrow\text{s}}$	$7.4 \times 10^7$	$5.5 \times 10^8$
$K^{\text{III}}_{\text{s}\rightarrow\text{o}}$	$6.0 \times 10^2$	7.81
$k^{\text{II}}_{\text{o}\rightarrow\text{s}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$3.6 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-1}$
$k^{\text{II}}_{\text{s}\rightarrow\text{o}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$5.0 \times 10^{-10}$	$4.6 \times 10^{-10}$
$k^{\text{III}}_{\text{o}\rightarrow\text{s}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$1.1 \times 10^{-2}$	$7.7 \times 10^{-2}$
$k^{\text{III}}_{\text{s}\rightarrow\text{o}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	6.5	$6.0 \times 10^{-1}$

Aus diesen Werten geht hervor, dass:

- für beide Systeme die Spezies Ru<sup>II</sup>-S stark thermodynamisch stabilisiert ist
- in Verbindung [Ru(L<sup>2</sup>)(L<sup>3</sup>)(dmsO)]<sup>+</sup> die Spezies Ru<sup>III</sup>-O weniger stark stabilisiert als [Ru(L<sup>1</sup>)(dmsO)]<sup>2+</sup>
- die Isomerisierungsgeschwindigkeit  $k_{O \rightarrow S}^{II}$  für das System [Ru(L<sup>1</sup>)(dmsO)]<sup>2+</sup> kleiner ist als für [Ru(L<sup>2</sup>)(L<sup>3</sup>)(dmsO)]<sup>+</sup>

Die hohe thermodynamische Stabilität der Spezies Ru<sup>II</sup>-S ist auf elektronische Ursachen zurückzuführen, die zusätzliche Elektronendichte des Ru<sup>II</sup> im Vergleich zu Ru<sup>III</sup> führt zu einer Stabilisierung der Ru-S Bindung durch die  $\pi$ -Rückbindung besetzter Orbitale des Rutheniums in leere Orbitale des Sulfoxids<sup>106</sup>. Die geringe Isomerisierungsgeschwindigkeit  $k_{O \rightarrow S}^{II}$  für das System [(L<sup>1</sup>)Ru(dmsO)]<sup>2+</sup> ist auf sterische Umstände begründet. Prinzipiell ist die O-Koordination des DMSO Moleküls sterisch günstiger (trigonal planares S-Atom) als die S-Koordination (S-Atom durch zusätzliche Koordination an Ru pyramidalisiert). Beim System [(L<sup>1</sup>)Ru(dmsO)]<sup>2+</sup> scheint die Gruppe N-CH<sub>3</sub> diese Isomerisierung zu behindern und ist damit für die langsame Kinetik verantwortlich. Zusammenfassend lässt sich feststellen: Nach einem Elektronentransferschritt liegt das System [(L<sup>1</sup>)Ru(dmsO)]<sup>2+</sup> im Gegensatz zu [(L<sup>2</sup>)(L<sup>3</sup>)Ru(dmsO)]<sup>+</sup> deutlich bevorzugter in der Form Ru-O vor, bedingt durch die Thermodynamik in der Oxidationsstufe III und verursacht durch langsame Isomerisierungskinetik in der Oxidationsstufe II.

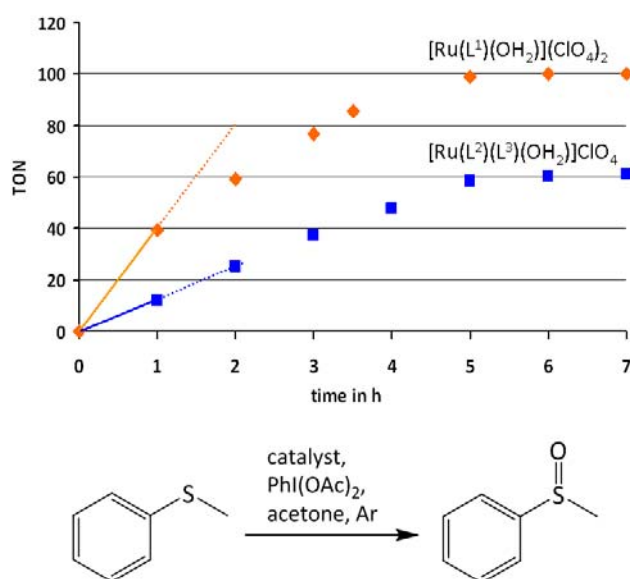


**Abbildung 6.24** Katalysezyklus für die Ru<sup>II</sup> – katalysierte Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden

Interessant erscheint der oben beschriebene Zusammenhang in Hinblick auf die rutheniumkatalysierte Sulfoxidationsreaktion. Dabei wird ausgehend von einer  $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$  Spezies ein Sauerstoffatom auf ein Sulfid übertragen. Der resultierende Produkt-Katalysatorkomplex würde der beschriebenen Isomerisierung von  $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{O}$  zu  $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{S}$  unterliegen und damit die Verdrängung des gebildeten Produktes durch Wasser/Lösungsmittel beeinflussen (die Verdrängung S-gebundener Liganden wie dmsu durch Wasser erfolgt ausgesprochen langsam<sup>119</sup>, die Austauschgeschwindigkeit für z.B.  $[(\text{bpy})(\text{trpy})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S-dmsu})]^{2+}$  liegt bei  $k_{\text{aq}} = (1.46 \pm 0.04) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , für Thioether wurde kein Austausch mit Wasser beobachtet).

Anschließend kann die so gebildete Ru-aqua/solvent Spezies durch ein geeignetes Oxidationsmittel wieder zu  $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$  oxidiert werden. Unter der Annahme, dass die Verdrängung des S-gebundenen Produktes aufgrund der höheren Stabilität langsamer verläuft als für das isomere O-gebundene Produkt, sollte das auf dem Bispidinliganden basierende System einen hoch effizienten Sulfoxidationskatalysator darstellen.

Daher erfolgten zeitabhängige Katalyseexperimente mit beiden Katalysatoren  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{OH})_2]^{2+}$  und  $[(\text{L}^2)(\text{L}^3)\text{Ru}(\text{OH})_2]^+$  sowie Thioanisol als Substrat. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur unter Argon in Aceton durchgeführt, Iodosobenzoldiacetat diente als Oxidationsmittel. Als Produkt wurde nur Methylphenylsulfoxid gefunden, die Bildung von Sulfonen konnte nicht beobachtet werden.



**Abbildung 6.25** Zeitabhängigkeit der Produktbildung bei der Oxidation von Thioanisol mit  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$  und  $[(\text{L}^2)(\text{L}^3)\text{Ru}(\text{OH})_2]\text{ClO}_4$  als Katalysatoren und  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  als Oxidationsmittel (anaerob, Katalysator : Oxidationsmittel : Substrat = 1 : 100 : 1000; max TON 100); Anfangsgeschwindigkeit für  $[(\text{L}^1)\text{Ru}(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$  TOF = 39.5 und  $[(\text{L}^2)(\text{L}^3)\text{Ru}(\text{OH})_2]\text{ClO}_4$  TOF = 12.1

Die Zeitabhängigkeit der Produktbildung ist für beide Katalysatorsysteme in Abbildung 6.25 dargestellt. Man erkennt eine deutlich höhere Anfangsgeschwindigkeit von TOF = 39.5 für das System  $[(L^1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$  im Gegensatz zu TOF = 12.1 für das System  $[(L^2)(L^3)Ru(OH_2)]ClO_4$ . Weiterhin scheint die Katalyse für das System  $[(L^2)(L^3)Ru(OH_2)]ClO_4$  ab ca. 60 TON zu stagnieren, während für  $[(L^1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$  100 TON und damit 100 % Ausbeute erreicht werden können. Prinzipiell lässt sich die Abnahme der Katalysegeschwindigkeit nach 1 h durch die bekannte „self interaction“ beschreiben<sup>120</sup>. Dabei geht man davon aus, dass eine oxidativ aktive Spezies  $M^{IV}=O$  nicht nur das Substrat, sondern auch andere Katalysatormoleküle angeht und damit oxidativ abbaut. Die Veränderung des jeweiligen Liganden bzw. die komplette Zerstörung des angegriffenen Moleküls führt zu einer Senkung der Katalysatorkonzentration und damit der scheinbar gemessenen Geschwindigkeit. Das unterschiedliche Isomerisierungsverhalten der Spezies Ru<sup>II</sup>-S und Ru<sup>II</sup>-O der beiden Systeme kann zur Erklärung der unterschiedlichen Katalyseaktivität herangezogen werden. Die entscheidende Spezies dabei ist der Produkt-Katalysatorkomplex. Mittels CV-Analyse wurde festgestellt, dass die Isomerisierung der Spezies Ru<sup>II</sup>-O in die thermodynamische stabilere (und damit die inaktivierende) Spezies Ru<sup>II</sup>-S für das System  $[(L^2)(L^3)Ru(OH_2)]ClO_4$  ungleich schneller abläuft. Damit ist die Deaktivierung und daher das Ende der Reaktion bei ca. 60 % Ausbeute zu erklären.

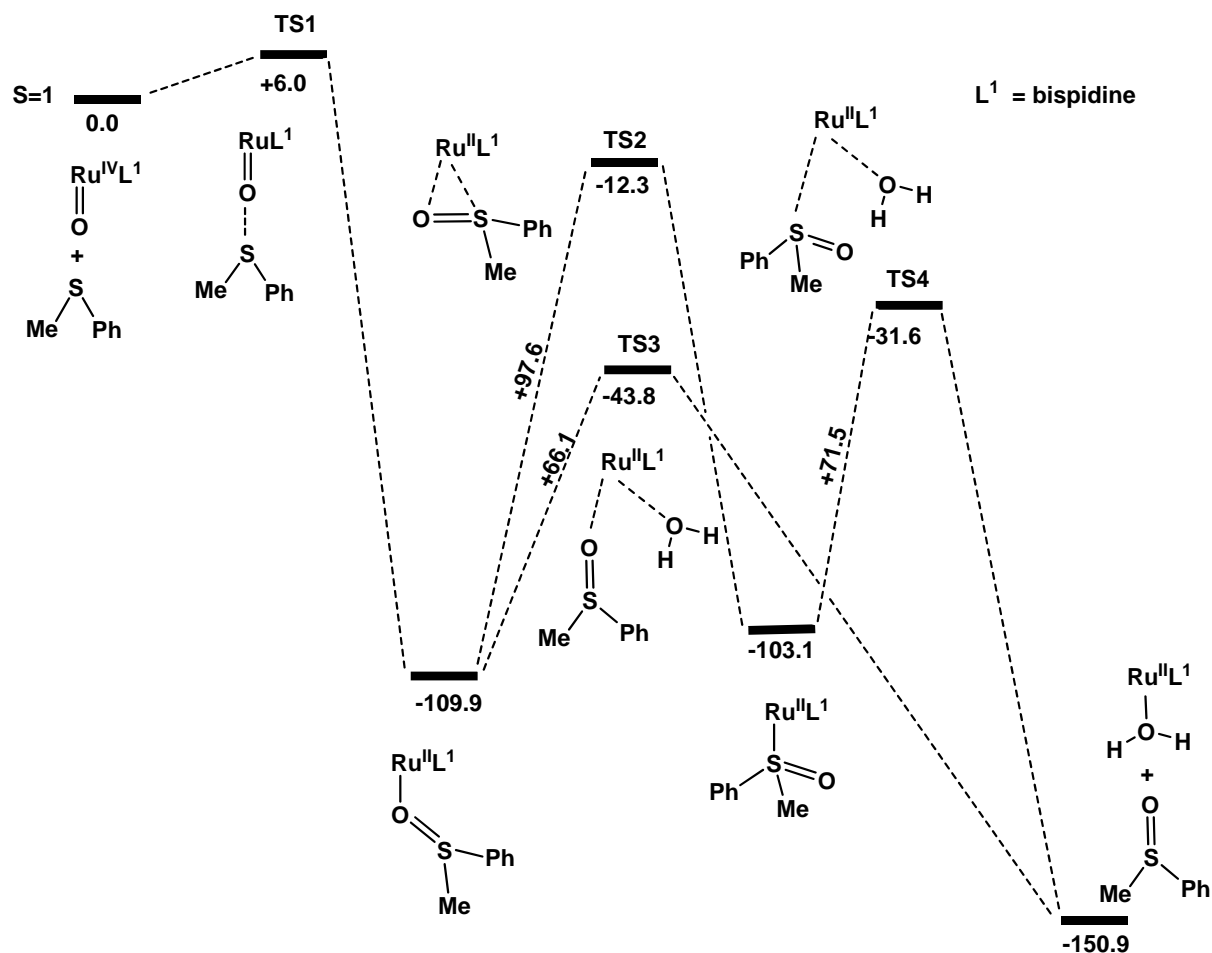
### 6.4.1 DFT-Analyse der Sulfoxidationsreaktionen

Aufgrund der stark unterschiedlichen Eigenschaften (Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion, Inhibierung und damit Verminderung der Gesamtausbeute) der beiden Katalysatoren  $[(L^1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$  und  $[(L^2)(L^3)Ru(OH_2)]ClO_4$ , bot sich die genaue Analyse des Reaktionsmechanismus mit computer-chemischen Methoden an. Die Rechnungen basieren auf der DFT-Methode SVWN unter Verwendung des Basissatzes LACVP\*\* (doppel  $\zeta$ , mit Los Alamos effektivem Kernpotential für Ruthenium und 6-31G\*\* für alle anderen Atome) und wurden von Dr. Prabha Vadivelu durchgeführt. Die Methode B3LYP lieferte unzuverlässige Ergebnisse und konnte daher nicht verwendet werden. Es zeigte sich, dass die relativen Stabilitäten der O- und S-gebundenen Spezies stark vom verwendeten Basissatz, Methode sowie Solvatisierungsmodellen abhängen, die Methode SVWN sich aber gut zur Beschreibung der experimentellen Resultate eignete. Trotzdem können die nachfolgenden Ergebnisse nur zu einer qualitativen Beschreibung der untersuchten Reaktionen herangezogen werden. Alle angegebenen Energien sind mit SVWN/LACVP\*\* inklusive dem Lösungsmittel einfluss von Aceton (wurde in den jeweiligen Katalysen verwendet) berechnet. Der Mechanismus selbst beinhaltet zuerst die Bildung des Katalysator-Produkt-Komplexes durch Anlagerung des ruthenium-gebundenen Sauerstoffatoms an das Schwefelatom des Sulfides. Von diesem Punkt aus können zwei mögliche Reaktionswege beschritten werden. Entweder die Isomerisierung zur stabileren Ru<sup>II</sup>-S Spezies (und anschließend die Verdrängung des



Produktes durch Solventmoleküle) oder sofort ausgehend von der O-gebundenen Spezies der Austausch mit Solvensmolekülen innerhalb eines assoziativen Mechanismus.

**-Sulfoxidation mit dem System  $[(L^1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$**



**Abbildung 6.26** Berechnetes Energieprofil (SVWN/lacvp\*\*); freie Energie in kJ/mol) für die Sulfoxidation mit  $[(L^1)Ru^{IV}(O)]^{2+}$  unter Einbeziehung des Lösungsmittelleffektes für Aceton.

Der Angriff der  $Ru^{IV}=O$  Spezies am Schwefelatom erfolgt über eine überraschend kleine Barriere, es bildet sich der Katalysator-Produkt-Komplex  $Ru^{II}-O=S(Me)(Ph)$ . Da dieser Übergangszustand nur eine Barriere von 6 kJ/mol beinhaltet, muss der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Isomerisierung oder dem Austausch durch Solventmoleküle zu finden sein. Der Austausch findet über einen siebenfach koordinierten Übergangszustand mit ähnlichen  $Ru^{II}-O=S(Me)(Ph)$  bzw.  $Ru^{II}-OH_2$  Abständen statt. Die Barriere für den Austausch mit Wasser, ausgehend von der Spezies  $Ru^{II}-O=S(Me)(Ph)$ , ist ca. 30 kJ/mol niedriger als die entsprechende Isomerisierungsbarriere zur Spezies  $Ru^{II}-S(O)(Me)(Ph)$ . Daher ist die Inhibierung des Katalysators durch die Bildung einer  $Ru^{II}-S$  Spezies nicht bevorzugt wodurch sich die vollständige Umsetzung des Substrates zum Produkt erklären lässt.



Reaktionszeit in der Katalyse ein stetig zunehmender Anteil an inaktivem S-gebundenem Katalysator-Produktkomplex gebildet wird und die Reaktion schließlich zum Erliegen kommt.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Veränderung der Selektivität und Reaktivität einer katalytischen Reaktion kann bei molekularen Katalysatoren durch Modifikationen am Ligandgerüst oder am Metallzentrum erfolgen. Die gut untersuchten Bispidine stellen aufgrund der mannigfaltigen Übergangsmetallchemie und einiger mechanistisch im Detail untersuchter katalytischer Prozesse eine solide Forschungsbasis dar.

Als Ausgangspunkt eines Konzeptes wurde in Kapitel 3 nach Korrelationen in Kristallstrukturen bekannter Übergangsmetallbispidin-Komplexen mit einem pentadentaten Liganden ( $L^1$ ) gesucht und in Form der torsionalen Flexibilität eines Pyridylmethylsubstituenten gefunden. Da die Bispidine sich durch eine ausgesprochen hohe Rigidität ihres Grundgerüsts auszeichnen, stellte genau diese torsionale Flexibilität eines der letzten beeinflussbaren Freiheitsgrade dar.

Der Einfluss zusätzlich eingefügter Substituenten auf die Flexibilität dieser Torsion wurde ausführlich mit Kraftfeldmethoden modelliert. Es konnte gezeigt werden, dass die Torsion stabilisierbar ist und sich damit eine definierte Asymmetrie in den resultierenden Komplexgeometrien erzeugen lässt. Die Symmetrieeigenschaften wurden zusätzlich mit etablierten Symmetriedeskriptoren untersucht, um Vorhersagen über die zu erwartenden Enantioselektivitäten in entsprechenden katalytischen Reaktionen treffen zu können.

Die aus diesen Überlegungen resultierten Zielmoleküle  $L^4$  und  $L^5$  konnten optisch rein dargestellt werden. Dabei wurden verschiedene Konzepte für Racematspaltungen und asymmetrische Synthese angewendet und auf die Zugänglichkeit weiterer modifizierter, optisch reiner Bispidine ausgedehnt.

Aufgrund der herausragenden katalytischen Eigenschaften der  $Fe^{II}$ -Bispidinkomplexe wurden die Untersuchungen auf die Koordinationschemie von  $Fe^{II}$  konzentriert: die optisch reinen Verbindungen (R)- sowie (S)- $[(L^4)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$  und (S)- $[(L^5)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$  konnten dargestellt und eingehend charakterisiert werden. Dabei zeigte sich ein direkter Einfluss der zusätzlich eingebrachten Versteifung des Ligandensystems in Form einer Erhöhung der Reduktionspotentiale  $Fe^{III}/Fe^{II}$ , als Resultat wurde eine Erhöhung der Epoxidierungsaktivität in der Reihe  $[(L^1)Fe^{II}(MeCN)]^{2+} < [(L^4)Fe^{II}(MeCN)]^{2+} < [(L^5)Fe^{II}(MeCN)]^{2+}$  gefunden. Wenn auch die Enantioselektivitäten der dargestellten chiralen  $Fe^{II}$ -Katalysatoren in Bezug auf die Epoxidierung von trans-Stilben sehr moderat sind, bewegen sich diese aber durchaus im Rahmen der publizierten Werte. Der mittels der Symmetriedeskriptoren vorhergesagte Trend bezüglich der Enantioselektivität innerhalb der modellierten und dargestellten Katalysatoren konnte bestätigt werden. Hinsichtlich weiterer Untersuchungen ist die Optimierung bezüglich des Einflusses vom verwendeten Lösungsmittel, Substrat, Oxidationsmittel sowie der Temperatur auf die Enantioselektivität nötig.

Der entscheidende Unterschied des in Kapitel 4 untersuchten Ligandsystemes zu den regulären Bispidinen wie z.B.  $L^1$  ist das chirale tricyclische Grundgerüst. Es gelang die Einführung eines zusätzlichen Pyrrolidinringes in der Piperidonvorstufe, ausgehend von dieser wurden anschließend verschiedene chirale, tricyclische Bispidine synthetisiert. Mit den resultierenden Liganden  $rac-L^7$ ,  $(R, rac)-L^8$  und  $(S, rac)-L^9$  konnten die Eigenschaften der Koordinationsverbindungen mit den Übergangsmetallen  $Cu^{II}$  und  $Fe^{II}$  ausgearbeitet werden. Die synthetisierten  $Fe^{II}$ - und  $Cu^{II}$ -Verbindungen wurden ausführlich charakterisiert und die Aktivität sowohl in der Epoxidierung als auch in der Aziridinerung geprüft. Hauptaufgabe war die Darstellung von optisch reinen, tricyclischen Bispidinen bzw. ihrer Übergangsmetallverbindungen. Diese konnten durch Trennung der  $Cu^{II}$ -Spezies mit dem Liganden  $(R, rac)-L^8$  in die diastereomerenreinen Komplexe erfolgreich dargestellt werden. Damit ist ein solider Grundstein zur weiteren Untersuchung der Eigenschaften von optisch reinen, tricyclischen Bispidinen und der dazugehörigen Koordinationschemie gelegt. Für weitere Untersuchungen wären besonders die Verbindungen  $(R, R)-[(L^8)Cu^{II}](BF_4)_2$  und  $(R, S)-[(L^8)Cu^{II}](BF_4)_2$  bzw. ihr Potential hinsichtlich der enantioselektiven Aziridinerung von Interesse. Auch die bei diesen Verbindungen gefundene Distortionsisomerie bedarf mittels weiterer ESR- und CD-Analysen eine genauere Betrachtung.

Die Synthese von chiralen Bispidinliganden unter Verwendung von optisch reinen Naturstoffderivaten wird in Kapitel 5 beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass pinen- bzw. naturstoffannelierte Bispidine grundsätzlich darstellbar sind. Trotz der aufwändigen Synthese (oft handelt es sich um 6 – 8 stufige Routen) ist es durch die Verwendung von optisch reinen Ausgangssubstanzen möglich, sowohl tetradentate als auch pentadentate chirale Bispidine optisch rein darzustellen. Durch die Verwendung verschiedener Naturstoffe und die Möglichkeit, die chirale Information in der ersten oder zweiten Mannichstufe einzuführen, ergibt sich eine modulare Bauweise, welche gezieltes Liganddesign unterstützt. Erste Arbeiten in Bezug auf die Koordinationschemie unter Verwendung von  $Cu^{II}$  und  $Fe^{II}$  haben gezeigt, dass bei der Darstellung der Koordinationsverbindungen in Analogie zur bereits bekannten Bispidinchemie keine Probleme durch die zusätzlich eingeführten Reste zu erwarten sind. Gestützt durch vorheriges Liganddesign mittels Kraftfeldrechnungen und die Möglichkeit definiert verschiedene chirale Motive einzuführen, stellt die hier vorgestellte Syntheseroute das vielversprechendste Konzept auf dem Weg zur asymmetrischen Katalyse mit Bispidinen dar. Daher sind hier weitere Untersuchungen in Bezug auf die Koordinationschemie mit  $Fe^{II}$  und  $Cu^{II}$  sowie die Ausarbeitung der entsprechenden enantioselektiven Epoxidierungs- und Aziridinerungskatalysen nötig. Die Koordinationschemie der 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonanderivate konnte im Kapitel 6 auf Ruthenium ausgeweitet werden. Es wird eine einfache Syntheseroute zur Darstellung von  $Ru^{II}$ -Komplexen mit dem pentadentaten Liganden  $L^1$  beschrieben, die resultierenden Koordinationsverbindungen wurden ausführlich strukturell sowie spektroskopisch untersucht.

Die Verbindung  $[(L^1)Ru(OH_2)](ClO_4)_2$  ist ein effizienter Epoxidierungskatalysator, als katalytisch aktive Spezies kann den cyclovoltammetrischen Messungen zufolge eine  $Ru^{IV}=O$  Spezies angenommen werden. Der direkte Vergleich der katalytischen Eigenschaften mit den analogen  $Fe^{II}$ -Verbindungen zeigt ein unterschiedliches Selektivitätsverhalten bei der Epoxidierung von cis-Alkenen. Daher wurden beide Systeme einer gründlichen DFT-Analyse unterzogen. Es konnte ein schrittweiser Mechanismus vorhergesagt werden, welcher die Existenz von radikalischen Zwischenstufen beinhaltet. Diese Annahme wurde durch Studien mit markiertem  $^{18}O_2$  gestützt. Der Unterschied in der Selektivität ist der DFT-Analyse zufolge auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften (Zugänglichkeit verschiedener Spinzustände für den entsprechenden Eisenkatalysator, Höhe der Ringschlussbarrieren für den Rutheniumkatalysator) zurückzuführen.

In Bezug auf die Verbindung  $[(L^1)Ru(S-dmsO)](ClO_4)_2$  konnte eine interessante elektronentransferinduzierte Ligandisomerisierung festgestellt werden. Die genaue Analyse dieser Umlagerung im direkten Vergleich mit einer strukturell ähnlichen Ruthenium-polypyridyl-komplexverbindung  $[(L^2)(L^3)Ru^{II}(S-dmsO)]PF_6$  führte zu der Vermutung, dass der bispidinbasierte Rutheniumkomplex eine hohe Sulfoxidationsaktivität besitzen sollte. Dies wurde durch zeitabhängige Katalyseexperimente bestätigt und durch die DFT-Analyse des Mechanismus gestützt. Der Grund für die hohe Aktivität ist ein unterdrückter Deaktivierungsmechanismus durch langsame Isomerisierungskinetik für den bispidinbasierten Katalysator. Als Ansatzpunkt für weitere Arbeiten kann hier die Kombination der hohen Sulfoxidationsaktivität bispidinbasierender Systeme mit den in Kapitel 5 vorgestellten chiralen pinensubstituierten Liganden gesehen werden. Somit ergibt sich die Möglichkeit sowohl mit  $Fe^{II}$  als auch mit  $Ru^{II}$  unter Verwendung chiraler Bispidine als Liganden, die enantioselektive Sulfoxidation zu erforschen.

## 8. Experimente

### 8.1. Instrumente und Chemikalien

#### Elementaranalysen

Sämtliche Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Heidelberg durchgeführt. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes erfolgte mittels einer Vario EL Elementaranalysenapparatur der Firma Elementar. Die Bestimmung abweichender Elemente wurde durch Verbrennung der Probe in einer Leerrohr-Verbrennungsapparatur der Firma Ströhlein Instruments mit anschließender nasschemischer Quantifizierung durchgeführt.

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

NMR-Spektren wurden auf einem Bruker ARX 200, DPX 400 soweit nicht zusätzlich angegeben, bei Raumtemperatur aufgenommen. Als interner Standard diente das Lösungsmittelrestsignal bzw. TMS. Die aufgeführten Kopplungskonstanten  $^nJ$  beziehen sich auf  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen.

Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, t = Triplett, q = Quartett, dt = Dublett von Triplets, td = Triplett von Dubletts, m = Multipllett; b vor der Multiplizität bedeutet ein breites Signal.

#### Schmelzpunkte

Die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde mit einer MPA.3A Schmelzpunkt-Apparatur der Firma Gallenkamp durchgeführt.

#### Röntgenstrukturanalysen

Die Intensitäten wurden einem Bruker XS Smart 1000 CCD Diffractometer (Mo- $K_\alpha$  Strahlung, Graphit Monochromator,  $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) oder mit einem X8 Apex system (FR591 Rotating anode mit Mo- $K_\alpha$  Strahlung, Multilayer Montel 200 Spiegel als Monochromator,  $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ), wenn nicht anders angegeben, bei tiefer Temperatur gemessen. Die Daten wurden korrigiert für Luft- und Detektorabsorption, Lorentz- und Polarisierungseffekte<sup>121</sup>, sowie für die Eigenabsorption der jeweiligen Kristalle durch die semiempirische Multiscanmethode<sup>122,123</sup>. Die Lösung der Strukturen wurde von Prof. Dr. Hubert Wadepohl oder Dr. Jordi Benet-Buchholz durchgeführt und erfolgte durch die Schweratom-, oder direkte Methoden<sup>124,125</sup>, die Verfeinerung durch Anwendung der Methode *full matrix least squares* basierend auf  $F^2$  für alle Reflexe<sup>126,127</sup>.

### **UV-Vis-Spektroskopie**

Alle UV/Vis-Spektren in Lösung wurden mit einem JASCO V-570 UV-Vis-Spektrophotometer aufgenommen. Für die Messungen wurden jeweils Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 10mm verwendet.

### **IR-Spektroskopie**

Sämtliche IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer SPECTRUM 1000 unter Verwendung von KBr-Presslingen aufgenommen.

### **Cyclovoltammetrie**

Für elektrochemische Untersuchungen wurde ein BAS 100B System mit einer 3-Elektrodenanordnung verwendet; eine Kohlenstoff- oder Platinelektrode (jeweils 5mm) als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Hilfselektrode, sowie eine gesättigte Kalomel- oder 0.1 M Ag/AgNO<sub>3</sub> als Referenzelektrode. Die Proben wurden in entgastem Lösungsmitteln mit dem entsprechenden Leitelektrolyten vermessen (Tetrabutylammoniumperchlorat für Methanol, Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat für Dichlormethan, Kaliumperchlorat für Wasser, jeweils 0.1 M). Die Simulation der vorschubabhängigen Cyclovoltammogramme erfolgte mit dem Programm DIGISIM<sup>128</sup> durch Prof. Dr. Antoni Llobet.

### **Gaschromatographie/Massenspektroskopie/HPLC**

Alle gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Varian 8000 Gerät, ausgestattet mit einer Kapillarsäule ZB-1701 sowie Flammenionisationsdetektor, durchgeführt. Die Bestimmung der Massenspektren erfolgte entweder mit einem Fission GC 8000 oder einem Bruker ApexQe Instrument. Enantiomerenzusammensetzungen wurden mit einem Hewlett-Packard HP 1090 oder HP 1100 Instrument unter Verwendung von vorgefertigten Chiracel OD-H/OJ-H oder Chiralpak AD-H Säulen bestimmt.

### **Drehwert/Circularer Dichroismus**

Die Messung der Drehwerte erfolgte an einem Jasco DIP 370 Polarimeter mit Natriumlicht und für stark absorbierende Proben mit einem He-Ne-Gaslaser ( $\lambda = 623.5$  nm). Sämtliche CD – Spektren wurden mit einem Jasco J 710 Spectropolarimeter aufgenommen.

### **ESR-Spektren**

Die ESR-Spektren wurden an einem Bruker ELEXSYS-E-500 bei 104 K aufgenommen; die dazugehörigen Parameter wurden durch Simulation der Spektren mit dem Programm X-Sophe<sup>83</sup> bestimmt.

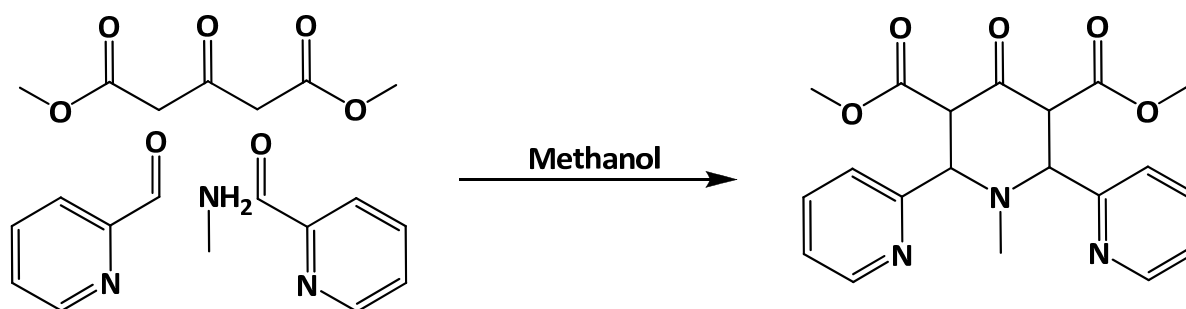


## Materialien

Alle käuflichen Chemikalien wurden von SigmaAldrich oder ABCR erworben und ohne weitere Behandlung verwendet.  $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4]\text{Cl}_2$ <sup>107</sup>,  $\text{PhIO}$ <sup>129</sup>,  $(\text{L}^1)$ <sup>14</sup>,  $\text{PhINTs}$ <sup>80</sup> wurden hergestellt wie publiziert, Lösungsmittel nach Standardmethoden getrocknet<sup>130</sup>.

## 8.2 Synthese der Vorstufen

### 1-Methyl-4-oxo-2,6-di-(2-pyridyl)piperidin-3,5-dicarbonsäuredimethylester



Die Darstellung erfolgte gemäß Literaturangaben<sup>131</sup> aus 50.4 g (280 mmol) Acetondicarbonsäuredimethylester, 60 g (560 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd und 21.4 g (280 mmol) 40%iger wässriger Methylaminlösung in 250 ml Methanol. Umkristallisation aus Methanol ergab 64.4 g (15.0 mmol; 60 %) in Form von farblosen Kristallen.

Elementaranalyse (Nr. 25993):  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$

berechnet: C 62.65 % H 5.52 % N 10.96 %

gefunden: C 62.75 % H 5.55 % N 10.94 %

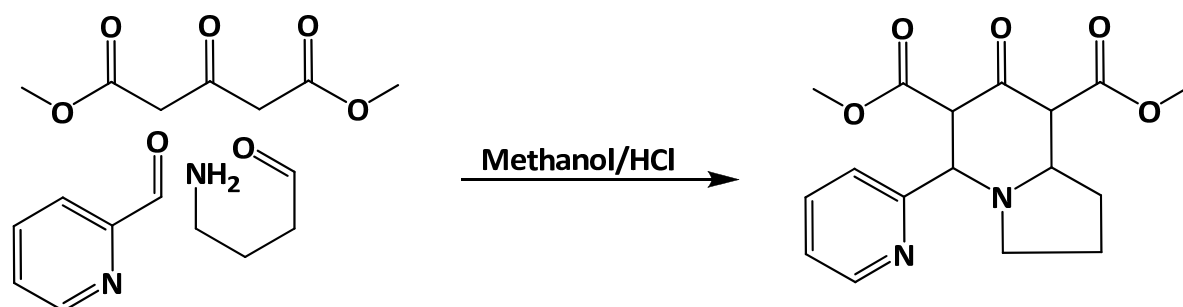
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.71 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3.60 (s, 6H, O- $\text{CH}_3$ ); 4.42 (d, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, 2H, N-CH- $\text{CH}_2$ -); 4.65 (d, <sup>3</sup>J = 11.2 Hz, 2H, N- $\text{CH}_2$ -); 7.15, 7.48, 7.65, 8.51 (m, je 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 33.30 (N- $\text{CH}_3$ ); 51.83 (2C, O- $\text{CH}_3$ ); 56.94 (2C, - $\text{CH-CO}$ ); 69.77 (2C, - $\text{CH-N}$ ); 122.81, 124.31, 136.35, 148.79, 157.18 (10C,  $\text{C}_{\text{aromat}}$ ); 168.32 (2C, - $\text{COOCH}_3$ ); 200.45 ( $\text{C=O}$ ).

Smp.: 138°C (Zers. ab 125°C).

MS: FAB  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 384.2$

**7-Oxo-5-(pyridinyl-2yl)octahydroindolizin-6,8-dicarbonsäuredimethylester**

In Anlehnung an Literaturangaben<sup>85</sup> wurden 18.4 g (11.4 mmol)  $\gamma$ -Aminobutyraldehyddiethylacetal in 200 ml 1.5 N HCl in MeOH gelöst und 1 h refluxiert. Anschließend wurden 12.2 g (11.4 mmol) Pyridin-2-aldehyd und 19.8 g (11.4 mmol) Acetondicarbonsäuredimethylester hinzugegeben und der pH-Wert mittels Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf pH 4 eingestellt. Dieses Reaktionsgemisch wurde ca. 1 Woche bei Raumtemperatur gerührt, dann mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (ca. 200 ml) auf pH 9 eingestellt und 5x gründlich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und darauffolgend komplett eingeeengt. Der verbleibende ölige Rückstand wurde mehrmals mit Ether digeriert und die organische Phase jeweils verworfen. Anschließend wurde in 80 ml Methanol gelöst, unter Rühren 10 ml Wasser hinzugegeben und bei 4 °C die vollständige Kristallisation abgewartet. Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ethanol/Wasser 1:1 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es resultierten 3.3 g (1 mmol; 9 %) Produkt in Form eines weißen Feststoffes.

Struktur co\_SEW 9 (Racemat)

Elementaranalyse (Nr. 22462):  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$

berechnet: C 61.44 % H 6.07 % N 8.43 %

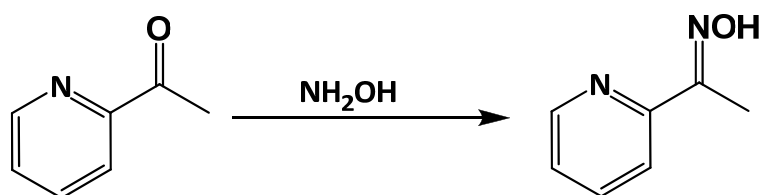
gefunden: C 61.37 % H 6.04 % N 8.42 %

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.94 (m, 3H,  $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 2.30 (m, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 2.81 (td,  $^3J$  = 2.72 Hz,  $^3J$  = 8.6 Hz, 1H,  $\text{N-CH-CH}_2$ ); 3.18 (m, 1H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 3.74 (s, 3H,  $\text{O-CH}_3$ ); 3.86 (d,  $^3J$  = 11.2 Hz, 1H,  $\text{CO-CH-CO}$ ); 3.97 (s, 3H,  $\text{O-CH}_3$ ); 4.19 (d,  $^3J$  = 10.7 Hz, 1H,  $\text{CO-CH-CO}$ ); 4.50 (d,  $^3J$  = 11.04 Hz, 1H,  $\text{N-CH-Py}$ ); 7.45 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.86 (td,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.77 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.86 (d,  $^3J$  = 5.53 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.75 (1C,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 30.15 (1C,  $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 51.13 (1C,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 52.41 (1C,  $\text{O-CH}_3$ ); 52.54 (1C,  $\text{O-CH}_3$ ); 61.51 (1C,  $\text{CO-CH-CO}$ ); 62.68 (1C,  $\text{N-CH-Py}$ ); 67.10 (1C,  $\text{CO-CH-CO}$ ); 69.10 (1C,  $\text{N-CH-CH}_2$ ); 123.67, 124.53, 137.09, 150.63, 157.67 (5C,  $\text{C- arom.}$ ); 170.5 (1C,  $\text{COOCH}_3$ ); 171.80 (1C,  $\text{COOCH}_3$ ); 199.82 (1C,  $\text{C=O}$ )

MS: FAB  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 333.1$

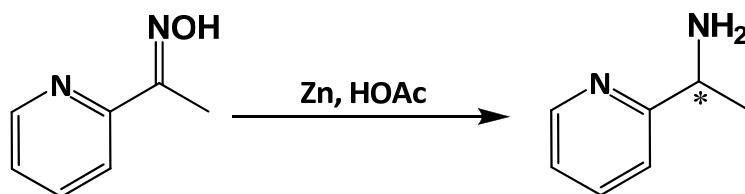
**1-(Pyridinyl-2yl)methylketoxim**

In Anlehnung an Literaturangaben<sup>49</sup> wurden 25 g (0.2 mol) 2-Acetylpyridin und 21.7 g (0.3 mol) Hydroxylammoniumhydrochlorid in einer Mischung aus 20 ml Ethanol und 100 ml Wasser gelöst, anschließend 42 g NaOH in kleinen Portionen dazugegeben und für 20 Minuten auf 80°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit konzentrierter Salzsäure auf pH 7 eingestellt und die wässrige Lösung dreimal mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, komplett eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet, es resultiert 24.5 g (90 %, 0.18 mol) Produkt in Form eines weißen Pulvers.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7.17 (td, <sup>3</sup>J = 8 Hz, <sup>4</sup>J = 1 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>); 7.61 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>); 7.77 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, H<sub>Ar</sub>); 8.57 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, H<sub>Ar</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.29 (C-CH<sub>3</sub>); 121.11, 124.11, 137.05, 149.23, 154.75 (5C, C-aromat.); 156.88 (C=NOH)

Smp.: 118°C (Lit. 118°C)

**1-(2-Pyridinyl)ethylamin, racemisch**

In Anlehnung an Literaturangaben<sup>49</sup> wurden 90 g (0.66 mol) 1-(Pyridinyl-2yl)methylketoximin einer Mischung aus 1200 ml Ethanol und 135 ml Wasser gelöst, anschließend 500 g Zinkstaub dazugegeben und innerhalb von 8 h 760 ml Eisessig eingetroft. Die Reaktionsmischung wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend vom verbleibenden Zink abfiltriert. Der Filterkuchen wurde gründlich mit Ethanol gewaschen, organische und wässrige Phase vereinigt und bis zur Trockne eingengt. Der ölige Rückstand wurde in 500 ml Wasser gelöst, mit konz. Salzsäure angesäuert und wieder zur Trockne eingengt. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis kein Essigsäuregeruch mehr wahrzunehmen war. Anschließend wurde der Rückstand in 50 %iger wässriger KOH gelöst und 4X mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und

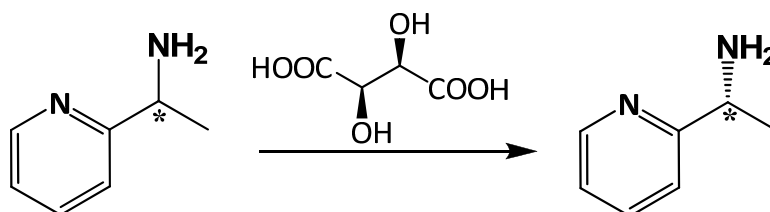
anschließend komplett eingengt. Das verbleibende gelbliche Öl wurde zur weiteren Reinigung im Vakuum destilliert, es resultierten 53 g (66 %, 0.43 mol) Produkt in Form eines farblosen Öles.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.49$  (td,  $^3J = 6.7$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 2.01 (d,  $^3J = 2.2$  Hz, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 4.21 (qd,  $^3J = 6.7$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H,  $\text{CH-CH}_3$ ); 7.19 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.85 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.70 (t,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.60 (d,  $^3J = 4.49$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.72$  ( $\text{C-CH}_3$ ); 52.75 ( $\text{CH-CH}_3$ ); 120.33, 122.05, 136.83, 149.35, 166.02 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ )

Kp.: 52-53 °C (1.2 Torr); (Lit. 77 °C bei 16 hPa)

### **(S)-1-(Pyridinyl-2yl)ethylamin**

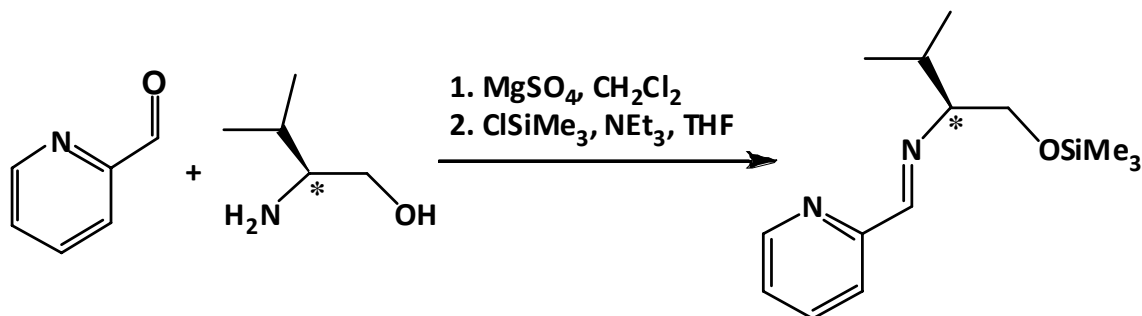


In Anlehnung an Literaturangaben<sup>49</sup> wurden 20 g (0.16 mol) 1-(Pyridinyl-2yl)ethylamin und 25 g (0.16 mol) (L)-Weinsäure in 100 ml Wasser unter Erwärmen gelöst, anschließend 150 ml Ethanol hinzugefügt und die Lösung langsam auf 4 °C abgekühlt. Das gebildete Weinsäureaddukt wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde solange aus Ethanol/Wasser umkristallisiert, bis sich keine Veränderung des Drehwertes des Weinsäureadduktes mehr feststellen lies. Zur Freisetzung des Amins wurde der erhaltene Feststoff in 50 %iger wässriger KOH aufgenommen und 4X mit THF/Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, komplett eingengt resultieren 5 g (25 %, 0.04 mol) optisch reines (S)-1-(Pyridinyl-2yl)ethylamin als farbloses Öl. Die Enantiomerenzusammensetzung wurde mittels chiraler HPLC (ODH, n-Hexan:iPrOH 99:1, 0.5 ml/min,  $t_{\text{R}} = 17.2 / 19.6$  min, Amin als Trifluoracetamid geschützt<sup>132</sup>)

$[\alpha]_{20}^{\text{D}} = -23.4$  ° (c = 1 in  $\text{CHCl}_3$ ; Lit.  $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = -23.1$  °)

Das entsprechende (R)-1-(Pyridinyl-2yl)ethylamin wurde unter Verwendung von (D)-Weinsäure mit Hilfe derselben oben beschriebenen Prozedur hergestellt.

$[\alpha]_{20}^{\text{D}} = 23.3$  ° (c = 1 in  $\text{CHCl}_3$ )

**(S,E)-3-Methyl-N-(pyridin-2-ylmethylene)-1-(trimethylsilyloxy)-butan-2-amine**

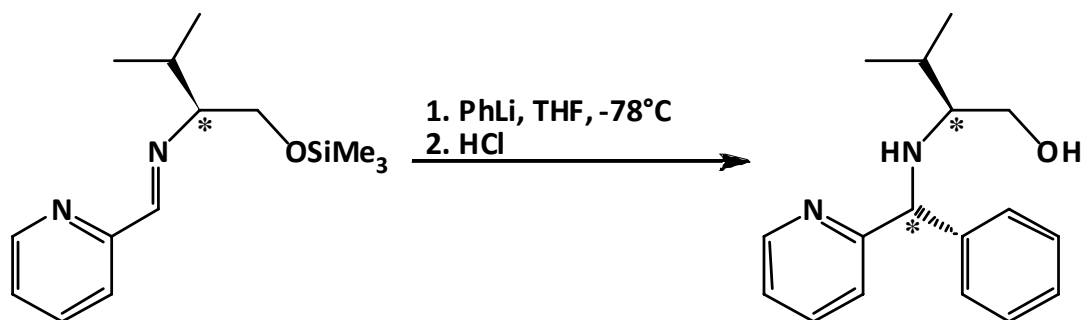
Anhand von Literaturangaben<sup>50</sup> wurden 5 g (48,6 mmol) (L)-Valinol, 5,2 g (48,6 mmol) Pyridincarbaldehyd und 20 g Magnesiumsulfat in ca. 60 ml Dichlormethan 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck komplett abdestilliert, es resultierten 9,3 g (48,4 mmol, 99,6 %) Gemisch Imin und Oxazolidin in Form eines gelben Öles. Dieses Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Daher wurden 9,3 g (48,4 mmol) Imin/Oxazolidingemisch in 60 ml Dichlormethan gelöst, 5,6 g (55 mmol) Triethylamin hinzugegeben und 5,8 g (54 mmol) Trimethylchlorsilan eingetropf. Anschließend wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und dann im Vakuum komplett eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde in Diethylether/Hexan 1:1 aufgenommen und der resultierende Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockne eingengt, es resultierten 10 g (37,8 mmol, 78%) Produkt in Form eines gelben Öles.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.03 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.86 (dd, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.90 (m, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.01 (m, 1H, CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.61 (m, 1H, CH<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub>); 3.80 (m, 1H, CH<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub>); 7.19 (m, <sup>3</sup>J = 7.32 Hz, <sup>4</sup>J = 4.93 Hz, <sup>5</sup>J = 0.88 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>); 7.62 (t, <sup>3</sup>J = 7.71 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>); 7.96 (d, <sup>3</sup>J = 7.96 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>); 8.25 (s, 1H, N=CH); 8.55 (d, <sup>3</sup>J = 4.78 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.47 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 19.84 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 29.68 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 64.15 (CH<sub>2</sub>-OSiMe<sub>3</sub>); 78.29 (CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 121.09 (C<sub>Ar</sub>); 124.30 (C<sub>Ar</sub>); 136.20 (C<sub>Ar</sub>); 149.14 (C<sub>Ar</sub>); 154.66 (C<sub>Ar</sub>); 161.64 (N=CH)

MS: FAB C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO

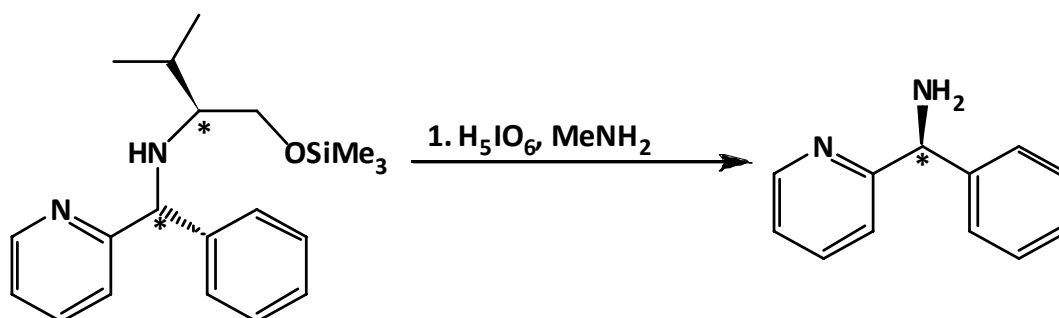
[M+H]<sup>+</sup> = 265.3

**(S)-3-Methyl-2-((S)-phenyl(pyridin-2-yl)methylamino)butan-1-ol**

Es wurden anhand von Literaturangaben<sup>50</sup> 5 g (19 mmol) (S,E)-3-Methyl-N-(pyridin-2-ylmethylene)-1-(trimethylsilyloxy)-butan-2-amine in 65 ml wasserfreiem THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wurde langsam bei dieser Temperatur 12.8 ml (23 mmol; 1.8 M in n-Bu<sub>2</sub>O) Phenyllithium eingetropft und weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit 100 ml 1 M Salzsäure gequenchet, die gleichzeitige Entschützung mittels DC überwacht und darauffolgend die wässrige Phase zweimal mit n-Hexan/Diethylether 2:1 gewaschen. Die verbleibende wässrige Lösung wurde dann mit KOH bis pH 14 versetzt und die organische Base dreimal mit 150 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und komplett eingeeengt. Es resultierten 5.06 g (18.8 mmol, 99%) Produkt in Form eines gelben Öles.

dr > 96 % (NMR)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.95 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); δ = 0.99 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.95 (m, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.47 (m, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 1H, CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.10 (bs, 2H, NH, OH); 3.46 (dd, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, <sup>4</sup>J = 10.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>OH); 3.61 (m, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, <sup>4</sup>J = 10.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>OH); 5.08 (s, 1H, CH(Ph)(Py)); 7.07-8.56 (m, 9H, H<sub>Ar</sub>)

**(S)-Phenyl(pyridin-2-yl)methylamin**

Nach Literaturangaben<sup>50</sup> wurden 2.6 g (9.5 mmol) (S)-3-Methyl-2-((S)-phenyl(pyridin-2-yl)methylamino)-butan-1-ol in 30 ml Methanol/THF 9:1 vorgelegt, 9.5 ml (Überschuss, 40 %ig in Wasser) Methylaminlösung zugegeben und dann 9.4 g (41 mmol) Periodsäure (gelöst in 30 ml Wasser) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, dann 30 ml Wasser hinzugefügt und vom Feststoff abfiltriert. Das Produkt wurde durch dreimalige Extraktion mit Et<sub>2</sub>O aus der wässrigen

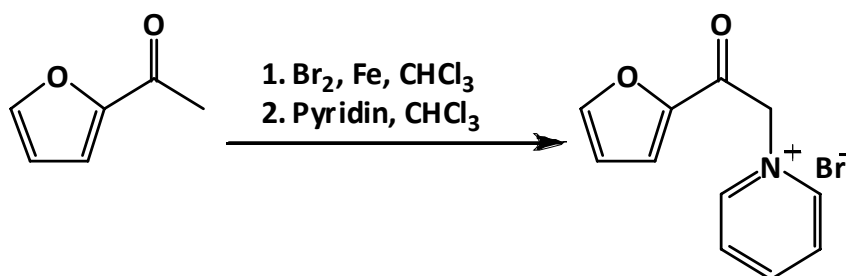
Phase gewonnen, die vereinigten organischen Extrakte über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und komplett eingengt. Das rohe Amin wurde durch Kugelrohrdestillation (1 mbar, 100 °C) aufgereinigt, es resultierten 0.32 g (1.74 mmol, 58 %) (S)-Phenyl(pyridin-2-yl)methylamine in Form eines farblosen Öles. Die Enantiomerenzusammensetzung wurde mittels chiraler HPLC (ADH, n-Hexan:iPrOH 99:1, 0.5 ml/min,  $t_R=43.2 / 49.4$  min, Amin als Trifluoressigsäuregeschützt<sup>132</sup>).

$[\alpha]_{20}^D = -23.4^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ; Lit.  $[\alpha]_{20}^D = -23.1^\circ$ )

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.47$  (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 5.23 (s, 1H,  $\text{CH}$ ); 7.08-8.57 (m, 9H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 61.50$  ( $\text{CH-NH}_2$ ); 122.06 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 122.38 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 127.45 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 127.62 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 129.02 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 136.99 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 145.52 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 149.52 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 163.81 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ )

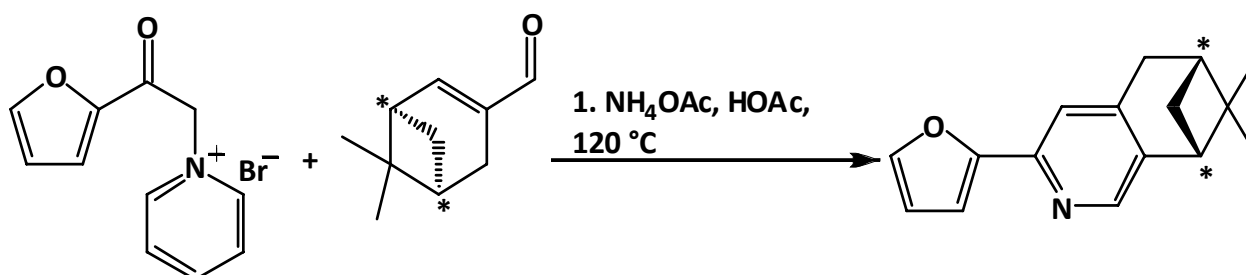
### 1-[2-(2-Furyl)-2-oxoethyl]pyridiniumbromid



Anhand von Literaturangaben<sup>92</sup> wurden 25 g (227 mmol) 2-Acetylfuran mit ca. 5 g Stahlwolle in 192 ml  $\text{CHCl}_3$  auf 60 °C erhitzt und langsam eine Lösung von 36 g Brom (227 mmol) in 113 ml  $\text{CHCl}_3$  eingetroppt. Nach beendeter Zugabe wurde 3 h um Rückfluss erhitzt und dabei ein leichter  $\text{N}_2$ -Strom über die Lösung geleitet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über Kieselgel filtriert, auf ca. 200 ml eingengt, im Eisbad auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 38 g (482 mmol) Pyridin langsam eingetroppt. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es resultierten 42 g (157 mmol, 69 %) 1-[2-(2-furyl)-2-oxoethyl]pyridiniumbromid als brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 6.27$  (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ); 6.90 (dd,  $^4J = 1.7$  Hz,  $^3J = 3.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.72 (dd,  $^4J = 0.6$  Hz,  $^3J = 3.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.25 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.73 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 9.01 (d,  $^3J = 5.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 64.96$  ( $\text{CH}_2$ ); 113.21, 120.15, 127.72, 146.28, 146.44, 149.08 (9C,  $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 178.90 ( $\text{C=O}$ ).

**(R,R)-5-(2-furyl)-10,10-dimethyl-4-azabicyclo[7.1.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2,4,6-triene**

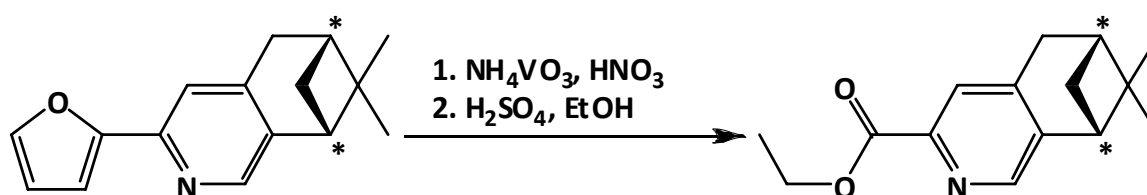
Nach Literaturangaben<sup>92</sup> wurden 42 g (156 mmol) 1-[2-(2-furyl)-2-oxoethyl]pyridiniumbromid und 98 g (1270 mmol) sorgfältig über Kieselgel getrocknetes Ammoniumacetat in 250 ml Eisessig suspendiert und langsam 24 g (156 mmol) (R)-(-)-Myrtenal zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 120 °C gehalten, anschließend auf ca. 200 ml Wasser gegeben und mit n-Hexan extrahiert (3 x 150 ml). Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen (2 X 150 ml), über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und komplett eingengt. Es resultierten 23 g (96.8 mmol, 62%) Produkt in Form eines braunen Öles.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.23 (d, <sup>3</sup>J = 9.62 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>(CH)(CH)); 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.31 (m, 1H, CH<sub>2</sub>(CH)(CH)); 2.71 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>q</sub>)(CH<sub>2</sub>)); 2.84 (t, <sup>3</sup>J = 9.62 Hz, 1H, Py-CH(C<sub>q</sub>)(CH<sub>2</sub>)); 3.01 (d, J = 2.6 Hz, 2H, Py-CH<sub>2</sub>); 6.53 – 8.16 (m, 5H, C<sub>Ar</sub>H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.24 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 25.86 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 31.73 (CH-CH<sub>2</sub>-CH); 32.74 (Py-CH<sub>2</sub>); 39.19 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 39.90 (Py-CH<sub>2</sub>-CH); 44.32 (Py-CH(CH<sub>2</sub>)(C<sub>q</sub>)); 107.33 (O-C(CH)); 111.80 (O-CH-CH); 118.04 (N-C-CH); 141.10 (C<sub>q</sub>-CH(CH<sub>2</sub>)(C<sub>q</sub>)); 142.58 (O-CH); 145.14 (C<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>-CH); 145.57 (N-CH); 147.53 (N-C<sub>q</sub>); 153.89 (O-C(CH)).

MS: FAB C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO

[M+H]<sup>+</sup> = 240.2

**(R,R)- 10,10-dimethyl-4-azabicyclo[7.1.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2,4,6-triene-5-carbonsäureethylester**

Es sei darauf hingewiesen dass der oxidative Abbau von organischen Verbindungen mit Salpetersäure stark mit der Entwicklung von nitrosen Gasen einhergeht und immer die Gefahr einer Explosion mit sich bringt. Daher sei an dieser Stelle auf äußerste Vorsicht hingewiesen. Anhand von Literaturangaben<sup>92</sup> wurde zu einer Suspension von 10 g (42 mmol) (R,R)-5-(2-furyl)-10,10-dimethyl-4-azabicyclo[7.1.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2,4,6-triene und 0.7 g (0.6 mmol) Ammoniummetavanadat in 200 ml Wasser bei ca. 50 °C langsam 132 ml (Überschuss) konz. Salpetersäure so zugetropft, dass die Temperatur 70 °C nicht übersteigt. Nach Ende der exothermen Reaktion wurde bis zu Beendigung der Gasentwicklung noch 3-4



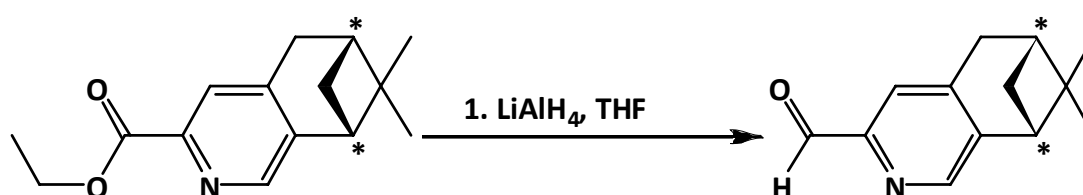
h um Rückfluss erhitzt und anschließend im Wasserstrahlvakuum komplett abdestilliert. Der braune Rückstand wurde bei 50 °C Ölbadtemperatur sorgfältig getrocknet. Anschließend wurden 80 ml Ethanol zugegeben, vorsichtig unter Rühren 20 ml konz. Schwefelsäure eingetropft und 16 h refluxiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 150 ml n-Hexan gegeben, mit wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit. Die verbleibende wässrige Phase wurde weiterhin gründlich mit n-Hexan (3 X 100 ml) extrahiert, alle organischen Fraktionen vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und komplett eingengt. Es resultierten 5.7 g (234 mmol, 56 %) Produkt in Form eines braunen Öles.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.61 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)); 1.20 (d, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>(CH)(CH)); 1.42 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)); 1.43 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.33 (m, 1H, CH<sub>2</sub>(CH)(CH)); 2.71 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>q</sub>)(CH<sub>2</sub>)); 2.90 (t, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 1H, Py-CH(C<sub>q</sub>)(CH<sub>2</sub>)); 3.00 (d, <sup>3</sup>J = 2.7 Hz, 2H, Py-CH<sub>2</sub>); 4.47 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 7.93 (s, 1H, C<sub>Ar</sub>H-C-COOEt); 8.29 (s, 1H, C<sub>Ar</sub>H-N).

MS: FAB C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>

[M+H]<sup>+</sup> = 246.2

**(R,R)-10,10-dimethyl-4-azabicyclo[7.1.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2,4,6-triene-5-carbaldehyd**



Nach Literaturangaben<sup>92</sup> wurde zu einer Lösung von 5.2 g (21 mmol) (R,R)-10,10-dimethyl-4-azabicyclo[7.1.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2,4,6-triene-5-carbonsäureethylester in 100 ml absolutem THF bei -78 °C unter Argon langsam 26 ml LiAlH<sub>4</sub>-Lösung (25 mmol, 1 M in Ether) zugetropft und nach beendeter Zugabe 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit 11 ml Eisessig gequencht, dann mit 300 ml n-Hexan aufgenommen und auf 300 ml Wasser gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase gründlich mit n-Hexan (3 X 300 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen (2 X 100 ml), über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und komplett eingengt. Es resultierten 2.7 g (13 mmol, 64 %) Produkt in Form eines orangeroten Öles.

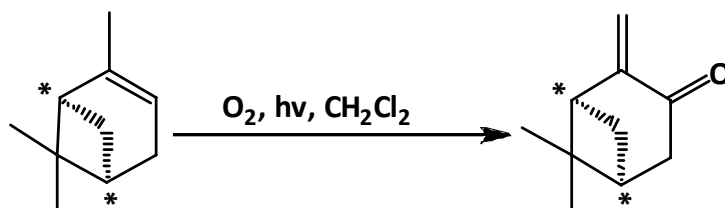
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.05 (d, <sup>3</sup>J = 9.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>(CH)(CH)); 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.20 (m, 1H, CH<sub>2</sub>(CH)(CH)); 2.59 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>q</sub>)(CH<sub>2</sub>)); 2.78 (t, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 1H, Py-CH(C<sub>q</sub>)(CH<sub>2</sub>)); 2.90 (d, J = 2.7 Hz, 2H, Py-CH<sub>2</sub>); 7.62 (s, 1H, C<sub>Ar</sub>H-C-COOEt); 8.18 (s, 1H, C<sub>Ar</sub>H-N); 9.88 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.31$  ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ); 25.81 ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ); 31.29 ( $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}$ ); 32.85 ( $\text{Py}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 39.01 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ ); 39.72 ( $\text{Py}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}$ ); 44.87 ( $\text{Py}-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)(\text{C}_q)$ ); 121.23 ( $\text{N}-\text{C}_q-\underline{\text{C}}\text{H}$ ); 146.16 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ); 146.39 ( $\underline{\text{C}}_q-\text{CH}_2-\text{CH}$ ); 148.33 ( $\underline{\text{C}}_q-\text{CH}(\text{CH}_2)(\text{C}_q)$ ); 151.40 ( $\underline{\text{C}}_q-\text{CHO}$ ); 193.15 ( $\underline{\text{C}}\text{HO}$ ).

MS: FAB  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 202.1$

### **(S)-(-)-Pinocarvon**



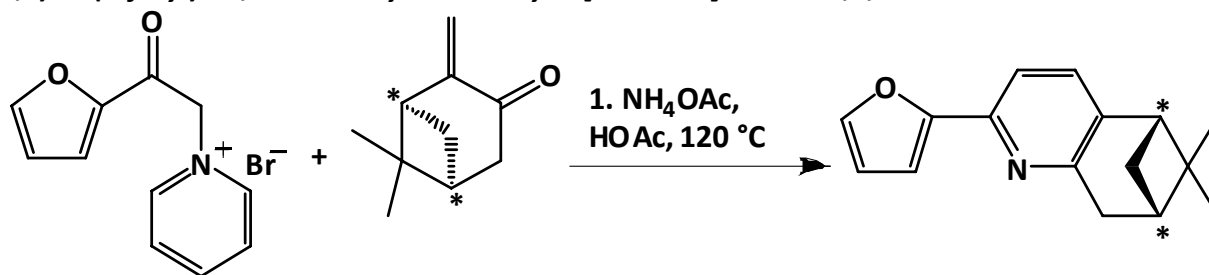
In Anlehnung an die Literaturprozedur<sup>93</sup> wurde in einem mit Kühlfinger ausgestattetem Gefäß 40 g (294 mmol) (S)-(-)- $\alpha$ -Pinen in 270 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und mit 29 g (300 mmol) Essigsäureanhydrid, 12 g (150 mmol) Pyridin, 21 mg Tetraphenylporphyrin und 72 mg 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt. Das Gefäß wurde nun von aussen mit einer 60 W Glühlampe belichtet und durch eine Fritte solange  $\text{O}_2$  durch die Lösung geleitet, bis per GC kein Ausgangsstoff mehr nachzuweisen war (ca. 100 h). Zur Aufarbeitung wurde mit 270 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt, die organische Phase zuerst mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (2 X 200 ml), dann mit 1 N HCl (2 X 100 ml) und schließlich mit ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen (2 X 200 ml). Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingengt (die Temperatur sollte dabei 30 °C nicht übersteigen). Der verbleibende Rückstand wurde vorsichtig von weing  $\text{K}_2\text{CO}_3$  über eine Vigreux Kolonne abdestilliert. Es resultieren 24.6 g (165 mmol, 57 %) Produkt in Form eines hellgrünen Öles mit charakteristischem Geruch.

Kp.: 42-43 °C ( $1.9 \cdot 10^{-1}$  Torr)

$[\alpha]_{20}^D = -62.4^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ; Lit.  $[\alpha]_{20}^D = -64^\circ$ )

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 0.75$  (s, 3H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 1.24 (d,  $^3J = 10.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}$ ); 1.31 (s, 3H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 2.15 (ddd,  $^3J = 3.1$  Hz,  $^3J = 6.2$  Hz,  $^4J = 9.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ ); 2.47 (dd,  $^2J = 3.1$  Hz,  $^3J = 19.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}$ ); 2.62 (m, 2H,  $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CO}$ ); 2.71 (t,  $^3J = 6.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.95 (d,  $^2J = 1.4$  Hz, 1H,  $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 5.90 (d,  $^2J = 1.5$  Hz,  $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 21.42$  ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 25.86 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ); 32.30 ( $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}$ ); 38.42 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ ); 40.65 ( $\underline{\text{C}}_q$ ); 42.36 ( $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CO}$ ); 48.11 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 117.25 ( $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 148.94 ( $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$ ); 199.76 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ )

**(S,S)- 5-(2-furyl)-10,10-dimethyl-6-azabicyclo[7.1.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2,4,6-triene**

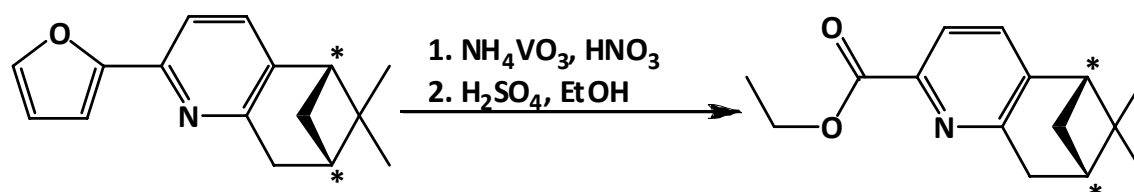
Nach Literaturangaben<sup>92</sup> wurden 12 g (45 mmol) 1-[2-(2-furyl)-2-oxoethyl]pyridiniumbromid und 34.5 g (446 mmol) sorgfältig über Kieselgel getrocknetes Ammoniumacetat in 80 ml Eisessig suspendiert und langsam 6.7 g (45 mmol) (S)-(-)-Pinocarvon zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten, anschließend auf ca. 100 ml Wasser gegeben und mit n-Hexan extrahiert (3 x 80 ml). Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen (2 X 50 ml), über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und komplett eingengt. Es resultierten 5.5 g (23 mmol, 51%) Produkt in Form eines braunen Öles.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 0.61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.22 (d,  $^2J$  = 9.2 Hz,  $\text{CH-CH}_2\text{-CH}$ ); 1.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.31 (tt,  $^3J$  = 2.9 Hz,  $^3J$  = 5.9 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$ ); 2.63 (m, 2H); 3.11 (d,  $^3J$  = 2.8 Hz, 2H,  $\text{Py-CH}_2\text{-CH}$ ); 6.43 (dd,  $^3J$  = 1.8 Hz,  $^3J$  = 3.4 Hz, 1H,  $\text{O-CH=CH}$ ), 6.90 (dd,  $^4J$  = 0.6 Hz,  $^3J$  = 3.4 Hz, 1H,  $\text{O-C=CH}$ ); 7.15 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H,  $\text{H}_{Ar}$ ); 7.32 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1H,  $\text{H}_{Ar}$ ); 7.44 (dd,  $^4J$  = 0.7 Hz,  $^3J$  = 1.7 Hz, 1H,  $\text{O-CH}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.14 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 25.87 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 31.78 ( $\text{CH-CH}_2\text{-CH}$ ); 36.52 ( $\text{Py-CH}_2\text{-CH}$ ); 39.36 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 40.01 ( $\text{Py-CH}_2$ ); 49.24 ( $\text{Py-CH}(\text{CH}_2)(\text{C}_q)$ ); 107.13 ( $\text{O-C}(\text{CH})$ ); 111.61 ( $\text{O-CH-CH}$ ); 115.30 ( $\text{N-C}_q\text{-CH}$ ); 133.31 ( $\text{N-C}_q\text{-CH-CH}$ ); 140.34 ( $\text{N-C}_q\text{-C}_q$ ); 142.51 ( $\text{O-CH}$ ); 146.64 ( $\text{N-C}_q\text{-CH}$ ); 153.85 ( $\text{N-C}_q\text{-C}_q$ ); 156.71 ( $\text{O-C}_q$ )

MS: FAB  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$

$[\text{M}+\text{H}]^+ = 240.2$

**(S,S)-10,10-dimethyl-6-azabicyclo[7.1.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2,4,6-triene-5-carbonsäureethylester**

Es sei darauf hingewiesen dass der oxidative Abbau von organischen Verbindungen mit Salpetersäure stark mit der Entwicklung von nitrosen Gasen einhergeht und immer die Gefahr einer Explosion mit sich bringt. Daher sei an dieser Stelle auf äusserste Vorsicht hingewiesen. Anhand von Literaturangaben<sup>92</sup> wurde zu einer Suspension von 27 g (113 mmol) (S,S)-5-(2-furyl)-10,10-dimethyl-4-azabicyclo[7.1.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2,4,6-triene und 1.9 g (1.6 mmol) Ammoniummetavanadat in 500 ml Wasser bei ca.  $50\text{ }^\circ\text{C}$  langsam 235 ml (Überschuss) rauchende Salpetersäure so zugetropft, dass die Temperatur  $70\text{ }^\circ\text{C}$  nicht

übersteigt. Nach Ende der exothermen Reaktion wurde bis zu Beendigung der Gasentwicklung noch 3-4 h um Rückfluss erhitzt und anschließend im Wasserstrahlvakuum komplett abdestilliert. Der braune Rückstand wurde bei 50 °C Ölbadtemperatur sorgfältig getrocknet. Anschließend wurden 220 ml Ethanol zugegeben, vorsichtig unter Rühren 80 ml konz. Schwefelsäure eingetropt und 16 h refluxiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 250 ml n-Hexan gegeben, mit wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert (ca. 500 ml) und durch Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit. Die verbleibende wässrige Phase wurde weiterhin gründlich mit n-Hexan (3 X 200 ml) extrahiert, alle organischen Fraktionen vereinigt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und komplett eingengt. Es resultierten 22 g (90 mmol, 79 %) Produkt in Form eines braunen Öles.

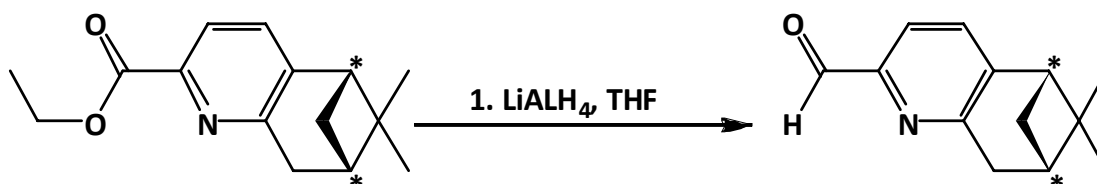
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 0.46 (s, 1H, CH<sub>3</sub>); 1.08 (d, <sup>2</sup>J = 9.6 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-CH); 1.24 (s, 1H, CH<sub>3</sub>); 1.25 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.22 (tt, <sup>3</sup>J = 2.9 Hz, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>); 2.53 (td, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, <sup>2</sup>J = 9.6 Hz, 1H, CH-CH<sub>2</sub>-CH); 2.67 (t, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 1H, Py-CH-CH<sub>2</sub>); 3.05 (d, <sup>3</sup>J = 2.8 Hz, 2H, Py-CH<sub>2</sub>-CH); 4.29 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>); 7.69 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, H<sub>Ar</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 14.04 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 20.89 (C(CH<sub>3</sub>)); 25.56 (C(CH<sub>3</sub>)); 31.16 (CH-CH<sub>2</sub>-CH); 36.31 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 38.97 (Py-CH<sub>2</sub>-CH); 39.60 (Py-CH<sub>2</sub>-CH); 46.34 (Py-CH(CH<sub>2</sub>)(C<sub>q</sub>)); 61.22 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 122.15 (N-C<sub>q</sub>=CH); 133.04 (N=C<sub>q</sub>-C<sub>q</sub>=CH); 145.15 (N=C<sub>q</sub>-C<sub>q</sub>); 145.83 (N-C<sub>q</sub>=CH); 157.19 (N=C<sub>q</sub>-C<sub>q</sub>); 165.22 (C=O)

MS: FAB C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>

[M+H]<sup>+</sup> = 246.2

***(S,S)*-10,10-Dimethyl-6-azabicyclo[7.1.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2,4,6-trien-5-carbaldehyd**



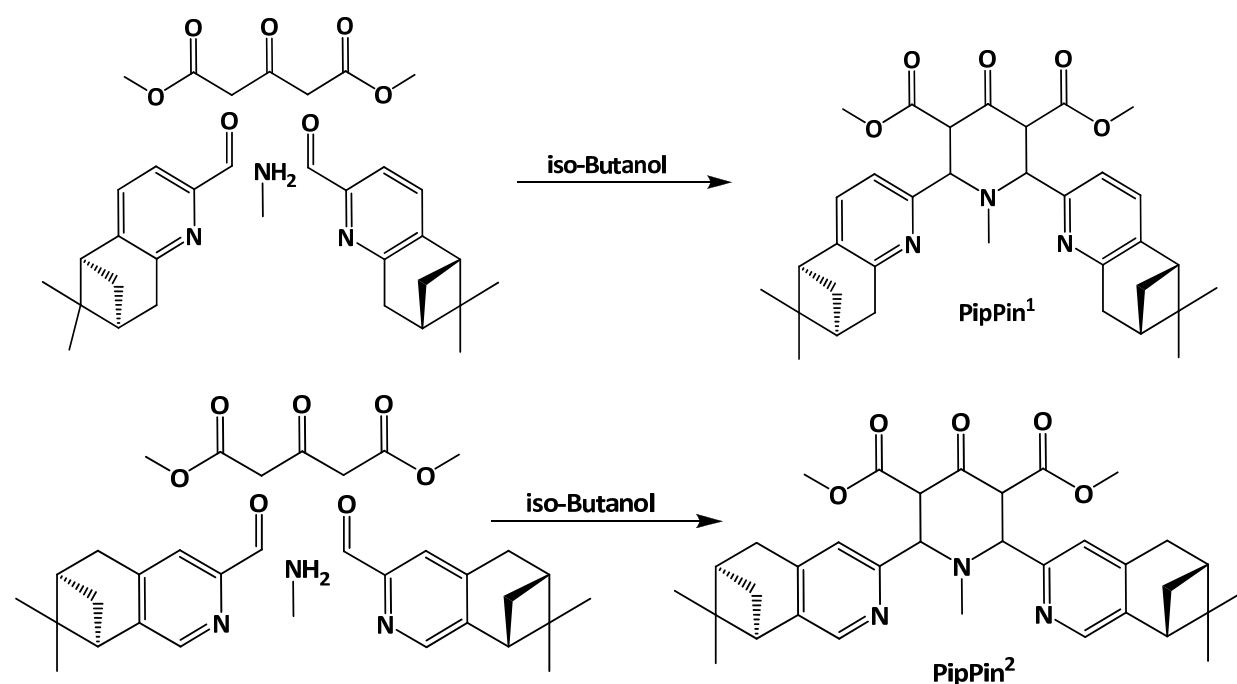
Nach Literaturangaben<sup>92</sup> wurde zu einer Lösung von 5.0 g (20 mmol) *(S,S)*-10,10-Dimethyl-6-azabicyclo[7.1.1.0<sup>2,7</sup>]undeca-2,4,6-trien-5-carbonsäureethylester in 100 ml absolutem THF bei -78 °C unter Argon langsam 11 ml LiAlH<sub>4</sub>-Lösung (22 mmol, 2 M in THF) zugetropft und nach beendeter Zugabe 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit 10 ml Eisessig gequencht, dann mit 300 ml n-Hexan aufgenommen und auf 300 ml Wasser gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase gründlich mit n-Hexan (3 X 300 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen (2 X 100 ml), über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und komplett eingengt. Es resultierten 2.1 g (13 mmol, 51 %) Produkt in Form eines orangeroten Öles.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.52 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.16 (d,  $^2J$  = 9.7 Hz, 1H,  $\text{CH-CH}_2\text{-CH}$ ); 1.30 (s, 3H); 2.30 (tt,  $^3J$  = 2.9 Hz,  $^3J$  = 6.0 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$ ); 2.61 (td,  $^3J$  = 5.8 Hz,  $^2J$  = 9.8 Hz, 1H,  $\text{CH-CH}_2\text{-CH}$ ), 2.74 (t,  $^3J$  = 5.7 Hz, 1H,  $\text{Py-CH-CH}_2$ ); 3.08 (d,  $^3J$  = 2.9 Hz, 1H,  $\text{Py-CH-CH}_2$ ); 7.26 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7.57 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 9.90 (d,  $^4J$  = 0.7 Hz, 1H,  $\text{CHO}$ ).

MS: FAB  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$

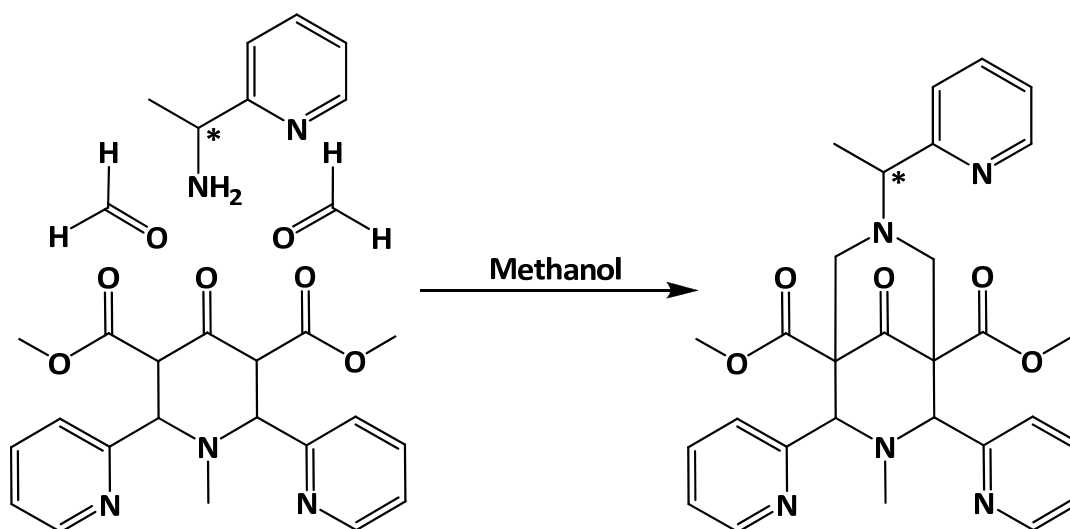
$[\text{M}+\text{H}]^+ = 202.1$

### Synthese pinenannellierte Piperidone



In Anlehnung an Literaturangaben<sup>94</sup> wurden 400 mg (2.25 mmol) Acetondicarbonsäuredimethylester in 50 ml iso-Butanol vorgelegt und bei 5 – 10 °C zuerst 1000 mg (5 mmol) der Aldehydkomponente und anschließend 180 mg (2.3 mmol, 40 %ig in Wasser) Methylaminlösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf 50 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter Vakuum 25 ml des Lösungsmittels mit Hilfe eines Wasserabscheiders langsam abdestilliert. Danach wurde abgekühlt, bei 0 °C weitere 12 h gerührt und komplett eingeeengt. Das Rohprodukt wurde in wenig Ethanol gelöst, dann auf 150 ml 1N HCl gegeben und durch Zugabe von ges.wässriger  $\text{KPF}_6$  – Lösung in 4 - 5 Fraktionen gefällt. Die Zusammensetzung jeder Fällung wurde durch NMR in  $\text{CDCl}_3$  überprüft. Es resultierte das rohe Piperidonderivat als  $\text{PF}_6$  – Addukt meist in den Fällungen 3 – 5 in ausreichender Reinheit. Die meist gelben Feststoffe wurden i.Vak. getrocknet, zur Freisetzung in DCM gelöst und mehrmals intensiv mit ges. wässriger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – Lösung waschen. Anschließend wurde die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und komplett eingeeengt. Es resultierten die jeweiligen Piperidonderivate als endo/endo, exo/endo sowohl keto/enol Gemisch. Diese Verbindungen wurden in dieser Form für weitere Synthesen verwendet (Ausbeute ca. 20 %; MS: FAB  $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 572.5$ ).

## 8.3 Synthese der Liganden

**3-Methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-7-(1-(pyridin-2-yl)ethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarbonsäuredimethylester ( $L^4$ )**

Es wurden 3.0 g (7.8 mmol) 1-Methyl-4-oxo-2,6-di-(2-pyridyl)piperidin-3,5-dicarbonsäuredimethylester in 50 ml Methanol suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.1 g (9 mmol) (S)-1-(Pyridinyl-2yl)ethylamin eingetropft, 30 min gerührt und anschließend 1.3 ml (16 mmol, 37 %ig in Wasser) Formaldehydlösung zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde i. Vak. komplett eingeeengt und aus ca. 40 ml i-PrOH bei 4 °C umkristallisiert. Es resultierten 2.1 g (3.9 mmol, 50 %) (S)-3-Methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-7-(1-(pyridin-2-yl)ethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarbonsäuredimethyl-ester in Form eines weißen Pulvers.

Struktur co\_SEW 11 (Racemat)

Sowohl die racemische als auch die (R)- und (S)-konfigurierte Verbindung wurden hergestellt.

$[\alpha]_{20}^D = -18.6$  (S) (c = 2 in  $\text{CHCl}_3$ )

$[\alpha]_{20}^D = 18.0$  (R) (c = 2 in  $\text{CHCl}_3$ )

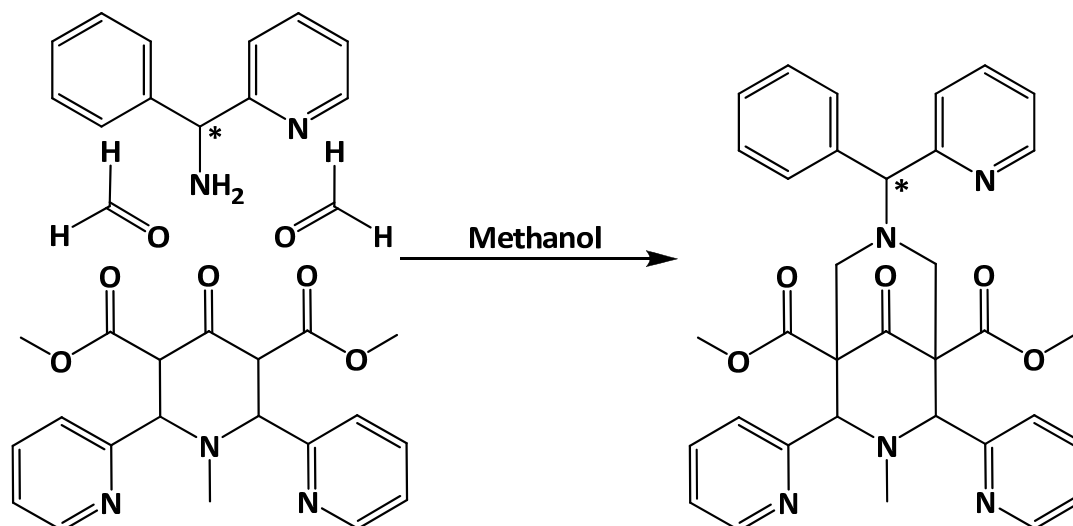
Elementaranalyse (Nr. 21340):  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_5$

berechnet: C 65.77 % H 5.90 % N 13.22 %

gefunden: C 65.89 % H 5.92 % N 13.16 %

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.35$  (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H,  $\text{CH-CH}_3$ ); 1.93 (s, 1H,  $\text{N-CH}_3$ ); 2.63 (dd,  $^4J = 5.7$  Hz,  $^2J = 11.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{eq}}-\text{CH}_{\text{ax}}$ ); 3.13 (d,  $^2J = 11.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{ax}}-\text{CH}_{\text{eq}}$ ); 3.70 (s, 3H,  $\text{O-CH}_3$ ); 3.72 (s, 3H,  $\text{O-CH}_3$ ); 4.61 (s, 2H,  $\text{N-CH}_2$ ); 7.05 – 8.05 (m, 9H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.40 (dd,  $^4J = 0.6$  Hz,  $^3J = 4.7$  Hz; 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8.51 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.28$  ( $\text{CH-CH}_3$ ); 43.63 ( $\text{N-CH}_3$ ); 52.79 ( $\text{CH-CH}_3$ ); 55.67/56.37 ( $\text{N-CH}_2-\text{C}_q$ ); 62.80/62.98 ( $\text{C}_q$ ); 65.31 ( $\text{O-CH}_3$ ); 74.10/74.23 ( $\text{N-CH-Py}$ ); 122.74, 123.29, 123.94, 124.49, 136.62, 149.53, 158.77, 159.01, 160.59 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ); 169.14 ( $-\text{COOCH}_3$ ); 204.04 ( $\text{C=O}$ ).

MS: FAB C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>[M+H]<sup>+</sup> = 530.4 (ber. 529.6)**3-Methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-7-(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (L<sup>5</sup>)**

Es wurden 1056 mg (2.7 mmol) 1-Methyl-4-oxo-2,6-di-(2-pyridyl)piperidin-3,5-dicarbonsäuredimethylester in 15 ml Methanol suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 500 mg (2.7 mmol) (S)-Phenyl(pyridin-2-yl)methylamin eingetropft, 30 min gerührt und anschließend 0.5 ml (6 mmol, 37 %ig in Wasser) Formaledehydlösung zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde i. Vak. komplett eingeeengt und zuerst aus EtOH, dann nochmals aus MeCN bei 4 °C umkristallisiert. Es resultierten 660 mg (1.1 mmol, 41 %) (S)-3-Methyl-9-oxo-2,4-di(pyridin-2-yl)-7-(phenyl(pyridin-2-yl)methyl)-3,7-diaza-bicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarbonsäuredimethylester in Form eines weißen Pulvers.

Struktur co\_SEW 5a (Racemat)

[α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = 20.7 (S) (c = 2 in CHCl<sub>3</sub>)

Die Verbindung wurde racemisch und in analoger Art und Weise (S)-konfiguriert hergestellt.

Elementaranalyse (Nr. 23004): C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>

berechnet: C 69.02 % H 5.62 % N 11.84 %

gefunden: C 68.79 % H 5.57 % N 11.70 %

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.97 (s, 1H, N-CH<sub>3</sub>); 3.22 (d, <sup>2</sup>J = 11.9 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>-CH<sub>eq</sub>); 3.35 (d, <sup>2</sup>J = 11.9 Hz, 2H, CH<sub>ax</sub>-CH<sub>eq</sub>); 3.73 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>); 3.76 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>); 4.50 (d, <sup>3</sup>J = 9.1 Hz, 2H, N-CH); 4.58 (s, 1H, Py-CH-Ph); 7.05 – 8.55 (m, 17H, H<sub>Ar</sub>).

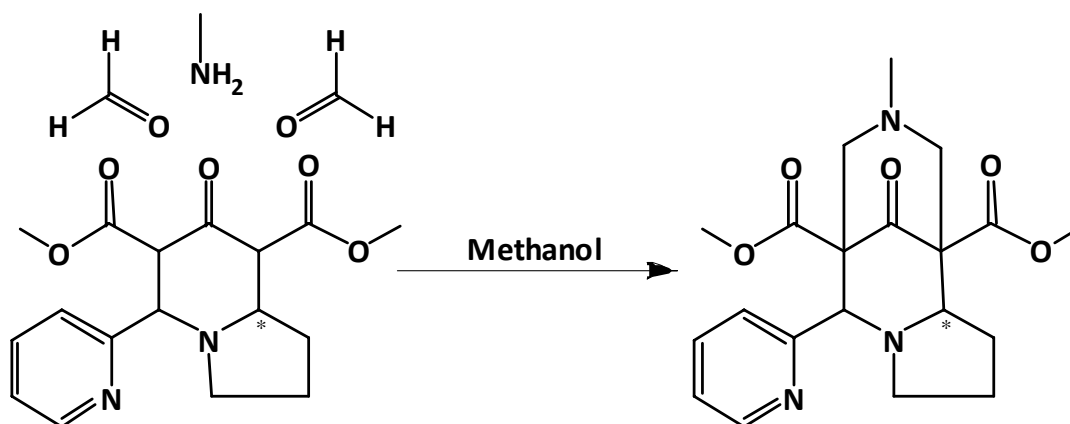
<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 41.84 (N-CH<sub>3</sub>); 52.19/52.25 (2C, O-CH<sub>3</sub>); 55.56 (2C, N-CH<sub>2</sub>); 56.39 (2C, N-CH-Py); 63.14/63.25 (2C, O-CH<sub>3</sub>); 74.31 (Py-CH-Ph); 122.06, 122.69, 122.78, 124.35, 124.83, 127.43,

128.13, 128.89, 136.07, 136.09, 136.33, 140.03, 148.78, 149.19, 149.22, 157.46, 157.49, 161.12 ( $C_{Ar}$ );  
168.89/168.91 (2C,  $C=O$ ); 202.14 ( $C=O$ )

MS: FAB  $C_{34}H_{33}N_5O_5$

$[M+H]^+ = 592.3$  (ber. 591.7)

**9-Oxo-2-(pyridin-2-yl)-7-methyl-3,7-diazatricyclo[3.3.3<sup>3,4</sup>.1]dodecan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester (rac-L<sup>6</sup>)**



Es wurden 3.0 g (9 mmol) 7-Oxo-5-(pyridinyl-2yl)octahydroindolizin-6,8-dicarbonsäuredimethylester in 30 ml Methanol suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0.84 ml (9 mmol, 40%ig in Wasser) Methylaminlösung eingetropft, 30 min gerührt und anschließend 1.8 ml (22 mmol, 37 %ig in Wasser) Formaldehydlösung zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde i. Vak. komplett eingengt und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Es resultierten 1.1 g (2.8 mmol, 31 %) Produkt in Form eines weißen Pulvers.

Elementaranalyse (Nr. 22533):  $C_{20}H_{25}N_3O_5 \cdot MeOH$

berechnet: C 60.13 % H 6.97 % N 10.02 %

gefunden: C 60.71 % H 6.54 % N 9.59 %

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.50 - 2.1$  (m, 5H,  $CH-CH_2-CH_2$ ); 3.18 (td,  $^2J = 15$  Hz,  $^3J = 8$  Hz, 2H, N- $CH_2$ ); 3.20 – 3.50 (m, 3H); 3.62 (s, 3H,  $OCH_3$ ); 3.74 (s, 3H,  $OCH_3$ ); 3.94 (d,  $^3J = 10$  Hz, 1H, Py- $CH_2$ ); 4.05 (s, 1H, Py- $CH-N$ ); 7.12 (dd,  $^3J = 6.9$  Hz,  $^4J = 5.3$  Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ); 7.29 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ); 7.56 (td,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.73$  Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ); 8.51 (d,  $^3J = 3.9$  Hz, 1H,  $H_{Ar}$ );

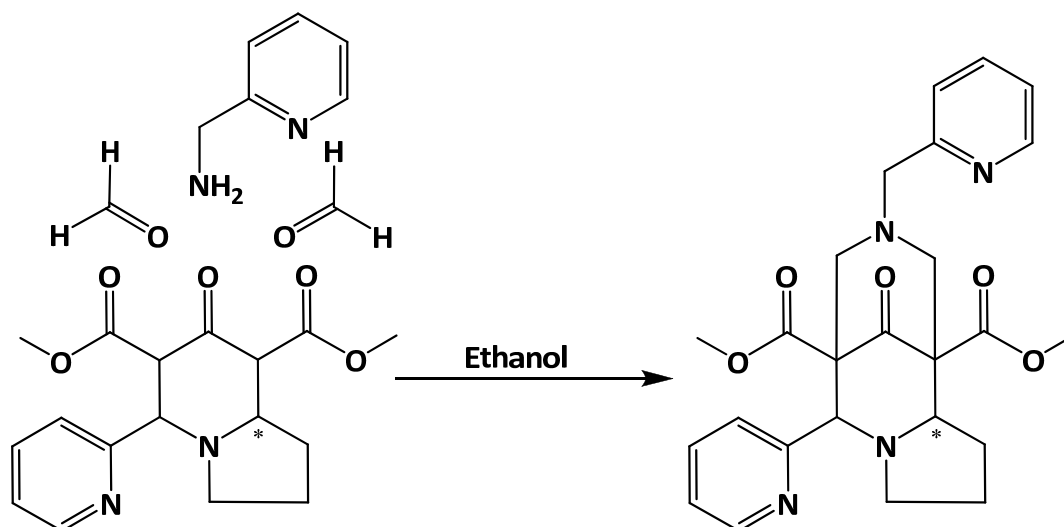
$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 21.82$  (1C, N- $CH_2-CH_2$ ); 26.31 (1C,  $CH-CH_2-CH_2$ ); 45.65 (1C, N- $CH_3$ ); 50.95 (1C, N- $CH_2-CH_2$ ); 52.75, 52.95 (2C,  $O-CH_3$ ); 58.02, 58.36 (2C, N- $CH_2-C_q$ ); 62.57, 63.21 (2C,  $C_q$ ); 69.25, 72.34 (2C, N- $CH$ ); 123.37, 125.35, 136.51, 149.66, 157.28, (5C,  $C_{Ar}$ ); 169.95, 170.46 (2C,  $-OCH_3$ ); 203.30 (1C, C=O).

MS: FAB  $C_{20}H_{25}N_3O_5$

$[M+H]^+ = 388.2$



**9-Oxo-2-(pyridin-2-yl)-7-(pyridin-2-yl-methyl)-3,7-diazatricyclo[3.3.3<sup>3,4</sup>.1]dodecan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (rac-L<sup>7</sup>)**



Es wurden 4.6 g (13.8 mmol) 7-Oxo-5-(pyridinyl-2yl)octahydroindolizin-6,8-dicarbonsäuredimethylester in 35 ml Ethanol suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 1.6 g (14.7 mmol) 2-Aminomethylpyridin eingetropft, 30 min gerührt und anschließend 2.7 ml (32.4 mmol, 37 %ig in Wasser) Formaldehydlösung zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde i. Vak. komplett eingengt, mit 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über MgSO<sub>4</sub> gründlich getrocknet. Die verbleibende Lösung wurde wieder komplett eingengt und der Rückstand aus Ethanol/Ether umkristallisiert. Es resultierten 2.8 g (6.0 mmol, 43.5 %) Produkt in Form eines weißen Pulvers.

Struktur co\_SEW 4a (Racemat)

Elementaranalyse (Nr. 22463): C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>

berechnet: C 64.64 % H 6.08 % N 12.06 %

gefunden: C 64.22 % H 6.08 % N 11.89 %

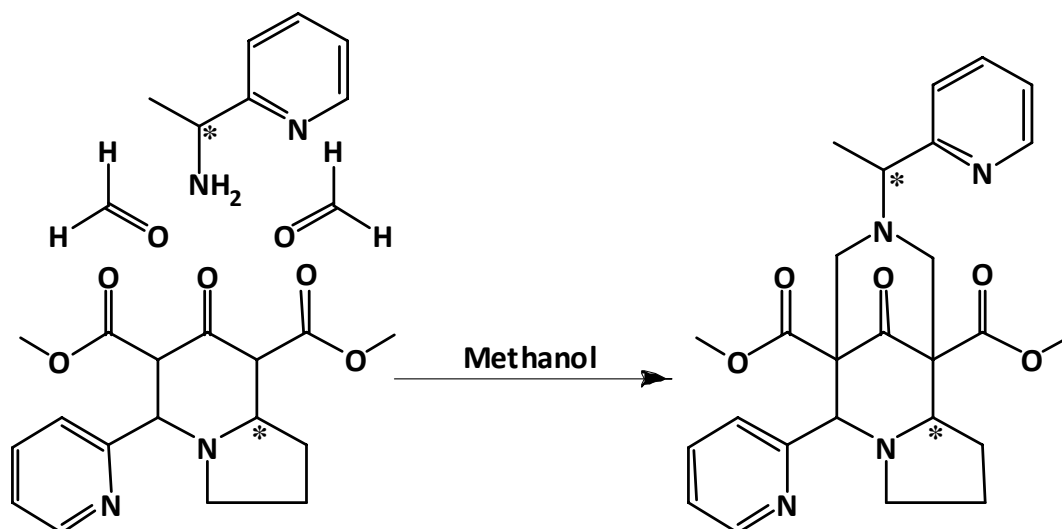
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.70 – 2.35 (m, 4H, CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 3.18 (td, <sup>2</sup>J = 15.2 Hz, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>); 3.60 – 3.85 (m, 3H); 3.88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3.97 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.04 (s, 2H, Py-CH<sub>2</sub>); 4.36 (s, 1H, Py-CH-N); 7.25 – 7.90 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>); 8.69 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, H<sub>Ar</sub>); 8.74 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, H<sub>Ar</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.37 (1C, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 25.86 (1C, CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 50.47 (1C, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 52.41, 52.24 (2C, O-CH<sub>3</sub>); 55.24, 56.00 (2C, N-CH-C<sub>q</sub>); 62.43, 63.06 (2C, C<sub>q</sub>); 62.74 (1C, N-CH<sub>2</sub>-Py); 121.90, 122.74, 122.91, 124.61, 136.03, 136.27, 148.62, 149.25, 156.70, 158.72 (10C, C<sub>Ar</sub>); 169.55, 170.00 (2C, -OCH<sub>3</sub>); 202.59 (1C, C=O).

MS: FAB C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>

[M+H]<sup>+</sup> = 465.2

**(R, rac)-9-Oxo-2-(pyridin-2-yl)-7-(1-(pyridin-2-yl)-ethyl)-3,7-diazatricyclo[3.3.3<sup>3,4</sup>.1]dodecan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (L<sup>8</sup>)**



Es wurden 2.5 g (7.5 mmol) 7-Oxo-5-(pyridinyl-2-yl)octahydroindolizin-6,8-dicarbonsäuredimethylester in 60 ml Methanol suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0.92 g (7.5 mmol) (R)-1-(Pyridinyl-2-yl)ethylamin eingetropft, 30 min gerührt und anschließend 1.8 ml (15 mmol, 37 %ig in Wasser) Formaldehydlösung zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde i. Vak. komplett eingeeengt, mit wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über MgSO<sub>4</sub> gründlich getrocknet. Die verbleibende Lösung wurde wieder komplett eingeeengt und der Rückstand aus Ethanol/Ether umkristallisiert. Es resultierten 1.8 g (3.7 mmol, 50 %) Produkt in Form eines weißen Pulvers. Der Ligand liegt als Diastereomergemisch [R,S]/[R,R] im Verhältnis 1:1 vor.

Struktur co\_SEW 17a

Elementaranalyse (Nr. 25996): C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>

berechnet: C 65.26 % H 6.32 % N 11.71 %

gefunden: C 65.28 % H 6.35 % N 11.68 %

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.47 (t, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 6H, CH-CH<sub>3</sub>); 1.55 – 2.15 (m, 10H, CH<sub>2</sub>); 2.91 (q, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H); 3.10 (m, 2H); 3.43 (t, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz, 2H); 3.59 (dd, <sup>4</sup>J = 2.7 Hz, <sup>3</sup>J = 11.0 Hz, 2H); 3.69 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 3.71 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 3.75 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 3.78 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>); 4.04 (d, <sup>3</sup>J = 11.5 Hz, 2H); 4.10 (d, <sup>3</sup>J = 11.7 Hz, 2H); 4.19 (d, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 2H); 7.15 – 7.70 (m, 12H, H<sub>Ar</sub>); 8.50 – 8.60 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>)

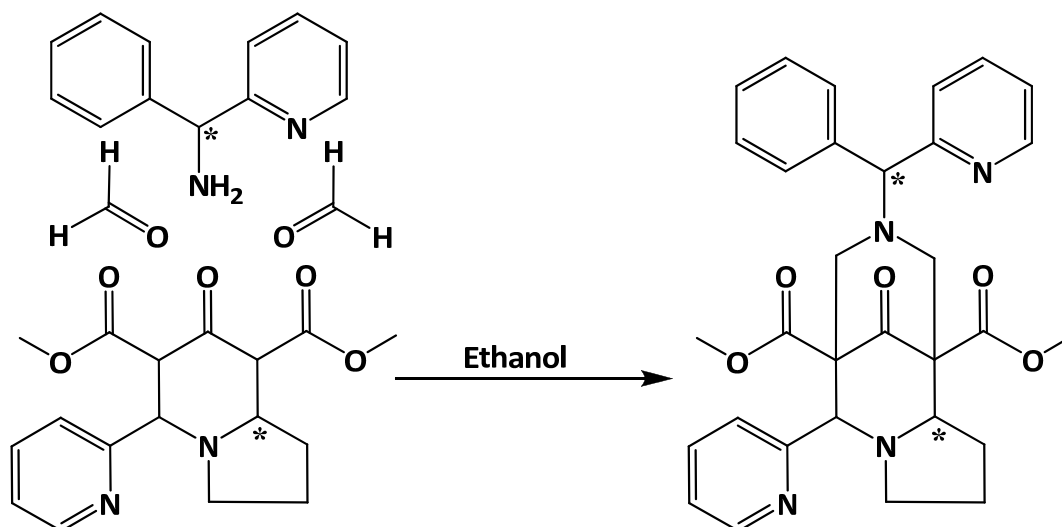
<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.42, 17.50, 21.37, 25.90, 30.90, 50.50, 50.57, 51.15, 51.79, 52.22, 52.30, 52.34, 52.45, 53.78, 54.46, 62.52, 62.68, 63.19, 64.77, 64.82, 68.63, 68.78, 72.01, 72.05, 121.90, 121.94, 122.34, 122.50, 122.93, 122.97, 124.59, 124.68, 136.04, 136.11, 136.22, 148.35, 149.32, 149.34, 156.81, 156.83, 163.47, 163.50, 169.67, 169.88, 170.20, 170.26, 202.59, 202.63, 206.92.

MS: FAB C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>

[M+H]<sup>+</sup> = 479.3

[α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = 36.3 ° (R, rac) (c = 1 in CHCl<sub>3</sub>)

**(S,rac)-9-Oxo-2-(pyridin-2-yl)-7-(phenyl(pyridin-2-yl)-methyl)-3,7-diazatricyclo[3.3.3<sup>3,4</sup>.1]-dodecan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (L<sup>9</sup>)**



Es wurden 900 mg (2.7 mmol) 7-Oxo-5-(pyridinyl-2-yl)octahydroindolizin-6,8-dicarbonsäuredimethylester in 10 ml Ethanol suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 500 mg (2.7 mmol) (S)-Phenyl(pyridin-2-yl)methylamine eingetropft, 30 min gerührt und anschließend 0.5 ml (6 mmol, 37 %ig in Wasser) Formaldehydlösung zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde i. Vak. komplett eingeeengt, mit wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über MgSO<sub>4</sub> gründlich getrocknet. Die verbleibende Lösung wurde wieder komplett eingeeengt und der Rückstand aus Ethanol/Ether umkristallisiert. Es resultierten 660 mg (1.2 mmol, 32 %) Produkt in Form eines weißen Pulvers. Der Ligand liegt als Diastereomeregemisch [S,S]/[S,R] im Verhältnis 1:1 vor.

Struktur co\_SEW 20

Elementaranalyse (Nr. 26046): C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>

berechnet: C 65.87 % H 5.97 % N 10.36 %

gefunden: C 65.32 % H 6.00 % N 10.14 %

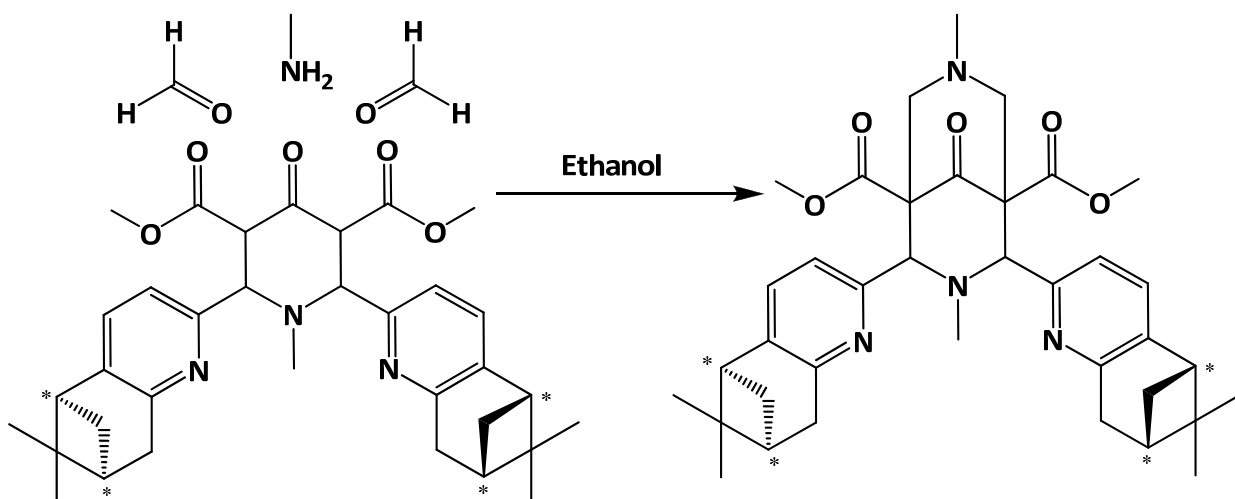
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 – 2.10 (m, 10H, CH<sub>2</sub>); 2.82 (m, 2H); 3.02 (m, 2H); 3.23 (d, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz, 1H); 3.35 (d, <sup>3</sup>J = 11.1 Hz, 1H); 3.45 – 3.60 (m, 2H); 3.63, 3.64, 3.72, 3.73 (s, 12H, -OCH<sub>3</sub>); 3.99 (d, <sup>3</sup>J = 10.8 Hz, 2H); 4.10 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H); 4.65 (s, 2H, Py-CH-N); 7.75 – 7.95 (m, 22H, H<sub>Ar</sub>); 8.30 – 8.50 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.42, 25.94, 50.34, 52.20, 52.34, 53.68, 54.19, 54.61, 62.72, 63.46, 68.97, 71.87, 122.18, 122.98, 124.75, 125.10, 127.56, 128.32, 128.45, 136.09, 136.58, 140.89, 148.69, 149.40, 156.66, 169.74, 170.27.

MS: FAB C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>

[M+H]<sup>+</sup> = 541.4

[α]<sub>20</sub><sup>D</sup> = 5.4 ° (S,rac) (c = 1 in CHCl<sub>3</sub>)

**Synthese von L<sup>11</sup>**

Es wurden 800 mg (1.4 mmol) des Piperidons *PipPin*<sup>1</sup> in 15 ml Ethanol suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 0.12 ml (1.6 mmol, 40 %ig in Wasser) Methylaminlösung eingetropfelt, 30 min gerührt und anschließend 0.34 ml (3.2 mmol, 37 %ig in Wasser) Formaldehydlösung zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde i. Vak. komplett eingengt und der Rückstand zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Es resultierten 340 mg (0.54 mmol, 39 %) Produkt in Form eines weißen Pulvers.

## Struktur co\_SEW 21

Elementaranalyse (Nr. 26208): C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>

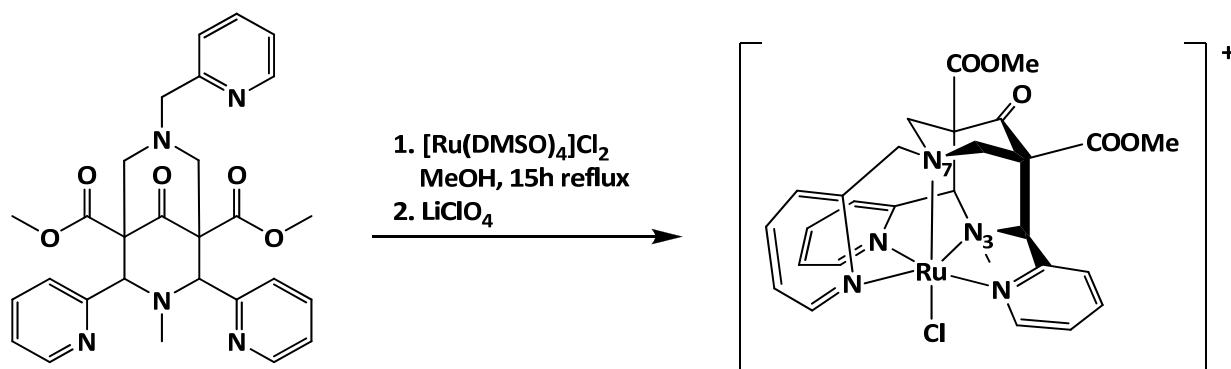
berechnet: C 70.90 % H 7.40 % N 8.94 %

gefunden: C 70.41 % H 7.35 % N 8.82 %

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.56, 0.60 (s, 2 X 3H, C<sub>q</sub>-CH<sub>3</sub>); 1.25 (dd, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, <sup>2</sup>J = 9.2 Hz, 2H, CH-CH<sub>2</sub>-CH); 1.38 (s, 6H, C<sub>q</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.11 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 2.19 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 2.30 – 3.10 (m, 12H); 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.63, 4.66 (s, je 1H, Py-CH-N); 7.26 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>); 7.72 (dd, <sup>4</sup>J = 4.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, H<sub>Ar</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.13, 21.22 (2C, C<sub>q</sub>-CH<sub>3</sub>); 26.01 (2C, C<sub>q</sub>-CH<sub>3</sub>); 31.84, 31.90, 36.43, 36.52, 39.48, 40.10, 43.45, 44.40, 46.17, 46.25 (10C, C<sub>aliph.</sub>); 52.19, 52.22 (2C, OCH<sub>3</sub>); 60.88, 60.95 (2C, N-CH<sub>2</sub>-C<sub>q</sub>); 62.37, 62.41 (2C, Py-CH-N); 73.68, 73.84 (2C, C<sub>q</sub>); 119.76, 119.91, 133.18, 133.26, 140.90, 140.97, 155.54, 155.61, 155.99, 156.04 (10C, C<sub>Ar</sub>); 168.72, 168.89 (2C, C=O); 204.31 (C=O).

MS: FAB C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>[M+H]<sup>+</sup> = 627.4

8.4 Synthese der Ru<sup>II</sup>-Verbindungen

Es wurden 515 mg (1 mmol)  $L^1$  und 490 mg (1 mmol)  $[Ru(DMSO)_4]Cl_2$  in 400 ml Methanol suspendiert und 15 h refluxiert. Anschließend wurden 500 mg (Überschuss)  $LiClO_4 \cdot xH_2O$  gelöst in wenig Ethanol hinzugefügt und komplett eingeeengt. Der resultierende dunkle Rückstand wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Es resultierten 200 mg (0.26 mmol, 26%) Produkt in Form eines orangefarbenen, kristallinen Feststoffes.

Struktur SWi1\_0m

Elementaranalyse (Nr. 24926):  $C_{28}H_{31}Cl_2N_5O_{10}Ru$

berechnet: C 43.70 % H 4.06 % N 9.10 %

gefunden: C 43.34 % H 4.16 % N 8.89 %

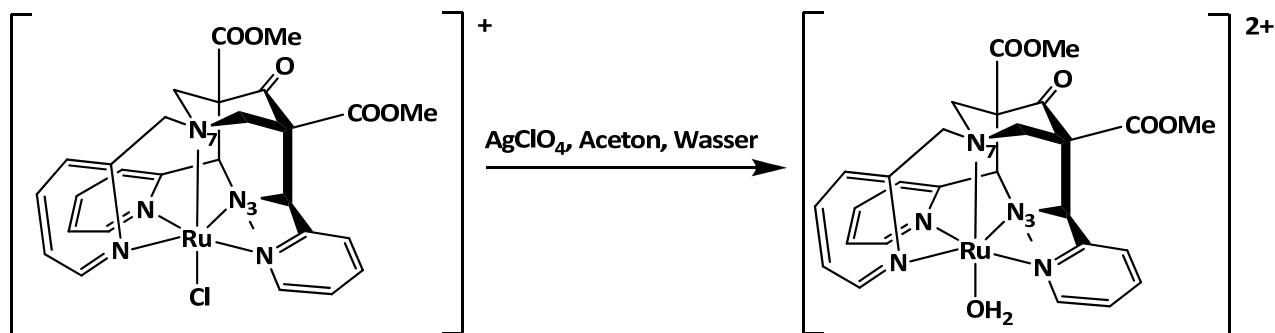
$^1H$ -NMR (400 MHz,  $D_2O$ ):  $\delta = 2.77$  (s, 3H, N- $CH_3$ ); 2.93 (d,  $^2J = 13.2$  Hz, 2H,  $CH_{ax}-CH_{eq}$ ); 3.47 (d,  $^2J = 13.2$  Hz, 2H,  $CH_{ax}-CH_{eq}$ ); 3.74 (s, 6H,  $-OCH_3$ ); 4.46 (s, 2H, N- $CH_2$ -Py); 5.32 (s, 2H, Py- $CH$ -N); 7.27 – 7.40 (m, 5H,  $H_{Ar}$ ); 7.54 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ); 7.70 – 7.84 (m, 3H,  $H_{Ar}$ ); 8.24 (d,  $^3J = 4.6$  Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ); 9.71 (d,  $^3J = 5.4$  Hz, 1H,  $H_{Ar}$ )

MS: ESI  $C_{28}H_{31}Cl_2N_5O_{10}Ru$

$[(L^1)Ru(Cl)](H_2O)-H^+ = 670.1$  (ber.: 670.09)

UV-VIS (MeOH)  $\lambda = 250$  nm ( $\epsilon = 21.866$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 394 nm (12.966 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); 443 nm (15.900 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

$E_{1/2}(CH_2Cl_2) = 693$  mV (Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> vs. SCE)



In einem Gemisch aus Aceton/Wasser 1:1 (ca. 150 ml) wurden 200 mg (0.26 mmol)  $[(L^1)Ru(Cl)]ClO_4 \cdot H_2O$  und 110 mg (0.5 mmol)  $AgClO_4$  gelöst und 24 h unter Lichtausschluss gerührt. Es wurde über Celite filtriert und die verbleibende gelbe Lösung auf ca. 50 ml eingengt (dabei darf die Temperatur 30 °C nicht übersteigen; Grünfärbung = Dimerisierung Ru-O-Ru). Zum Ausschleppen des Wassers wurde mehrmals Ethanol zugegeben und wieder abdestilliert, dabei weiterhin ausfallendes  $AgCl$  wurde wiederholt über Celite abfiltriert. Die verbleibende gelbe Lösung (ca. 10 ml) wurde zur Kristallisation bei 4 °C belassen. Es resultieren 70 mg (0.08 mmol, 32 %) Produkt in Form von gelben Kristallen.

Struktur co\_SEW 15

Elementaranalyse (Nr. 25401):  $C_{28}H_{35}Cl_2N_5O_{16}Ru$

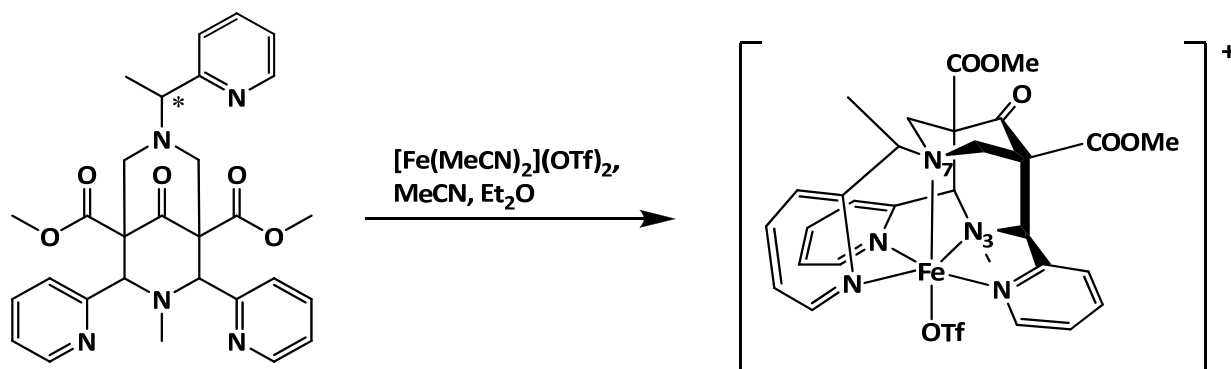
berechnet: C 38.67 % H 4.06 % N 8.05 %

gefunden: C 38.63 % H 3.90 % N 7.99 %

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.55 (s, 3H, N- $CH_3$ ); 2.88 (d,  $^2J$  = 12.6 Hz, 2H,  $CH_{ax}-CH_{eq}$ ); 3.26 (d,  $^2J$  = 12.6 Hz, 2H,  $CH_{ax}-CH_{eq}$ ); 3.65 (s, 6H,  $-OCH_3$ ); 4.33 (s, 2H, N- $CH_2$ -Py); 5.32 (s, 2H, Py- $CH$ -N); 7.23 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 3H,  $H_{Ar}$ ); 7.29 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ); 7.37 (t,  $^3J$  = 6.0 Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ); 7.48 (t,  $^3J$  = 6.0 Hz, 1H,  $H_{Ar}$ ); 7.67 – 7.76 (m, 3H); 8.17 (d,  $^3J$  = 4.2 Hz, 2H,  $H_{Ar}$ ); 8.92 (d,  $^3J$  = 4.2 Hz, 1H,  $H_{Ar}$ )

UV-VIS ( $H_2O$ ) = 247 nm (22.203 l $\cdot$ mol $^{-1}$  $\cdot$ cm $^{-1}$ ); 382 nm (12.316 l mol $^{-1}$  cm $^{-1}$ ); 421 nm (14.266 l $\cdot$ mol $^{-1}$  $\cdot$ cm $^{-1}$ )

$E_{1/2}$  (pH = 7, phosphate buffer) = 0.37 V (Ru $^{II}$ /Ru $^{III}$ ,  $K_3FeCN_6$  appeared at 0.19 V under same conditions).

8.5 Synthese der Fe<sup>II</sup>-Verbindungen[(L<sup>4</sup>)Fe(OTf)]OTf

Unter anaeroben Bedingungen wurden 1000 mg (1.9 mmol) (R)-L<sup>4</sup> und 823 mg (1.9 mmol) [Fe(MeCN)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> in 15 ml absolutem MeCN gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Lösung wurde auf ca. 5 ml eingeeengt und mit 10 ml absolutem Ether versetzt. Der ausgefallene neongelbe Feststoff wurde abgesaugt und zur Reinigung nochmals aus MeCN/Ether umkristallisiert. Es resultierten 1.2 g (1.4 mmol, 73 %) Produkt in Form eines neongelben Feststoffes. Die Verbindung wurde sowohl (S)- und (R)-konfiguriert als auch racemisch in analoger Weise dargestellt.

Struktur co\_SEW 12 (mit koordiniertem Chlorid als Gegenion, FeCl<sub>2</sub> wurde zur Kristallzucht benutzt)

Elementaranalyse (Nr. 21260): C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub>

berechnet: C 42.14 % H 3.54 % N 7.93 %

gefunden: C 42.03 % H 3.66 % N 7.93 %

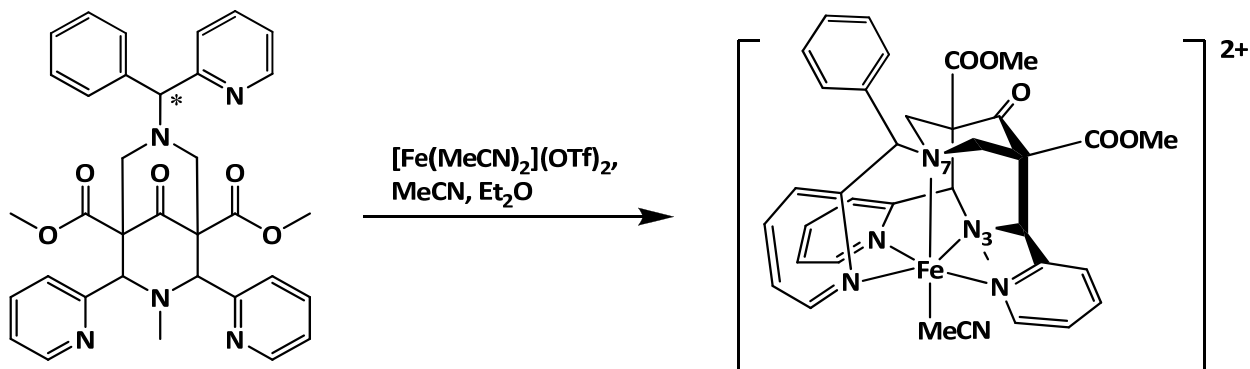
MS: FAB C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub>

[(L<sup>4</sup>)Fe(OTf)]<sup>+</sup> = 734.3 (ber.: 734.5)

E<sub>1/2</sub> (MeCN) = 753 mV (Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> vs. Fc<sup>0/+</sup>; Δ = 110 mV)

[α]<sup>632.5</sup><sub>20</sub> = 41.0 ° (S) (c = 0.5 in MeCN)

[α]<sup>632.5</sup><sub>20</sub> = -40.0 ° (R) (c = 0.5 in MeCN)

**$[(L^5)Fe(OTf)]OTf$** 

Unter anaeroben Bedingungen wurden 100 mg (0.17 mmol) (S)- $L^5$  und 74 mg (0.17 mmol)  $[Fe(MeCN)_2](OTf)_2$  in 5 ml absolutem MeCN gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Lösung wurde auf ca. 1 ml eingeeengt und mit 5 ml absolutem Ether versetzt. Der ausgefallene neongelbe Feststoff wurde abgesaugt und zur Reinigung nochmals aus MeCN/Ether umkristallisiert. Es resultierten 53 mg (0.06 mmol, 33 %) Produkt in Form eines neongelben Feststoffes. Die Verbindung wurde sowohl (S)-konfiguriert als auch racemisch in analoger Weise dargestellt.

Struktur co\_SEW 10 (mit koordiniertem Chlorid als Gegenion,  $FeCl_2$  wurde zur Kristallzüchtung benutzt)

Elementaranalyse (Nr. 26193):  $C_{36}H_{39}F_6FeN_5O_{14}S_2$

berechnet: C 43.24 % H 4.06 % N 6.95 %

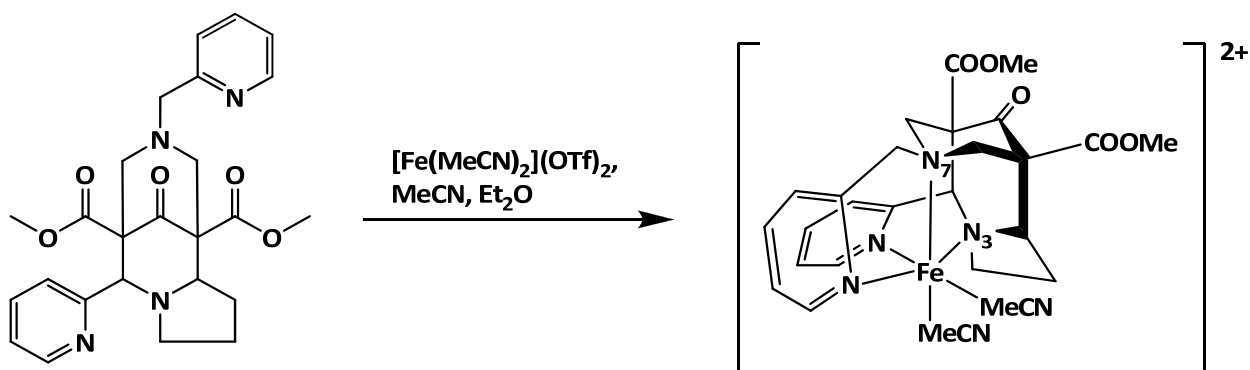
gefunden: C 43.25 % H 3.93 % N 7.01 %

MS: FAB  $C_{36}H_{33}F_6FeN_5O_{11}S_2$

$[(L^5)Fe(OTf)]^+ = 796.3$  (ber.: 796.6)

$E_{1/2}(MeCN) = 773$  mV ( $Fe^{II}/Fe^{III}$  vs.  $Fc^{0/+}$ ;  $\Delta = 110$  mV)

$[\alpha]^{632.5}_{20} = 21.8^\circ$  (S) (c = 1 in MeCN)

 **$(rac)-[(L^7)Fe(OTf)]OTf$** 

Unter anaeroben Bedingungen wurden 400 mg (0.86 mmol)  $L^7$  und 375 mg (0.86 mmol)  $[Fe(MeCN)_2](OTf)_2$  in 5 ml absolutem MeCN gelöst und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die braune



Lösung wurde auf ca. 1 ml eingengt und mit 5 ml absolutem Ether versetzt. Der ausgefallene neongelbe Feststoff wurde abgesaugt und zur Reinigung nochmals aus MeCN/Ether umkristallisiert. Es resultierten 400 mg Produkt in Form eines neongelben Feststoffes.

Struktur co\_SEW 19a (mit koordinierten Chlorid als Gegenionen, FeCl<sub>2</sub> wurde zur Kristallzucht benutzt)

Elementaranalyse (Nr. 24913): C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

berechnet: C 49.28 % H 4.96 % N 9.20 %

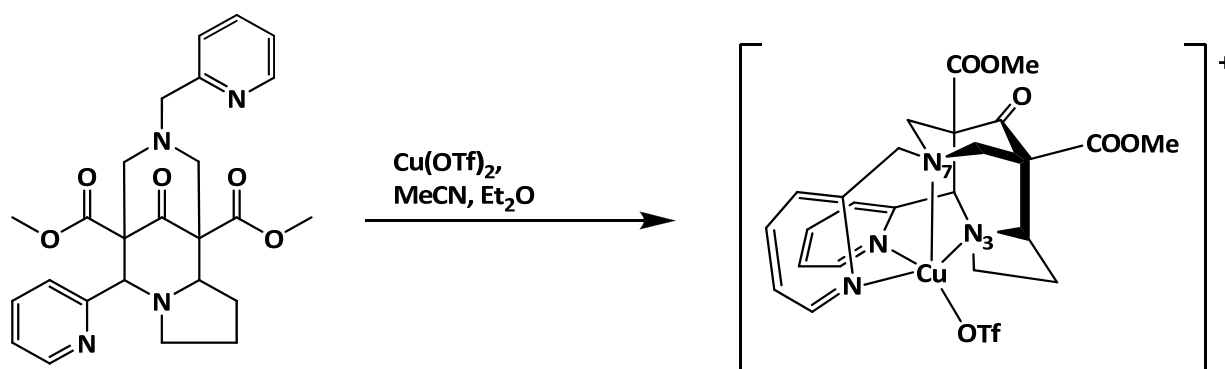
gefunden: C 49.62 % H 5.05 % N 9.03 %

MS: FAB C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub>

[(L<sup>7</sup>)Fe(OTf)]<sup>+</sup> = 669.1 (ber.: 669.4)

## 8.6 Synthese der Cu<sup>II</sup>-Verbindungen

### (rac)-[(L<sup>7</sup>)Cu(OTf)]OTf·H<sub>2</sub>O



Unter anaeroben Bedingungen wurden 400 mg (0.86 mmol) L<sup>7</sup> und 312 mg (0.86 mmol) Cu(OTf)<sub>2</sub> in 10 ml absolutem MeCN gelöst und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefblaue Lösung wurde auf ca. 5 ml eingengt und langsam 10 ml absoluter Ether indiffundiert. Der ausgefallene blaue Feststoff wurde abgesaugt und zur Reinigung nochmals aus MeCN/Ether umkristallisiert. Es resultierten 350 mg (0.4 mmol, 47 %) Produkt in Form eines blauen Feststoffes.

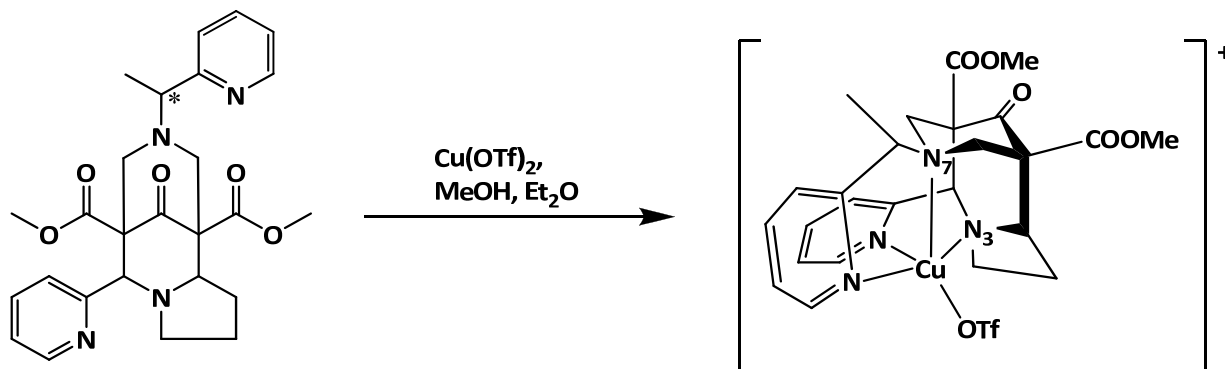
Elementaranalyse (Nr. 22532): C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>

berechnet: C 38.41 % H 3.58 % N 6.64 %

gefunden: C 38.27 % H 3.69 % N 6.72 %

MS: FAB C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>

[(L<sup>7</sup>)Cu(OTf)]<sup>+</sup> = 677.1 (ber.: 677.1)

**(R,rac)-[(L<sup>8</sup>)Cu(OTf)]OTf·H<sub>2</sub>O·MeOH**

Unter anaeroben Bedingungen wurden 200 mg (0.4 mmol) (R,rac)-L<sup>8</sup> und 137 mg (0.4 mmol) Cu(OTf)<sub>2</sub> in 5 ml absolutem MeOH gelöst und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefblaue Lösung wurde auf ca. 2 ml eingengt und langsam 5 ml absoluter Ether eindiffundiert. Die ausgefallene blaue Substanz wurde nochmals zur Reinigung aus MeOH/Ether umkristallisiert. Es resultierten 170 mg (0.19 mmol, 48 %) Produkt in Form eines grünen Feststoffes.

Elementaranalyse (Nr. 22532): C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>S<sub>2</sub>

berechnet: C 39.12 % H 4.08 % N 6.29 %

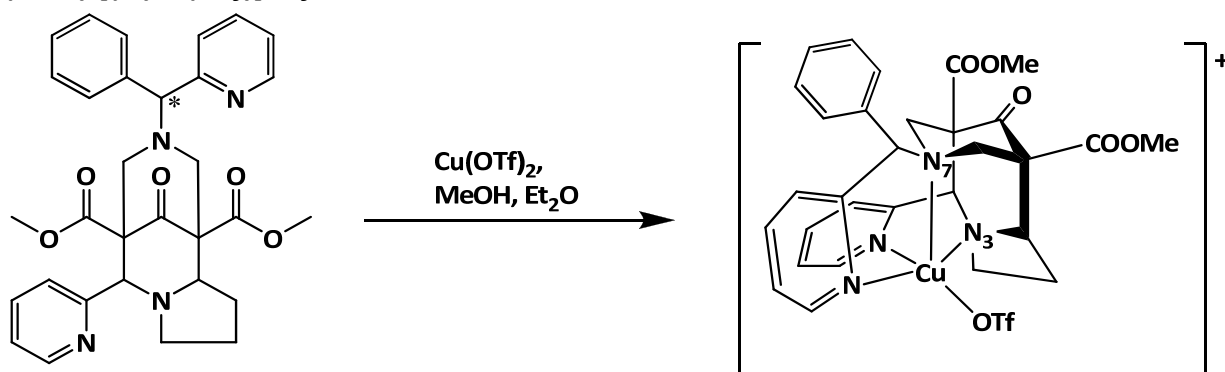
gefunden: C 39.54 % H 4.32 % N 6.36 %

MS: FAB C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>S<sub>2</sub>

[(L<sup>7</sup>)Cu(OTf)]<sup>+</sup> = 691.2 (ber.: 691.2)

[(L<sup>7</sup>)Cu(OTf)](H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> = 709.3 (ber.: 709.2)

[(L<sup>7</sup>)Cu(OTf)](MeOH)<sup>+</sup> = 723.2 (ber.: 723.2)

**(S,rac)-[(L<sup>9</sup>)Cu(OTf)]OTf·H<sub>2</sub>O·MeOH**

Unter anaeroben Bedingungen wurden 200 mg (0.37 mmol) (S,rac)-L<sup>9</sup> und 127 mg (0.37 mmol) Cu(OTf)<sub>2</sub> in 5 ml absolutem MeOH gelöst und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefblaue Lösung wurde auf ca. 2 ml eingengt und langsam 5 ml absoluter Ether eindiffundiert. Die ausgefallene blaue Substanz wurde noch mal zur Reinigung aus MeOH/Ether umkristallisiert. Es resultierten 144 mg (0.15 mmol, 40 %) Produkt in Form eines blauen Feststoffes.

Elementaranalyse (Nr. 26316):  $C_{34}H_{38}CuF_6N_4O_{13}S_2$

berechnet: C 42.88 % H 4.02 % N 5.88 %

gefunden: C 42.68 % H 4.14 % N 5.90 %

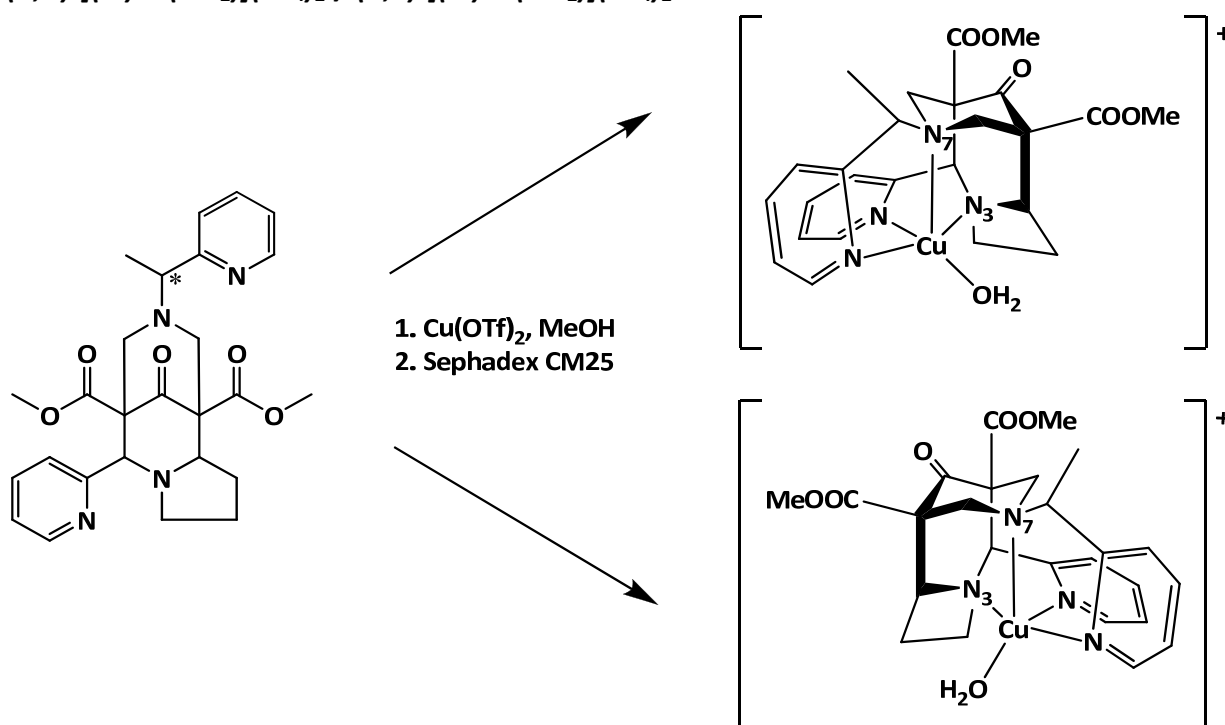
MS: FAB  $C_{29}H_{36}CuF_6N_4O_{13}S_2$

$[(L^9)Cu(OTf)]^+ = 753.2$  (ber.: 753.2)

$[(L^9)Cu(OTf)](H_2O)^+ = 771.2$  (ber.: 771.2)

$[(L^9)Cu(OTf)](MeOH)^+ = 785.3$  (ber.: 785.3)

***(R,R)*- $[(L^8)Cu(OH_2)](BF_4)_2$  / *(R,S)*- $[(L^8)Cu(OH_2)](BF_4)_2$**



Es wurden 200 mg (0.4 mmol) *(R,rac)*- $L^8$  und 137 mg (0.4 mmol)  $Cu(OTf)_2$  in 10 ml MeOH gelöst und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefblaue Lösung wurde in ca. 500 ml Wasser gegeben und auf einen Ionentauscher (Sephadex CM25, 200 eq, 80 g) langsam aufgetragen. Anschließend wurde mit einer 0.1 N (L)-Natriumtatratlösung solange eluiert, bis eine vollständige Trennung in zwei blaue Banden erfolgte. Es wurde überschüssiges (L)-Natriumttrat mit dest. Wasser von der Säule gespült (ca. 1500 ml) und beide Komplexe mit 0.1 N  $NaBF_4$  Lösung eluiert. Die wässrigen Phasen wurden eingengt und sukzessive durch Zugabe von Ethanol und darauffolgendes abkühlen/filtrieren der Gehalt an  $NaBF_4$  auf ein Minimum reduziert. Umkristallisation aus MeOH/Et<sub>2</sub>O ergab die diastereomerenreinen Komplexe *(R,S)*- $[(L^8)Cu-X](BF_4)_2$  (1. Bande) und *(R,R)*- $[(L^8)Cu-X](BF_4)_2$  (2. Bande) in Form von blauen Feststoffen.

Struktur co\_SEW 22 (mit koordinierten Chlorid als Gegenionen, 1. Bande, zur Einfachheit wurde hier nach erfolgter Trennung mit 0.1 N NaCl Lösung eluiert)

$[\alpha]_{20}^{632.5} = -53.3^\circ$  (R,S) (c = 1 in CHCl<sub>3</sub>)

$[\alpha]_{20}^{632.5} = 1.9^\circ$  (R,R) (c = 1 in CHCl<sub>3</sub>)

Elementaranalyse (Nr. 26976): C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub>CuF<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

berechnet: C 42.56 % H 4.40 % N 7.64 %

gefunden: C 42.86 % H 4.39 % N 7.62 %

### 8.7 Katalyseexperimente

Sofern nicht anders angegeben, erfolgten alle Katalyseexperimente bei 25 °C, unter strikt anaeroben Bedingungen sowie unter Verwendung von absoluten, engasten Lösungsmitteln. Die entsprechenden Markierungsexperimente wurden unter einer Atmosphäre von <sup>18</sup>O<sub>2</sub> durchgeführt.

#### ***Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Epoxidierung von Alkenen (1:100:1000)***

In einem Schlenkrohr wurden 2.1 µmol Katalysator, 210 µmol Oxidationsmittel (Iodosobenzol, Iodosobenzendiacetat), sowie 2.1 mmol Substrat (für feste Substanzen, z.B. cis- oder trans-Stilben) vorgelegt und sekuriert. Flüssige Substrate (Styrol, Cycloocten, cis- oder trans-β-Methylstyrol) wurden zusammen mit dem verwendeten Lösungsmittel als Gesamtvolumen von 3 ml zugegeben. Der Zeitpunkt der Zugabe entspricht dem Start der Reaktion. Nach Verstreichen der Reaktionszeit t wurde dem Reaktionsgemisch ein definiertes Aliquot an internem Standard zugesetzt (Naphthalin für GC, Anthron für <sup>1</sup>H-NMR) und sofort über eine Kieselgel 60 Säule filtriert (ca. 10 ml des verwendeten Lösungsmittels zum Nachspülen). Für gaschromatographische Untersuchungen wurde die erhaltene Lösung direkt verwendet, für <sup>1</sup>H-NMR-basierende Bestimmungen wurde komplett eingeeengt, i.Vak. getrocknet und in CDCl<sub>3</sub> vermessen. Zur Sicherung der Ergebnisse erfolgt immer eine Wiederholung des Experiments. Die Katalyseprodukte wurden anhand der gaschromatographischen Retentionszeit (im Vergleich mit authentischen Proben) oder durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie identifiziert.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Aziridinierung von Alkenen**

Aufgrund der Vielzahl der Katalyseexperimente kann nur eine allgemeine Vorschrift hier angegeben werden. Die Verhältnisse zwischen Nitrenquelle und Substrat bewegen sich zwischen 1:2 und 1:22, jeweils 5- bzw. 10-Mol % Katalysator. Dies wird durch die verschiedenen Eigenschaften der Substrate und deren Einfluss auf die jeweilige Aufarbeitung verursacht. In einem Schlenkrohr wurden der Katalysator, die Nitrenquelle PhINTs, sowie das Substrat (für feste Substanzen, z.B. cis- oder trans-Stilben) vorgelegt und sekuriert. Flüssige Substrate (Styrol, trans- $\beta$ -Methylstyrol, Dihydronaphthalen) wurden zusammen mit dem verwendeten Lösungsmittel als Gesamtvolumen von 3 ml zugegeben. Der Zeitpunkt der Zugabe entspricht dem Start der Reaktion. Nach Verstreichen der Reaktionszeit  $t$  wurde das Reaktionsgemisch sofort über eine Aloxsäule filtriert (ca. 10 ml des verwendeten Lösungsmittels zum Nachspülen), der für die  $^1\text{H-NMR}$ -basierenden Bestimmungen nötige interne Standard (Anthron) hinzugefügt, komplett eingengt, i.Vak. getrocknet und in  $\text{CDCl}_3$  vermessen. Zur Sicherung der Ergebnisse erfolgt immer eine Wiederholung des Experiments. Die Identifizierung der Katalyseprodukte erfolgte durch  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie.

**Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sulfoxidierung von Sulfiden**

In einem Schlenkrohr wurden 2.1  $\mu\text{mol}$  Katalysator, 210  $\mu\text{mol}$  Oxidationsmittel (Iodosobenzoldiacetat) vorgelegt und sekuriert. Das Substrate (2.1 mmol Sulfid) wurde zusammen mit dem verwendeten, sorgfältig absolutierten Lösungsmittel als Gesamtvolumen von 3 ml zugegeben. Der Zeitpunkt der Zugabe entspricht dem Start der Reaktion. Nach Verstreichen der Reaktionszeit  $t$  wurde dem Reaktionsgemisch ein definiertes Aliquot an internem Standard zugesetzt (Naphthalin für GC, Anthron für  $^1\text{H-NMR}$ ) und sofort über eine Kieselgel 60 Säule filtriert (ca. 10 ml des verwendeten Lösungsmittels zum Nachspülen). Für gaschromatographische Untersuchungen wurde die erhaltene Lösung direkt verwendet, für  $^1\text{H-NMR}$ -basierende Bestimmungen wurde komplett eingengt, i.Vak. getrocknet und in  $\text{CDCl}_3$  vermessen. Zur Sicherung der Ergebnisse erfolgt immer eine Wiederholung des Experiments. Die Katalyseprodukte wurden anhand der gaschromatographischen Retentionszeit (im Vergleich mit authentischen Proben) oder durch  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie identifiziert.

## Anhang A - Kristallographische Daten

Identification code	co_sew4a	co_SEW 11	co_SEW 5
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>41</sub> H <sub>36</sub> N <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>33</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>
Formula weight	464.51	986.81	591.65
Temperature	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	P -1	C 2/c
Unit cell dimensions	$a = 8.9918(6)$ Å $\alpha = 90.308(1)$ °	$a = 11.1585(11)$ Å $\alpha = 103.290(2)$ °	$a = 29.2866(14)$ Å $\alpha = 90$ °
	$b = 10.6249(6)$ Å $\beta = 102.040(1)$ °	$b = 12.8329(12)$ Å $\beta = 106.284(2)$ °	$b = 10.1952(5)$ Å $\beta = 105.716(1)$ °
	$c = 12.8249(6)$ Å $\gamma = 110.138(1)$ °	$c = 16.9293(16)$ Å $\gamma = 101.099(2)$ °	$c = 20.8746(10)$ Å $\gamma = 90$ °
Volume	1121.06(11) Å <sup>3</sup>	2177.3(4) Å <sup>3</sup>	5999.8(5) Å <sup>3</sup>
Z	2	2	8
Density (calculated)	1.376 Mg·m <sup>-3</sup>	1.505 Mg·m <sup>-3</sup>	1.310 Mg·m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.097 mm <sup>-1</sup>	0.122 mm <sup>-1</sup>	0.090 mm <sup>-1</sup>
$F_{000}$	492	1022	2496
Crystal size	0.30 · 0.20 · 0.20 mm <sup>3</sup>	0.35 · 0.20 · 0.05 mm <sup>3</sup>	0.31 · 0.23 · 0.16 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	1.63 to 32.13 °	1.81 to 32.19 °	2.03 to 30.51 °
Reflections collected	56175	54739	146774
Independent reflections [ $R_{int}$ ]	7364 [0.0294]	14273 [0.0390]	9164 [0.0530]
Index ranges $h, k, l$ (indep. set)	-13 ≤ $h$ ≤ 12, -15 ≤ $k$ ≤ 15, 0 ≤ $l$ ≤ 19	-16 ≤ $h$ ≤ 15, -18 ≤ $k$ ≤ 18, 0 ≤ $l$ ≤ 24	-41 ≤ $h$ ≤ 40, 0 ≤ $k$ ≤ 14, 0 ≤ $l$ ≤ 29
Completeness	(to $\theta = 32.13$ °) 93.8 %	(to $\theta = 32.19$ °) 92.9 %	(to $\theta = 30.51$ °) 100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	0.8623 and 0.7872	0.8623, 0.8166	0.7464, 0.6954
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	7364 / 0 / 386	14273 / 0 / 732	9164 / 0 / 475
Goodness-of-fit on $F^2$	1.063	1.027	1.087
Final $R$ indices [ $F_o > 4s(F_o)$ ] $R(F)$ , $wR(F^2)$	$R1 = 0.0438$ , $wR2 = 0.1181$	$R1 = 0.0506$ , $wR2 = 0.1239$	$R1 = 0.0536$ , $wR2 = 0.1469$
Final $R$ indices (all data) $R(F)$ , $wR(F^2)$	$R1 = 0.0554$ , $wR2 = 0.1262$	$R1 = 0.0758$ , $wR2 = 0.1399$	$R1 = 0.0723$ , $wR2 = 0.1576$

	co_SEW 6	co_SEW 12	co_SEW 10
Empirical formula	$C_{30.50}H_{36}B_2F_9FeN_5O_{6.50}$	$C_{31}H_{38}Cl_2FeN_6O_7$	$C_{38}H_{49}Cl_2FeN_5O_9$
Formula weight	825.11	733.42	846.57
Temperature	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P -1	P 21 21 21	P 21/n
Unit cell dimensions	$a = 11.6916(9)$ Å $\alpha = 73.6000(10)$ °	$a = 9.6726(12)$ Å $\alpha = 90$ °	$a = 13.768(2)$ Å $\alpha = 103.290(2)$ °
	$b = 11.8476(9)$ Å $\beta = 76.7330(10)$ °	$b = 14.6784(18)$ Å $\beta = 90$ °	$b = 15.390(2)$ Å $\beta = 106.284(2)$ °
	$c = 13.4884(10)$ Å $\gamma = 72.4070(10)$ °	$c = 23.256(3)$ Å $\gamma = 90$ °	$c = 19.023(3)$ Å $\gamma = 101.099(2)$ °
Volume	$1687.2(2)$ Å <sup>3</sup>	$3301.8(7)$ Å <sup>3</sup>	$3937.1(10)$ Å <sup>3</sup>
Z	2	4	4
Density (calculated)	$1.624$ Mg·m <sup>-3</sup>	$1.475$ Mg·m <sup>-3</sup>	$1.428$ Mg·m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	$0.551$ mm <sup>-1</sup>	$0.675$ mm <sup>-1</sup>	$0.580$ mm <sup>-1</sup>
$F_{000}$	846	1528	1776
Crystal size	$0.20 \cdot 0.10 \cdot 0.09$ mm <sup>3</sup>	$0.13 \cdot 0.06 \cdot 0.05$ mm <sup>3</sup>	$0.15 \cdot 0.15 \cdot 0.08$ mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	$2.15$ to $27.48$ °	$2.23$ to $30.51$ °	$2.01$ to $27.88$ °
Index ranges	$-14 \leq h \leq 15$ , $-14 \leq k \leq 15$ , $0 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13$ , $0 \leq k \leq 20$ , $0 \leq l \leq 33$	$-18 \leq h \leq 17$ , $0 \leq k \leq 20$ , $0 \leq l \leq 25$
Reflections collected	32424	80399	81221
Independent reflections	7744 [0.0000]	10071 [0.0920]	9382 [0.0833]
Completeness	(to $\theta = 27.48$ °) 99.9 %	(to $\theta = 30.51$ °) 100.0 %	(to $\theta = 27.88$ °) 100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7463, 0.6461	0.7464, 0.6933	0.7464, 0.6803
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	7744 / 94 / 503	10071 / 0 / 434	9382 / 0 / 478
Goodness-of-fit on $F^2$	1.093	1.059	1.047
Final $R$ indices [ $I > 2s(I)$ ]	$R1 = 0.0537$ , $wR2 = 0.1379$	$R1 = 0.0404$ , $wR2 = 0.0748$	$R1 = 0.0444$ , $wR2 = 0.1023$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0766$ , $wR2 = 0.1480$	$R1 = 0.0701$ , $wR2 = 0.0858$	$R1 = 0.0928$ , $wR2 = 0.1220$
Absolute structure parameter		-0.006(12)	0.006(12)

Identification code	co_sew16	co_sew15	co_sew17a
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>29</sub> AgClN <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>17</sub> Ru	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
Formula weight	722.88	887.60	478.54
Temperature	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 21/c	P 21/n	P 21
Unit cell dimensions	$a = 13.946(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$	$a = 10.2464(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$	$a = 13.7796(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.532(2)$ Å $\beta = 105.617(4)^\circ$	$b = 30.092(3)$ Å $\beta = 93.188(2)^\circ$	$b = 11.1522(8)$ Å $\beta = 110.486(1)^\circ$
	$c = 22.425(6)$ Å $\gamma = 90^\circ$	$c = 10.8804(12)$ Å $\gamma = 90^\circ$	$c = 16.8019(13)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2870.9(12) Å <sup>3</sup>	3349.6(6) Å <sup>3</sup>	2418.7(3) Å <sup>3</sup>
Z	4	4	4
Density (calculated)	1.672 Mg·m <sup>-3</sup>	1.760 Mg·m <sup>-3</sup>	1.314 Mg·m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.859 mm <sup>-1</sup>	0.715 mm <sup>-1</sup>	0.092 mm <sup>-1</sup>
$F_{000}$	1472	1816	1016
Crystal size	0.14 · 0.09 · 0.04 mm <sup>3</sup>	0.19 · 0.17 · 0.12 mm <sup>3</sup>	0.20 · 0.20 · 0.10 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	2.08 to 30.51 °	1.35 to 32.27 °	2.24 to 30.51 °
Reflections collected	69576	82450	58985
Independent reflections [ $R_{int}$ ]	8749 [0.0769]	11205 [0.0579]	7714 [0.0537]
Observed reflections [ $I > 2s(I)$ ]	6098	8392	6007
Index ranges $h, k, l$ (indep. set)	-19 ... 19, 0 ... 13, 0 ... 32	-14 ... 14, 0 ... 45, 0 ... 15	-19 ... 18, 0 ... 15, 0 ... 23
Completeness	(to $\theta = 30.51^\circ$ ) 99.9 %	(to $\theta = 32.27^\circ$ ) 94.2 %	(to $\theta = 30.51^\circ$ ) 99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	0.7461, 0.6583	0.7464, 0.6955	0.8623, 0.8224
Structure solution	Direct (SHELXS-97 (Sheldrick, 1997))	heavy (DIRDIF (Beurskens et al., 1999-2008))	direct (SHELXS-97 (Sheldrick, 1997))
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))
Data / restraints / parameters	8749 / 0 / 400	11205 / 141 / 574	7714 / 1 / 769
Goodness-of-fit on $F^2$	1.108	1.154	1.101
Final $R$ indices [ $F_o > 4s(F_o)$ ] $R(F)$ , $wR(F^2)$	0.0381, 0.0771	0.0444, 0.0976	0.0441, 0.1023
Final $R$ indices (all data) $R(F)$ , $wR(F^2)$	0.0802, 0.0991	0.0710, 0.1098	0.0745, 0.1277
Absolute structure parameter			0.6(10)



Identification code	co_sew19a	co_sew20	co_sew21
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> CL <sub>4</sub> FeN <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
Formula weight	676.19	540.61	626.78
Temperature	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P 21/c	P -1	P 1
Unit cell dimensions	$a = 18.616(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$	$a = 9.459(4)$ Å $\alpha = 67.078(15)^\circ$	$a = 11.715(6)$ Å $\alpha = 104.146(14)^\circ$
	$b = 8.3580(17)$ Å $\beta = 95.453(4)^\circ$	$b = 12.157(5)$ Å $\beta = 80.694(14)^\circ$	$b = 12.543(6)$ Å $\beta = 113.895(16)^\circ$
	$c = 18.215(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$	$c = 12.819(6)$ Å $\gamma = 78.807(10)^\circ$	$c = 12.996(6)$ Å $\gamma = 92.142(17)^\circ$
Volume	2821.2(10) Å <sup>3</sup>	1325.8(10) Å <sup>3</sup>	1672.9(14) Å <sup>3</sup>
Z	4	2	2
Density (calculated)	1.592 Mg·m <sup>-3</sup>	1.354 Mg·m <sup>-3</sup>	1.244 Mg·m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.959 mm <sup>-1</sup>	0.093 mm <sup>-1</sup>	0.083 mm <sup>-1</sup>
$F_{000}$	1392	572	672
Crystal size	0.10 · 0.10 · 0.06 mm <sup>3</sup>	0.15 · 0.15 · 0.10 mm <sup>3</sup>	0.14 · 0.10 · 0.09 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	2.20 to 30.51 °	1.84 to 29.13 °	1.79 to 26.37 °
Reflections collected	68819	28991	31096
Independent reflections [ $R_{int}$ ]	8603 [0.0743]	7106 [0.0582]	6839 [0.0704]
Observed reflections [ $I > 2s(I)$ ]	5868	4761	5153
Index ranges $h, k, l$ (indep. set)	-26 ... 26, 0 ... 11, -26 ... 0	-12 ... 12, -14 ... 16, 0 ... 17	-14 ... 13, -15 ... 15, 0 ... 16
Completeness	(to $\theta = 30.51^\circ$ ) 100.0 %	(to $\theta = 29.13^\circ$ ) 99.8 %	(to $\theta = 26.37^\circ$ ) 100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	0.7464, 0.6808	0.8623, 0.8209	0.8623, 0.8061
Structure solution	Heavy (DIRDIF (Beurskens et al., 1999-2008))	dual (SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009))	dual (SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009))
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))
Data / restraints / parameters	8603 / 0 / 363	7106 / 1 / 436	6839 / 3 / 845
Goodness-of-fit on $F^2$	1.129	1.098	1.044
Final $R$ indices [ $F_o > 4s(F_o)$ ] $R(F)$ , $wR(F^2)$	0.0410, 0.0851	0.0631, 0.1206	0.0441, 0.0918
Final $R$ indices (all data) $R(F)$ , $wR(F^2)$	0.0886, 0.1137	0.1046, 0.1371	0.0741, 0.1041
Absolute structure parameter			-0.3(11)

Identification code	co_sew21	co_sew9
Empirical formula	C <sub>37</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Formula weight	626.78	332.35
Temperature	100(2) K	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P 1	P 21/c
Unit cell dimensions	$a = 11.715(6)$ Å $\alpha = 104.146(14)$ °	$a = 10.1362(18)$ Å $\alpha = 90$ °
	$b = 12.543(6)$ Å $\beta = 113.895(16)$ °	$b = 8.5031(16)$ Å $\beta = 96.859(3)$ °
	$c = 12.996(6)$ Å $\gamma = 92.142(17)$ °	$c = 19.395(4)$ Å $\gamma = 90$ °
Volume	1672.9(14) Å <sup>3</sup>	1659.6(5) Å <sup>3</sup>
Z	2	4
Density (calculated)	1.244 Mg·m <sup>-3</sup>	1.330 Mg·m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.083 mm <sup>-1</sup>	0.099 mm <sup>-1</sup>
$F_{000}$	672	704
Crystal size	0.14 · 0.10 · 0.09 mm <sup>3</sup>	0.17 · 0.13 · 0.13 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	1.79 to 26.37 °	2.02 to 25.02 °
Reflections collected	31096	27983
Independent reflections	6839 [0.0704]	2929 [0.0809]
$[R_{int}]$		
Observed reflections [ $I > 2s(I)$ ]	5153	1894
Index ranges $h, k, l$ (indep. set)	-14 ... 13, -15 ... 15, 0 ... 16	-12 ... 11, 0 ... 10, 0 ... 23
Completeness	(to $\theta = 26.37$ °) 100.0 %	(to $\theta = 25.02$ °) 100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	0.8623, 0.8061	0.8623, 0.8259
Structure solution	dual (SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009))	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))	Full-matrix least-squares on $F^2$ (SHELXL-97 (Sheldrick, 1997))
Data / restraints / parameters	6839 / 3 / 845	2929 / 0 / 263
Goodness-of-fit on $F^2$	1.044	1.089
Final $R$ indices [ $F_o > 4s(F_o)$ ] $R(F)$ , $wR(F^2)$	0.0441, 0.0918	0.0465, 0.0898
Final $R$ indices (all data) $R(F)$ , $wR(F^2)$	0.0741, 0.1041	0.0974, 0.1197
Absolute structure parameter	-0.3(11)	

Identification code	swi1_0m
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub> Ru
Formula weight	769.55
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.4623(3) Å α = 99.742(2)°
	b = 12.5488(5) Å β = 93.481(2)°
	c = 14.5616(5) Å γ = 92.838(2)°
Volume	1518.40(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.683 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.759 mm <sup>-1</sup>
F(000)	784
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.06 mm <sup>3</sup>
θ range for data collection	2.72 to 37.75°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 11, - 21 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	33392
Independent reflections	14031 [R(int) = 0.0451]
Completeness to θ = 37.75°	86.2 %
Absorption correction	SADABS (Bruker- Nonius)
Max. and min. transmission	0.9559 and 0.9280
Refinement method	Full-matrix least- squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	14031 / 0 / 436
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.052
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0493, wR2 = 0.1179
R indices (all data)	R1 = 0.0762, wR2 = 0.1371
Largest diff. peak and hole	2.710 and -1.293 e.Å <sup>-3</sup>



## Anhang B - Verwendete Abkürzungen

Et <sub>2</sub> O	Diethylether
THF	Tetrahydrofuran
MeCN	Acetonitril
TON	turn over number
TOF	turn over frequency
OTf	Trifluormethansulfonsäureanion
MS	Massenspektroskopie
ee	Enantiomerenüberschuss
PhIO	Iodosobenzen
rac	racemisch
MeOH	Methanol
EtOH	Ethanol
RT	Raumtemperatur
ber.	berechnet
gef.	gefunden
IR	Infrarotspektroskopie
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
FAB	fast atom bombardment
ESI	Elektrospray-Ionisierung
EI	Elektronenstoß-Ionisierung
CT	charge transfer
CD	Circulardichroismus
HR	high resolution
MHz	Megahertz
TFA	Trifluoressigsäure
Me	Methyl
Ph	Phenyl



## Anhang C Referenzelektroden

	Potential @ 25°C		ref
	vs. NHE	vs. SCE	
Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M)	0.68	0.44	133
	0.682	0.441	134
Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ges.)	0.64	0.40	133
	0.658 @ 22°C	0.414 @ 22°C	135
	0.65	0.41	134
Ag/AgNO <sub>3</sub> (0.01M) in MeCN	-na-	0.3 vs. aq SCE	134
Ag/AgCl, KCl (0.1M)	0.2881	0.047	134
Ag/AgCl, KCl (3M)	0.210	-0.032	136
Ag/AgCl, KCl (3.5M)	0.205	-0.039	135
Ag/AgCl, KCl (ges.)	0.197	-0.045	133
	0.199	-0.045	135
	0.1988	-0.042	135
Ag/AgCl, NaCl (3M)	0.209	-0.035	135
Ag/AgCl, NaCl (ges.)	0.197	-0.047	134
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl (0.1M)	0.3337	0.0925	133, 134
	0.336	0.092	135
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl (1M) NCE (Normal Calomel)	0.2801	0.0389	133, 134
	0.283	0.039	135
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl (3.5M)	0.250	0.006	135
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl (ges.) SCE	0.2412	0	133, 134
	0.244	0	135
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , NaCl (ges.) SSCE	0.2360	-0.0052	133





Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Prüfungsordnung:

a) Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

b) Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. diese Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, 3. September 2009

(Sebastian Wiesner)



## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Peter Comba danke ich für die interessante Themenstellung, Anregungen und Diskussionen, die gewährten Freiräume bei der Bearbeitung der Projekte sowie seine unendliche Geduld bei der Fertigstellung der Publikationsmanuskripte.

Vielen Dank auch an alle, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. Antoni Llobet und seiner Arbeitsgruppe in Tarragona, Spanien für die freundliche Aufnahme und die gewährte Unterstützung während meines Aufenthaltes am ICIQ,

allen Mitarbeitern der chemischen Institute, besonders Prof. Wadepohl für die Bearbeitung der vielen Kristallstrukturen,

meinen Forschungspraktikanten Sam Hoffmann, Bastian Münster und Dominik Dollé für ihren Einsatz,

Dr. Marion Kerscher für die mentale Unterstützung sowie die Ausdauer beim Korrekturlesen des Dissertationsmanuskriptes,

Marlies von Schoenebeck-Schilli und Karin Stelzer für die Hilfe bei allen Verwaltungsangelegenheiten,

Dr. Bodo Martin für die Hilfe bei allen Netzwerk- und Computerproblemen,

dem gesamten AK Comba und AK Linti für die schöne Zeit im Gebäude INF 503.

Besonderer Dank gebührt meiner Familie für die immer gewährte Unterstützung und Liebe, ohne welche ich die Bewältigung der Aufgaben in meinem Leben wohl öfter am Rande der Verzweiflung stehen würde.

## Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> C. Mannich, P. Mohs; *Ber.* **1930**, 63B, 608.
- <sup>2</sup> Marrière, E.; Rouden, J.; Tadino, V.; Lasne, M. C.; *Org. Lett.* **2000**, 2, 1121.
- <sup>3</sup> Clemo, G. R.; Raper, R.; *J. Chem. Soc.* **1933**, 644.
- <sup>4</sup> G. Dietz, W. Fiedler, G. Faust; *Chem. Ber.* **1969**, 102, 4147.
- <sup>5</sup> H. Stetter, J. Schafer, K. Dieminger; *Chem. Ber.* **1958**, 91, 598.
- <sup>6</sup> R. A. Appleton, C. Egan, J. M. Evans, S. H. Graham, J. R. Dixon; *J. Chem. Soc., Sect. C* **1968**, 1110.
- <sup>7</sup> P. C. Ruenitz, C. M. Mokler; *J. Med. Chem.* **1977**, 20, 1668.
- <sup>8</sup> U. Holzgrabe, E. Erciyas; *Arch. Pharm.* **1992**, 325, 657.
- <sup>9</sup> A. Gogoll, H. Grennberg, A. Axen; *Organometallics* **1997**, 16, 1167.
- <sup>10</sup> Hoppe, D.; Hinze, F.; Tebben, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1422.
- <sup>11</sup> Comba, P.; Kerscher, M.; *Coord. Chem. Rev.* **2009**, (253), 564.
- <sup>12</sup> Comba, P.; Kuwata, S.; Linti, G.; Tarnai, M.; Wadepohl, H.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5, 657.
- <sup>13</sup> Comba, P.; Kanellakopoulos, B.; Katsichtis, C.; Lienke, A.; Pritzkow, H.; Rominger, F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorganic Chemistry* **1998**, 23, 3997.
- <sup>14</sup> Börzel, H.; Comba, P.; Hagen, K. S.; Lampeka, Y. D.; Lienke, A.; Linti, G.; Merz, M.; Pritzkow, H.; Tsymbal, L. V.; *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 337, 407.
- <sup>15</sup> Born, K.; Comba, P.; Ferrari, R.; Lawrance, G. A.; Wadepohl, H.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46(2), 458.
- <sup>16</sup> Comba, P.; Kerscher, M.; Lawrance, G.A.; Martin, B.; Wadepohl, H.; Wunderlich, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4740.
- <sup>17</sup> Comba, P.; Kuwata, S.; Linti, G.; Pritzkow, H.; Tarnai, M.; Wadepohl, H. *Chem. Comm.* **2006**, 19, 2074.
- <sup>18</sup> Boerzel, H.; Comba, P.; Hagen, K. S.; Kerscher, M.; Pritzkow, H.; Schatz, M.; Schindler, S.; Walter, O.; *Inorg. Chem.* **2002**, 41(21), 5440.
- <sup>19</sup> Juran, S.; Walther, M.; Stephan, H.; Bergmann, R.; Steinbach, J.; Kraus, W.; Emmerling, F.; Comba, P. *Biocon. Chem.* **2009**, 20(2), 347.
- <sup>20</sup> Born, K.; Comba, P.; Daubinet, A.; Fuchs, A.; Wadepohl, H.; *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, 12(1), 36.
- <sup>21</sup> Boerzel, H.; Comba, P.; Hagen, K. S.; Kerscher, M.; Pritzkow, H.; Schatz, M.; Schindler, S.; Walter, O. *Inorg. Chem.* **2002**, 41(21), 5440.
- <sup>22</sup> Comba, P.; Lang, C.; Lopez de Laorden, C.; Muruganatham, A.; Rajaraman, G.; Wadepohl, H.; Zajackowski, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14(17), 5313.
- <sup>23</sup> P.; Haaf, C.; Lienke, A.; Muraganatham, A.; Wadepohl, H.; *Chem. Eur. J.* submitted.
- <sup>24</sup> Comba, P.; Maurer, M.; Vadivelu, P. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112(50), 13028.
- <sup>25</sup> Bautz, J.; Comba, P.; Lopez de Laorden, C.; Menzel, M.; Rajaraman, G. *Angew. Chemie, Inter. Ed.* **2007**, 46(42), 8067.
- <sup>26</sup> Ray, K.; Wang, D.; Collins, M. J.; Kerscher, M.; Gómez, L.; Comba, P.; Costas, M.; Que, Jr. *Chem. Eur. J.* **2009**, submitted
- <sup>27</sup> Comba, P.; Wunderlich, S.; *Angew. Chem.* submitted
- <sup>28</sup> Golub, G.; Cohen, D.; Meyerstein, D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 397.
- <sup>29</sup> (a) Sessler, J.L.; Seidel, D.; Vivian, A.E., Lynch, V.; Scott, B.L.; Keogh, D.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 591.  
(b) Shamov, G.A.; Schreckenbach, G. *Inorg. Chem.* 2008, (47), 805.
- <sup>30</sup> Helmchen G.; Pfaltz, A. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 336.
- <sup>31</sup> Comba, P.; Hambley, T.W., Okon, N.; Lauer, G. *MOMEC 97, a molecular modeling package for inorganic compounds*, Heidelberg, **1997**.
- <sup>32</sup> (a) García, J.I.; Jiménez-Osés, G.; Martínez-Merino, V.; Mayoral, J.A.; Pires, E.; Villalba, I.; *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4064.  
(b) Fu, A.; List, B.; Thiel, W.; *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 320.
- <sup>33</sup> (a) Rausa, A.; Hayes, J.M.; Light, M.E.; Kilburn, J.D. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3545.  
(b) Lipkowitz, K. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14255.  
(c) Lipkowitz, K.; Kozlowski, M. *Synlett* **2003**, 1547.  
(d) Kozlowski, M.; Panda, M. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2061.
- <sup>34</sup> (a) Zabrodsky, H.; Avnir, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 462.  
(b) Alvarez, S.; Alemany, P.; Avnir, D. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 313.
- <sup>35</sup> Lipkowitz, K.B.; Schefzick, S.; Avnir, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6710.
- <sup>36</sup> Bolm, M.; Beller, M.; Jorgensen, K.A. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431.
- <sup>37</sup> Tse, M.K.; Döbler, C.; Bhor, S.; Klawonn, M.; Mägerlein, W.; Hugl, H.; Beller, M. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5367.
- <sup>38</sup> (a) B. C. Lane and K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2933.

- (b) J. W. De Boer, J. Brinksma, W. R. Browne, A. Meetsma, P. L. Alster, R. Hage and B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7990.
- (c) R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racheria, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. B. Warnaar, L. van der Wolf and B. Krijnen, *Nature*, **1994**, *369*, 637.
- <sup>39</sup> (a) W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 465.
- (b) M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen and L. Que Jr., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939.
- (c) M. S. Chen and M. C. White, *Science* **2007**, *318*, 713.
- <sup>40</sup> Comba, P.; Kerschner, M.; Schiek, W. *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *55*, 613.
- <sup>41</sup> Benet-Buchholz, J.; Comba, P.; Llobet, A.; Roeser, S.; Vadivelu, P.; Wadepohl, H.; Wiesner, S. *Dalton Trans.* **2009**, 5910.
- <sup>42</sup> Benet-Buchholz, J.; Comba, P.; Llobet, A.; Roeser, S.; Vadivelu, P.; Wiesner, S.; *Inorg. Chem.*, submitted
- <sup>43</sup> (a) M. R. Bukowski, P. Comba, C. Limberg, M. Merz, L. Que Jr. and T. Wistuba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1283.
- (b) M. R. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. Lopez de Laorden, R. Mas-Balleste, M. Merz and L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3446.
- (c) J. Bautz, M. Bukowski, M. Kerschner, A. Stubna, P. Comba, A. Lienke, E. Münck and L. Que Jr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5681.
- (d) J. Bautz, P. Comba, C. Lopez de Laorden, M. Menzel and G. Rajaraman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8067.
- <sup>44</sup> P. Comba, S. Kuwata, G. Linti, M. Tarnai and H. Wadepohl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 657.
- <sup>45</sup> (a) H. Börzel, P. Comba, C. Katsichtis, W. Kiefer, A. Lienke, V. Nagel and H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1716.
- (b) H. Börzel, P. Comba and H. Pritzkow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 97.
- (c) H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Kerschner, H. Pritzkow, M. Schatz, S. Schindler and O. Walter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5440.
- (d) K. Born, P. Comba, A. Daubinet, A. Fuchs and H. Wadepohl, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2007, **12**, 36.
- <sup>46</sup> (a) P. Comba and A. Lienke, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5206.
- (b) P. Comba, M. Kerschner, M. Merz, V. Müller, H. Pritzkow, R. Remenyi, W. Schiek and Y. Xiong, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 5750.
- (c) P. Comba and W. Schiek, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 21.
- (d) C. Bleiholder, H. Börzel, P. Comba, R. Ferrari, A. Heydt, M. Kerschner, S. Kuwata, G. Laurenczy, G. A. Lawrance, A. Lienke, B. Martin, M. Merz, B. Nuber and H. Pritzkow, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8145.
- (e) A. Anastasi, P. Comba, J. McGrady, A. Lienke and H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6420.
- <sup>47</sup> (a) Canary, J.W.; Allen, C.S.; Castagnetto, J.M.; Chiu, Y.H.; Toscano, P.J.; Wang, Y. *Inorg. Chem.* 1998, *37*, 6255.
- (b) Canary, J.W.; Allen, C.S.; Castagnetto, J.M.; Wang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, *117*, 8484.
- <sup>48</sup> K. Ray, D. Wang, M. J. Collins, M. Kerschner, L. Gomez, P. Comba, M. Costas and L. Que Jr., *Chem. Eur. J.*, submitted, **2009**.
- <sup>49</sup> H. Brunner, M. Niemetz, *Monatshefte für Chemie* **2002**, *133*, 115.
- <sup>50</sup> Alvaro, G.; Martelli, G.; Savoia; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, *1*, 775.
- <sup>51</sup> Orpen, G.A.; Brammer, L.; Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- <sup>52</sup> (a) Lubben, M.; Meetsma, A.; Wilkinson, E.C.; Feringa, B.; Que, J.L. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1610.
- (b) Roelfes, G.; Lubben, M.; Chen, K.; Ho, R.Y.N.; Meetsma, A.; Genseberger, S.; Hermant, R.M.; Hage, R.; Mandal, S.K.; Young, V.G.; Zang, Y.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Que, J.L. *Inorg. Chem.* **1999**, 1929.
- (c) Kim, C.; Chen, K.; Kim, J.; Que, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5964.
- (d) Simaan, A.J.; Döpner, S.; Banse, F.; Bourcier, S.; Bouchoux, G.; Boussac, A.; Hildebrandt, P.; Girerd, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1627.
- (e) Simaan, A.J.; Banse, F.; Mialane, P.; Boussac, A.; Un, S.; Kargar-Grisel, T.; Bouchoux, G.; Girerd, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 993.
- <sup>53</sup> Legros, J.; Bolm, C. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1086.
- <sup>54</sup> Comba, P.; Rajaraman, G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 78.
- <sup>55</sup> Costas, M.; Tipton, A.K.; Kui, C.; Jo, D.-H.; Que, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6722.
- <sup>56</sup> Gelalcha, G.F.; Bitterlich, B.; Anilkumar, G.; Tse, M.K.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7293.
- <sup>57</sup> O'Neill, D.; Helquist, P. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1659.
- <sup>58</sup> Chelucci, G.; Gladiali, S.; Marchetti, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, *25*, 1761
- <sup>59</sup> Chelucci, G.; Gladiali, S.; Sanna, M. G.; Brunner, H. *Tetrahedron: Asymmetry* 2000, *11*, 3419.
- <sup>60</sup> Chelucci, G.; Saba, A. *Synth. Comm.* 2001, *31*, 3161.
- <sup>61</sup> Breuning, M.; Steiner, M.; *Synthesis* 2008, *18*, 2841.
- <sup>62</sup> Danieli, B.; Lesma, G.; Passarella, D.; Piacenti, P.; Sacchetti, A.; Silvani, A.; Viridis, A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7155.

- <sup>63</sup> Chelucci, G.; Saba, A.; Soccolini, F.; Vignola, D. *J. Mol. Catal. A* 2001, in press.
- <sup>64</sup> Gianni, M.; von Zelewsky, A. *Synthesis* 1996, 702.
- <sup>65</sup> Uenishi, J.; Nishiwaki, K. Hata, S.; Nakamura, K. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 43, 7973.
- <sup>66</sup> Gladiali, S.; Chelucci, G.; Soccolini, F.; Delogu, G. *Appl. Organomet. Chem.* **1988**, 2, 227.
- <sup>67</sup> Chelucci, G.; Cabras, M. A.; Saba, A. *J. Mol. Catal. A* **1995**, 95, L7.
- <sup>68</sup> Noyori, R.; Takaya, H. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345.
- <sup>69</sup> Ito, K.; Tabuchi, S.; Katsuki, T. *Synlett* **1992**, 575.
- <sup>70</sup> Noyori, R. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 187.
- <sup>71</sup> Lesma, G.; Cattenati, C.; Pilati, T.; Sacchetti, A.; Silvani, A.; *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, 18, 659.
- <sup>72</sup> Christoffersen, C.; Struve, C. *Heterocycles* **2003**, 60 (8), 1907.
- <sup>73</sup> (a) Lewis, E.A.; Tolman, W.B. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1047.  
(b) Mirica, L.M.; Ottenwaelder, X.; Stack, T.D.P. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1013.
- <sup>74</sup> Lever, A., Solomon, E. *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, 1999, John Wiley & Sons, Oxford
- <sup>75</sup> Kitajima, N., Moro-oka, Y.; *Chem. Rev.* **1994**, 94, 737.
- <sup>76</sup> (a) Lebel, H.; Marcoux, J.F.; Molinaro, Ca.; Charette, A.B. *Chem. Rev.* **2003**, 103(4), 977.  
(b) Sweeney, J.B. *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis* **2006**, 117.
- <sup>77</sup> (a) M. K. M. Kasai, *Synlett* **1992**, 778.  
(b) R. S. Coleman, J.-S. Kong, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3538.
- <sup>78</sup> (a) Ben-Efraim, D.A. *Chemtracts: Organic Chemistry* **1993**, 6(5), 320.  
(b) Gillespie, K.M.; Sanders, C.J.; O'Shaughnessy, P.; Westmoreland, I.; Thickitt, C.P.; Scott, P. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3450.
- <sup>79</sup> Wang, X.; Ding, K. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4568.
- <sup>80</sup> Y. Yamada, T. Yamamoto, M. Okawara, *Chem. Lett.*, **1975**, 361.
- <sup>81</sup> Brandt, P.; Södergren, M.J.; Andersson, P.G.; Norrby, P.-O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8013.
- <sup>82</sup> R. Barbucci, M. J. M. Campell, *Inorg. Chimica Acta* **1975**, 15, L15.
- <sup>83</sup> Hanson, G.R.; Gates, K.E.; Noble, C.J.; Griffin, M.; Mitchell, A.; Benson, S. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 903.
- <sup>84</sup> A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- <sup>85</sup> Comba, P.; Merz, M.; Wadepohl, H.; unveröffentlichte Ergebnisse
- <sup>86</sup> Comba, P.; Hauser, A.; Kerscher, M.; Pritzkow, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4536.
- <sup>87</sup> Bentz, A.; Comba, P.; Deeth, R. J.; Kerscher, M.; Seibold, B.; Wadepohl, H. *Inorg. Chem.* **2008**, 47(20), 9518.
- <sup>88</sup> Born, K.; Comba, P.; Kerscher, M.; Linti, G.; Pritzkow, H.; Rohwer, H. *Dalton Trans.* **2009**, (2), 362.
- <sup>89</sup> Chelucci, G.; Thummel, R. P.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3129.
- <sup>90</sup> Chelucci, G. *Tetrahedron: Asymm.* **1995**, 6, 811.
- <sup>91</sup> Krönkhe, F. *Synthesis* 1976, 1.
- <sup>92</sup> Sauers, A. L.; Douglas, M. H.; Bernhard, S.; *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8910.
- <sup>93</sup> Mihelich, E. D.; Eickhof, D. J.; *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4135.
- <sup>94</sup> Dücker, B.; Wessling, M.; Jeckel, N.; *PCT WO 2006/133869 A1*
- <sup>95</sup> (a) Kurz, D.M. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 585.  
(b) Murray, K.S. *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 12, 1.  
(c) Gómez, L.; Garcia-Bosch, I.; Company, A.; Benet-Buchholz, J.; Polo, A.; Sala, X.; Ribas, X.; Costas, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5720.  
(d) Sastri, C.V.; Oh, K.; Lee, Y.J.; Seo, M.S.; Shin, W.; Nam, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3992.
- <sup>96</sup> (a) Hammarstrom, L.; Sun, L.C.; Ackermack, B.; Styring, S.; *Catal. Today* **2000**, 58, 57.  
(b) Islam, A.; Sugihara, H.; Arakawa, H.; *J. Photochem. And Photobiol. A-Chemistry* **2003**, 158, 131.
- <sup>97</sup> (a) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* 1996, 96, 759.  
(b) Decola, L.; Belser, P. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 301.
- <sup>98</sup> Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S. *Chem. Rev.* 1998, 98, 2599.
- <sup>99</sup> (a) Cheng, W. C.; Yu, W. Y.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 57.  
(b) Rodriguez, M.; Romero, I.; Llobet, A.; *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4150.  
(c) Lebeau, E. L.; Meyer, T. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2174.  
(d) Gerli, A.; Reedijk, J.; Lakin, M.T.; Spek, A.L. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1836.
- <sup>100</sup> Che, C. ; Yam, V. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, 39, 233.
- <sup>101</sup> Llobet, A. *Inorg. Chim. Act.* **1994**, 221, (1-2), 125.
- <sup>102</sup> (a) E. Masllorenz, M. Rodriguez, I. Romero, A. Roglans, T. Parella, J. Benet-Buchholz, M. Poyatos, A. Llobet *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5306.  
(b) P. Comba, C. Lopez de Laorden, H. Pritzkow *Helv. Chim. Acta.* **2005**, 88, 647.  
(c) A. Anastasi, P. Comba, J. McGrady, A. Lienke, H. Rohwer *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6420.

- (d) P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu *J. Phys. Chem. (A)*. **2008**, 112, 13028.
- (e) K. Ray, M. J. Collins, M. Kerscher, L. Gomez, P. Comba, A. Company, M. Costas, L. Que Jr *Chem. Eur. J.*, submitted. **2009**.
- <sup>103</sup> (a) B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3947.
- (b) P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu *J. Phys. Chem. (A)*. **2008**, 112, 13028.
- (c) S. N. Dhuri, M. S. Seo, Y.-M. Lee, H. Hirao, Y. Wang, W. Nam, S. Shaik *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3356.
- (d) J. Bautz, P. Comba, C. Lopez de Laorden, M. Menzel, G. Rajaraman *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8067.
- (e) P. Comba, G. Rajaraman *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 78.
- (f) S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 193.
- <sup>104</sup> (a) M. R. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. Lopez de Laorden, R. Mas-Balleste, M. Merz, L. Que Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3446.
- (b) A. Anastasi, P. Comba, J. McGrady, A. Lienke, H. Rohwer *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6420.
- <sup>105</sup> C. Sens, R. M., I. Romero, A. Llobet, T. Parella, P. B. Sullivan, J. Benet-Buchholz, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2040.
- <sup>106</sup> (a) N. S. Panina, M. Calligaris, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 334, 165.
- (b) M. Stener, M. Calligaris, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, 497, 91.
- <sup>107</sup> E. Dulière, M. Devillers, J. Marchand-Bryanert *Organomet.* **2003**, 22, 804.
- <sup>108</sup> C. Sens, M. Rodriguez, I. Romero, T. Parella, J. Benet-Buchholz, A. Llobet *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8385.
- <sup>109</sup> (a) P. Comba, M. Kerscher, M. Merz, V. Müller, H. Pritzkow, R. Remenyi, W. Schiek, Y. Xiong *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5750.
- (b) P. Comba, M. Kerscher, W. Schiek *Prog. Inorg. Chem.* **2008**, 55, 613.
- (c) K. Born, P. Comba, R. Ferrari, S. Kuwata, G. A. Lawrance, H. Wadepl *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 458.
- <sup>110</sup> (a) E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kensley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou *Chem. Rev.* **2000**, 100, 235.
- (b) M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que Jr. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 939.
- (c) B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3947.
- (d) M. M. Abu-Omar, A. Loaiza, N. Hontzeas *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2227.
- (e) C. Limberg *Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5932.
- <sup>111</sup> (a) K. J. Takeuchi, M. S. Thompson, D. W. Pipes, T. J. Meyer *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1845.
- (b) M. E. Marmion, K. J. Takeuchi *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1472.
- (c) R. C. McHatton, F. C. Anson *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3935.
- (d) W.-H. Chiu, S.-M. Peng, C.-M. Che *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3369.
- (e) B. A. Moyer, T. J. Meyer *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 436.
- (f) A. A. Diamantis, W. R. Murphy, T. J. Meyer *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3230.
- (g) M. E. Marmion, K. J. Takeuchi *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 510.
- <sup>112</sup> Sens, C.; Rodriguez, M.; Romero, I.; Llobet, A. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8385.
- <sup>113</sup> (a) J. T. Groves, M. K. Stern *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8628.
- (b) W.-H. Fung, W.-Y. Yu, C.-M. Che *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7715.
- <sup>114</sup> M. R. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. Lopez de Laorden, R. Mas-Balleste, M. Merz, L. Que Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3446.
- <sup>115</sup> W.-H. Fung, W.-Y. Yu, C.-M. Che *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7715.
- <sup>116</sup> D. E. van Sickle, F. R. Mayo, R. M. Arluck *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4824.
- <sup>117</sup> (a) A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 2155.
- (b) A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 9713.
- (c) A. D. Becke *J. Chem. Phys. B.* **1993**, 98, 5648.
- <sup>118</sup> (a) J. P. Hay, W. R. Wadt *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 99.
- (b) R. A. Friesner, R. B. Murphy, M. D. Beachy, M. N. Ringlanda, W. T. Pollard, B. D. Dunietz, Y. X. Cao *J. Phys. Chem. A.* **1999**, 103, 1913.
- <sup>119</sup> Root, M.J.; Deutsch, E. *Inorg.Chem.* **1985**, 24, 1464.
- <sup>120</sup> Polishin, V.; Popescu, D.-L.; Fischer, A.; Chanda, A.; Horner, D. C.; Beach, E. S.; Henry, J.; Qian, Y.-L.; Horwitz, C. P.; Lente, G.; Fabian, I.; Muenck, E.; Bominaar, E. L.; Ryabov, A. D.; Collins, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, (13), 4497.
- <sup>121</sup> SAINT, Bruker AXS, **2007**
- <sup>122</sup> R. H. Blessing *Acta Cryst.* **1995**, A51, 33.
- <sup>123</sup> G. M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS, **2004-2008**
- <sup>124</sup> P. T. Beurskens, *Vol.* (Ed. G. M. Sheldrick, Krüger, C., Goddard, R.), Clarendon Press, Oxford, UK, 1985, pp.216.
- <sup>125</sup> P. T. Beurskens, G. Bersukens, R. De Gelder, J. M. M. Smith, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, DIRDIF-2008, Nijmegen, The Netherlands, **2008**

- 
- <sup>126</sup> G. M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Göttingen, **1997**
- <sup>127</sup> G.M. Sheldrick *Acta Cryst.* **2008**, A64.
- <sup>128</sup> BASi DIGISIM, © **2008-2009** Bioanalytical Systems, Inc.
- <sup>129</sup> M. S. Newman, N. Gill, *Org. Synth.* **1973**, 5, 658.
- <sup>130</sup> W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**
- <sup>131</sup> K. W. Merz, R. Haller; *Pharm. Acta Helv.* **1963**, 38, 442.
- <sup>132</sup> CHIRALDEX HANDBOOK, 6<sup>th</sup> Edition, **2002**, 19.
- <sup>133</sup> Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, **2000**, John Wiley & Sons, NY
- <sup>134</sup> Meites, L.; *Handbook of Analytical Chemistry*, **1963**, McGraw Hill, NY.
- <sup>135</sup> Sawyer, D.T.; Sobkowiak, A.J.; Roberts, J.Jr. *Electrochemistry for Chemists, Second Edition*, **1995**, John Wiley & Sons, NY.
- <sup>136</sup> Friis, E.P.; Anderson, J.E.T.; Madsen, L.L.; Bonander, N.; Per Moller, Ulstrup, J. *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 1114.